

На правах рукописи

Канакин Сергей Васильевич

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ МЕЗОЗОЙСКИХ  
КАРБОНАТИТОВ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Улан-Удэ  
2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Геологическом институте Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:**

кандидат геолого-минералогических наук **Рипп Герман Самуилович**

**Научный консультант:**

кандидат геолого-минералогических наук **Карманов Николай Семенович**

**Официальные оппоненты:**

**Левицкий Валерий Иванович**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии гранитного магматизма и метаморфизма, Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск)

**Мохов Андрей Владимирович**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией кристаллохимии минералов, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (г. Москва)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (г.Иркутск)

Защита диссертации состоится 12 декабря 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д003.059.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 664033, а/я 304 г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А.

Факс: 8 (3952) 427050

e-mail: korol@igc.irk.ru

<http://www.igc.irk.ru>

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат геолого-минералогических наук



Королева Г.П.

## **Введение**

### Актуальность

Вследствие яркой специфики минерального и химического состава, а также редкоземельной металлогенической специализации карбонатиты, несмотря на незначительную распространенность в земной коре относительно других типов магматических пород, давно привлекают внимание исследователей. В этом плане мезозойские карбонатиты Западного Забайкалья не составляют исключения; они характеризуются присутствием широкого спектра минералов, в том числе редкоземельных (монацит, алланит, бастнезит, паризит, синхизит). Определение их состава возможно методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при использовании спектрометров с волновой дисперсией (ВДС), но представляет довольно непростую задачу.

Сложность характеристических рентгеновских спектров редкоземельных элементов делает проблематичным корректный учет фона, который в данном случае состоит из тормозной и характеристической компоненты. Если первая составляющая, обусловленная торможением электронов в веществе исследуемого образца, присутствует в измеряемой интенсивности всегда, наличие второй определяется появлением эффекта интерференции (взаимного наложения) линий. Вследствие этого интенсивность, измеренная на длине волны аналитической линии одного элемента, содержит интенсивность, пропорциональную его концентрации, а также дополнительную интенсивность, обусловленную наличием в образце других химических элементов, имеющих характеристические линии (и/или отражения высоких порядков) в непосредственной близости от измеряемой линии. В минералах лантаноидов, возможно большое число ситуаций такого рода. Это приводит к завышению концентрации элементов, на аналитические линии которых имеются наложения и неверному анализу других элементов вследствие некорректного учета матричных эффектов.

Кроме того, в случае сложных спектров трудно, а подчас невозможно, измерить тормозной рентгеновский фон рядом с аналитической линией. Очевидно, что в таких условиях оптимальным выходом может быть расчет интенсивности тормозной составляющей фона на основании химического состава исследуемого объекта относительно образца сравнения, не содержащего анализируемый элемент.

### Цель и задачи исследований.

Целью работы являлось создание аналитической основы корректного определения состава редкоземельных минералов методом РСМА ВДС. Основные задачи включали:

1. Создание оптимальных алгоритмов учета наложений и вычисления фона.
2. Разработку компьютерной программы для проведения анализа и расчета, включающую в себя вышеперечисленные алгоритмы.
3. Выявление особенностей состава редкоземельных минералов в мезозойских карбонатах Западного Забайкалья с использованием разработанной программы.

Фактический материал: Основные наработки по теме диссертации были получены за период 1990-2013 гг., во время которого автор анализировал широкий спектр минералов на микроанализаторе MAP-3 и электронном сканирующем микроскопе LEO-1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350. В ходе исследований были технически модернизированы используемые приборы и разработаны программы обработки аналитических данных. Материалы для изучения редкоземельных минералов из карбонатов Западного Забайкалья предоставлены научным руководителем к.г.-м.н. Г.С. Риппом, а также сотрудниками лаборатории петрологии ГИН СО РАН к.г.-м.н. А.Г. Дорошкевич и к.г.-м.н. М.В.Бурцевой.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Предложен алгоритм расчета фона, а именно, тормозной и характеристической его составляющих, учитывающий поправки на матричные эффекты. Предложено оптимальное выражение расчета тормозного спектра и усовершенствован алгоритм расчета наложений линий, корректно учитывающие наложения второго и более порядков отражения спектральных линий.
2. Разработано программное обеспечение электронно-зондового микроанализа, в котором реализованы все необходимые режимы, позволяющие рассчитывать полный спектральный фон, в том числе и при анализе образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы.
3. Выявлены особенности состава редкоземельных минералов из мезозойских карбонатов Западного Забайкалья (монацит, алланит, бастнезит, паризит, синхизит).

Практическая значимость работы

Комплекс программного обеспечения электронно-зондового микроанализа, разработанный для микроанализатора MAP-3 Красногорского механического завода применяется с 2001 года в Геологическом институте СО РАН (г. Улан-Удэ). В 2004 г. он был адаптирован к микроанализатору Superprobe-733 фирмы Jeol Incorporated (Япония), установленному в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск), а в 2011 к микроанализатору Cameca-SX50 в ОАО

«Иргиредмет» (г. Иркутск). За прошедшее время на этих приборах выполнен большой объем аналитических работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы из 92 литературных источников. Композиционно она состоит из двух частей. Первая часть (главы 1 и 2) посвящена методическим вопросам анализа минералов методом РСМА, где главными рассматриваемыми проблемами являются корректный расчет фона при анализе и разработка оптимального программного обеспечения. Во второй части работы (главы 3, 4) рассмотрены особенности состава редкоземельных минералов позднемезозойских карбонатитов Западного Забайкалья.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 6 в рецензируемых научных журналах. Результаты исследований апробированы на российских конференциях, в том числе: Российское совещание «Локальные методы исследования вещества», Суздаль, 1993; III Всероссийская и VI Сибирская конференции по рентгеноспектральному анализу, Иркутск, 1998; IV Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, Иркутск, 2002; Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX-XXI веков. Всероссийской научная конференция РФФИ, СО РАН, Иркутск, 2002; V Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, Иркутск, 2006; I Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, Краснодар, 2008; Геология Западного Забайкалья. Всероссийская конференция, Улан-Удэ, 2011.

Благодарности. Автор выражает свою искреннюю признательность научному руководителю Г.С. Риппу за представленные материалы по карбонатитам Западного Забайкалья и постоянные консультации и научному консультанту Н.С. Карманову за многолетнее сотрудничество. Автор глубоко признателен Е.В. Склярову (Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск) за весьма полезное обсуждение материалов и текста работы. Автор благодарен Ю.Г. Лаврентьеву (Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск) за предоставленные алгоритмы вычисления поправок на матричные эффекты, а также за полезные замечания, высказанные при обсуждении работы. Автор благодарен сотрудникам Геологического института СО РАН А.Г. Дорошкевич и М.В. Бурцевой за предоставленные материалы и обсуждение.

На защиту выносятся следующие положения:

**Первое защищаемое положение:** Предложен алгоритм расчета рентгеновского фона (тормозной и характеристической его составляющих), корректно учитывающий поправки на матричные

эффекты, особенно при анализе минералов, в составе которых присутствуют близкие по свойствам элементы (РЗЭ).

**Второе защищаемое положение:** Разработано программное обеспечение электронно-зондового микроанализа, позволяющее корректно рассчитывать полный спектральный фон, в том числе и при анализе образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы.

**Третье защищаемое положение:** Редкоземельные минералы в позднемезозойских карбонатитах Западного Забайкалья представлены алланидами, редкоземельными фторкарбонатами и монацитом. Наиболее вариабельны по составу минералы гидротермальной стадии формирования карбонатитов (паризит, синхизит, алланит) с последовательным изменением соотношений индикаторных РЗЭ от ранних к поздним минералам.

## **Глава 1. Алгоритм расчета фона при наличии наложений характеристических рентгеновских линий**

### Алгоритм учета характеристической составляющей фона

Степень влияния эффекта перекрывания характеристических рентгеновских линий на результат электронно-зондового микроанализа обусловлено тремя независимыми факторами, определяющими как наличие перекрывающихся линий, так и величину наложений. Первый фактор – это, естественно, химический состав исследуемого объекта. Второй – условия возбуждения рентгеновского спектра. Практически это только энергия электронов зонда, т.к. зависимость от тока зонда нивелируется относительностью технологии анализа. Согласно формуле Бете (Рид, 1979) при разной энергии электронов относительные интенсивности характеристических линий элементов, присутствующих в исследуемом объекте, будут отличаться, следовательно, степень их интерференции будет разная. Этот эффект носит фундаментальный физический характер и не зависит от прибора, который используется для анализа. Третий фактор - условия регистрации спектральных линий, а именно, параметры усилителя-дискриминатора импульсов и спектральное разрешение спектрометров. Использование энергетической дискриминации сигнала позволяет существенно снизить уровень влияния на аналитический сигнал высоких порядков отражения от кристаллов-анализаторов, но не позволяет избавиться от этого влияния полностью. Более всего на анализ в случае присутствия наложений влияет разрешение спектрометров. Для ВДС оно определяется индивидуальными особенностями установленных кристалл-анализаторов и качеством юстировки спектрометров. Отсюда можно

сделать вывод, что степень интерференции линий для разных приборов будет отличаться.

Развитие методов учета наложений началось с работы (Åmli & Griffin, 1975), где сформулирован принцип, на котором базируется основная часть методических работ по учету наложений. При определенном ускоряющем напряжении интенсивность мешающей линии на длине волны аналитической линии определяемого элемента пропорциональна интенсивности аналитической линии мешающего элемента. Коэффициент пропорциональности и является коэффициентом наложения.

Этот подход использован рядом авторов. Их работы большей частью касаются анализа редкоземельных элементов (Романенко, 1982; Парадина, 1985; Лаврентьев, Майорова, 1989, Хиллер, 2009), а также элементов платиновой группы (Вилисов, Гмыра, 1988; Лапутина, 1991; Лапина, Лапутина, 1993; Лапутина и др., 1998; Кононкова, Игнатенко, 1998). Именно в этих случаях в большей степени проявляется эффект наложений линий.

Недостаток данного подхода - он не учитывает матричные эффекты, имеющие место при возбуждении рентгеновского излучения и в процессе выхода его из исследуемого материала. Хорошо работающий в случае простых наложений, он не позволяет преодолеть проблемы, возникающие при анализе в случае сложных наложений, которые описаны в работах (Myklebust et al, 1979) и (Donovan et al, 1993; Donovan, 1998). Последний автор предложил выражение учета наложений, которое использует коррекцию на матричные эффекты.

$$C_A^U = \frac{C_A^S}{[ZAF]_{\lambda A}^S} [ZAF]_{\lambda A}^U \frac{I^U(\lambda_A) - \frac{[ZA]_{\lambda A}^{\bar{S}} C_B^U}{C_B^S} [ZA]_{\lambda A}^U I_{\bar{S}}^S(\lambda_A)}{I_A^S(\lambda_A)} \quad (1)$$

где  $I$  - интенсивности,  $C$  - концентрации; индексы:  $U$  - исследуемый образец,  $s$  - образец сравнения,  $\bar{S}$  - образец сравнения, не содержащий анализируемый элемент;  $A$  - анализируемый элемент,  $B$  - мешающий элемент,  $(\lambda_A)$  - измерение на длине волны анализируемого элемента,  $[ZAF]_{\lambda A}^S$ ,  $[ZAF]_{\lambda A}^U$  - поправки на матричные эффекты (атомный номер, поглощение и флюоресценцию), рассчитанные на длине волны аналитической линии анализируемого элемента для образца сравнения и исследуемого объекта.

Формула (1) хорошо работает в ситуации, когда аналитическая и мешающая линии находятся рядом по длине волны, и между ними нет краев поглощения. В случае наложения линий высоких порядков отражения ( $\geq 2$ ), а также при наличии между линиями краев поглощения данная формула может работать не достаточно корректно.

Выражение, предложенное нами, позволяет учесть эффект наложений линий высоких порядков. В случае множественных наложений она записывается.

$$C_A^U = \frac{[ZAF]_{\lambda A}^U I^U(\lambda_A)}{[ZAF]_{\lambda A}^S I_A^S(\lambda_A)} C_A^S - \sum_{i=1}^N K_{i-A} C_i^U \quad (2)$$

, где  $K_{i-A}$  - коэффициент наложения  $i$ -того мешающего элемента на аналитическую линию анализируемого,  $C_i^U$  - концентрация мешающего элемента,  $N$  - общее количество мешающих элементов в исследуемом образце,

$K_{i-A}$  - коэффициент наложения может быть или

$$K_{i-A} = \frac{[ZAF]_{\lambda B}^S I_B^S(\lambda_A) C_A^S}{[ZAF]_{\lambda A}^S I_A^S(\lambda_A) C_B^S} \quad (3)$$

в случаях, когда перекрывающая линия мешающего элемента является одной из его основных линий  $K\alpha_1, K\beta_1, L\alpha_1, L\beta_1, M\alpha_1, M\beta_1$ , или

$$K_{i-A} \approx \frac{[ZA]_{\lambda A}^S I_B^S(\lambda_A) C_A^S}{[ZAF]_{\lambda A}^S I_A^S(\lambda_A) C_B^S} \quad (4)$$

во всех остальных случаях.

При подстановке последнего выражения формула 2 вырождается в формулу Donovan (1), которая рассчитывает поправки на линии анализируемого элемента. В формуле (3) расчет поправок для образца сравнения, на котором измеряется коэффициент наложения, идет на длине волны налагаемого элемента, и, как следствие, более правильно рассчитывается поправки на матричные эффекты.

Основное преимущество формулы (2) с коэффициентом наложения (3) перед выражением Donovan (1) это - корректность учета наложения от линий, лежащих относительно далеко от аналитических, в том числе, высоких порядков отражения основных линий рентгеновского спектра и при наличии между линиями краев поглощения.

#### Расчетный алгоритм учета тормозной составляющей фона.

В электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе на спектрометрах с волновой дисперсией (РСМА ВДС) для учета фона традиционно измеряют его интенсивность с одной или двух сторон от пика линии. Однако при исследовании многоэлементных объектов, таких как минералы редкоземельных элементов или минералы элементов платиновой группы, выделение для измерения фона участков спектра, свободных от наложений характеристического излучения, представляет весьма трудную задачу. Сложности возникают также при малых углах Брэгга и вблизи краев поглощения вследствие нелинейной зависимости регистрируемой интенсивности



фона от длины волны, как это показано в работе Смита и Рида. (Smith, Reed, 1981). Во всех этих случаях целесообразно использовать расчетный метод оценки фона для аналитической линии на каждом образце относительно так называемого фонового стандарта, интенсивность фона на котором измеряется без смещения спектрометра с пика аналитической линии. На фоновый стандарт накладывается принципиальное ограничение – он не должен иметь характеристического излучения на длине волны определяемого элемента. Расчет интенсивности фона должен производиться в итерационном цикле вычисления поправок на матричные эффекты, так как в каждом цикле вычислений необходимо корректировать уровень фона из-за изменения состава.

Расчетный метод определения фона не получил должного распространения в практике ВДС. Нам известно всего две работы (Лаврентьев и др. 1982) и (Лаврентьев и др. 1986), в которых была использована функция (Böcker, Hehenkamp, 1977) для расчета фона в ВДС, другие аппроксимирующие функции никем, кроме их авторов, не применялись и между собой не сравнивались.

Нами было проведено сравнение методов расчета фона, приведенных в работах: (Kramers, 1923), (Smith & Reed, 1981), (Böcker & Hehenkamp, 1977), (Small et al, , 1987), (Merlet & Bodinier, 1990), (Trincavelli et al, 1998), (Castellano et al, 2004) и формулы, подобранной автором совместно с Н.С. Кармановым:

$$Y = \left( \frac{0.22 + 11.9\lambda}{1 + 12.3\lambda} Z^{0.84 - 0.089\lambda} - 1 \right) \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right)^{-1.42\lambda_0 \ln Z} \ln Z, \quad (5)$$

где  $\lambda_0 = 1.2398/E_0$  – предел Дуана-Ханта.

Для этого на приборе МАР-3 получено 24 спектра 16-ти образцов: Ti, Cr, Cu, Ge, Ag, Au, Bi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbS, AuAg-сплав (проба 500‰) и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Выделенные из спектров фоновые составляющие были использованы для нахождения параметров аппроксимирующих функций методом случайного поиска. Сравнение всех аппроксимирующих функций проводилось с применением одинаковых методов расчёта поправок на матричные эффекты. При расчете фактора обратного рассеяния использовалась формула Миклебаста (Miklebust, 1984). Расчет фактора поглощения производился по полной формуле Филибера (Philibert, 1963), значение ионизационной функции на поверхности вычислялось согласно (Heinrich, 1966). Массовые коэффициенты поглощения вычислялись с использованием алгоритмов программы «КАРАТ» (Лаврентьев и Усова, 1994.).

Установлено, что на качество аппроксимации тормозного рентгеновского излучения оказывает существенное влияние способ расчета среднего атомного номера образцов и значения массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения. Лучшая аппроксимация была получена при расчете среднего атомного номера по модифицированной электронной доле (Donovan & Tingle, 1996) и использовании таблиц массовых коэффициентов поглощения по (Heinrich, 1987).

В диапазоне длин волн  $0,1 \leq \lambda \leq 1,2$  нм и атомных номеров  $10 \leq Z \leq 83$  при ускоряющих напряжениях  $15 \leq E_0 \leq 25$  кВ лучшей функцией из опубликованных является выражение (Smith & Reed, 1981) (рис. 1 группа гистограмм 2).

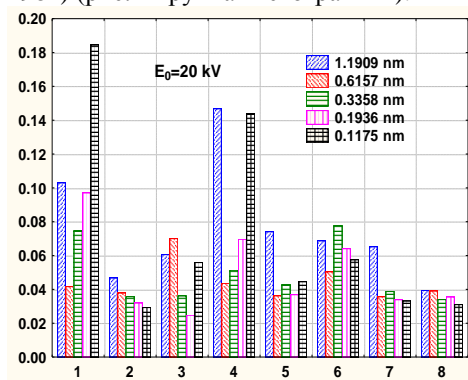


Рис. 1. Значения относительного стандартного отклонения  $S_r$  вычисленной интенсивности фона, полученные при энергии электронов  $E_0=20$  кэВ на 5-ти длинах волн, по 1 – Kramers, 1923, 2 – Bocker & Hehenkamp, 1977, 3 – Smith & Reed, 1981), 4 – Small et al, 1987, 5 – Merlet & Bodinier, 1990, 6 – Trincavelli et al, 1998, 7 – Castellano et al, 2004., 8 – Карманов и Канакин.

Это выражение и функция (5) (рис.1. группа 8) позволяют оценить тормозной фон с относительным стандартным отклонением, сопоставимым с относительным стандартным отклонением прямого измерения фона при выполнении рядовых анализов (0.03-0.04). Преимущество формулы (5) состоит в более качественной аппроксимации на верхнем пределе вышеуказанного диапазона длин волн.

Следовательно, предлагаемое выражение позволяет наилучшим образом аппроксимировать тормозную составляющую фона, в том числе, в случае анализа при наличии интерференции спектральных линий, например, анализе минералов, содержащих РЗЭ. Общий алгоритм расчета тормозного и характеристического фона приведен на рис. 2

Таким образом, можно сформулировать **первое защищаемое положение**: Предложен алгоритм расчета рентгеновского фона (тормозной и характеристической его составляющих), корректно учитывающий поправки на матричные эффекты, особенно при анализе

минералов, в составе которых присутствуют близкие по свойствам элементы (РЗЭ).



Рис 2. Алгоритм учета фона: тормозного и характеристического в итерационном цикле расчета концентраций

## Глава 2. Программный комплекс рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа MARShell32 и реализация в нем алгоритма расчета фона

Для практического использования любые методические разработки и алгоритмы РСМА должны быть реализованы в программном обеспечении.

В процессе модернизации и автоматизации микроанализатора MAP-3 (ОАО Красногорский механический завод) (Карманов и Канакин, 1998), установленного в Геологическом институте СО РАН, был создан программный комплекс MARShell32 (Канакин и Карманов, 1993, 2006) для исполнения в среде Windows.

Программно-аппаратный интерфейс комплекса может управлять: таймером, счетчиками рентгеновских импульсов, усилителями-дискриминаторами, столиком образцов, спектрометрами со сменой кристалл-анализаторов, измерителем тока зонда и приводом цилиндра Фарадея. Комплекс позволяет проводить необходимые для анализа измерения, расчет концентраций и создавать отчеты результатов. Его некоторые характеристики:

- Три режима работы: (1) анализа / расчета. (2) только расчета, (3) ДЕМО-режим, имитирующий режим 1.
- Регистрация координат стандартов и анализируемых объектов, как перед анализом, так и в процессе анализа.

- Наличие банка данных шаблонов аналитических заданий позволяет проводить анализ сложных образцов в режиме обычного (рутинного) анализа оператором, не имеющим высокой квалификации, при условии, что квалифицированным аналитиком была проведена необходимая методическая работа, и соответствующий шаблон уже создан.
- Параметры прибора сохраняются и используются до последующего их изменения, что, наряду с использованием банка данных шаблонов, позволяет через минуту после создания нового проекта выполнять анализ.
- База данных минералов позволяет аналитику вводить содержания не анализируемых элементов (Н, В, Ве, С и т.д.), которые в случае указания типа минерала анализируемого объекта участвуют в расчете поправок, улучшая правильность анализа.
- Набор расчетных алгоритмов: 5 методов коррекции матричных эффектов, 6 таблиц массовых коэффициентов поглощения
- Результаты анализа включают в себя: концентрации элементов (компонентов), атомные проценты (формульные коэффициенты), ошибки анализа и пределы обнаружения.
- Генератор отчетов позволяет сохранять результаты анализа в виде RTF-(doc-), Excel- и HTML-файлов.

С аналитической точки зрения, основные преимущества данного программного комплекса – это измерение и обработка рентгеновского фона, которому при создании программы было уделено особое внимание (в том числе, и реализация алгоритма учета тормозного и характеристического фона, описанного ранее), а именно:

- Для анализа следов химических элементов может использоваться до 6-ти точек измерения фона (до трёх справа и слева от пика). Это позволяет повысить точность измерения фона и, соответственно, повысить правильность определения следов элементов
- Измерение фона и расчетный способ учета тормозной составляющей фона могут применяться в рамках одного аналитического задания, что дает возможность, не ухудшая пределы обнаружения, увеличивать производительность аналитических работ.
- Измерение коэффициентов наложений линий с учетом поправок на матричные эффекты.
- Расчет наложений линий производится в рамках итерационного цикла расчета поправок на матричные эффекты, что позволяет

наиболее корректно учитывать взаимные и каскадные наложения. Количество учитываемых наложений не ограничено.

Программа имеет интуитивно понятный, удобный пользовательский интерфейс и контекстный справочник.

Данный комплекс используется в Геологическом институте СО РАН (г.Улан-Удэ), Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г.Иркутск) и ОАО «Иргиредмет» (г. Иркутск). Опыт его эксплуатации показал, что это высокопроизводительный, надёжный и удобный программный инструмент РСМА.

Таким образом, можно сформулировать **второе защищаемое положение**. Разработано программное обеспечение электронно-зондового микроанализа, позволяющее корректно рассчитывать полный спектральный фон, в том числе и при анализе образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы.

### Главы 3, 4. Редкоземельные минералы мезозойских карбонатитов Западного Забайкалья

Западно-Забайкальская позднемезозойская карбонатитовая провинция включает Халютинское, Южное, Аршанское, Ошурковское, Торейское и Улан-Удэнское проявления карбонатитов (Рипп и др., 2000) (рис.3). Первые четыре из них изучены наиболее детально, и материалы по ним использованы в работе.

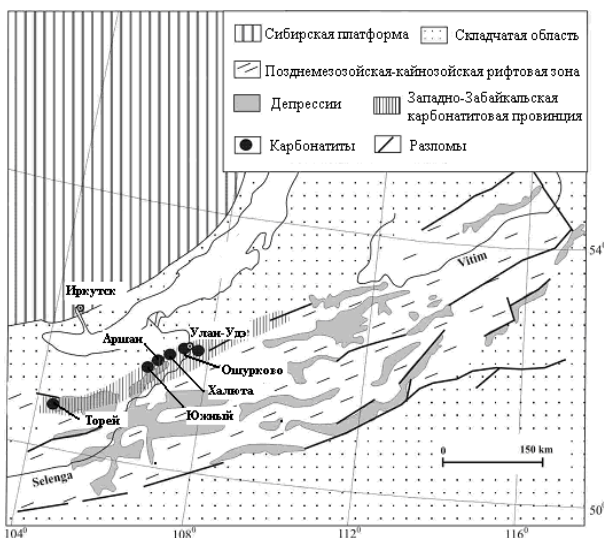


Рис. 3. Схема распространения мезозойских карбонатитов в Западном Забайкалье (Doroskevich, Ripp, 2008).

На всех проявлениях карбонатиты представлены дайками, реже трубообразными телами, ассоциирующими с щелочными габброидами и сиенитами раннемелового возраста. Среди карбонатитов резко преобладают кальцитовые, реже встречаются доломитовые. Кроме кальцита в них присутствуют флогопит (или биотит), альбит, сульфаты бария и стронция, магнетит, стронцианит, апатит. Редкоземельные минералы представлены алланидами, фторкарбонатами (бастнезит, паризит, синхизит) и монацитом. Из них бастнезит и монацит формировались в магматическую стадию образования карбонатитов, остальные минералы характерны для гидротермальной стадии (Бурцева, 2012)

Среди алланидов по химическому составу выделяется пять групп, большая часть которых установлена в карбонатитах Аршанского проявления (табл. 1). К **первой** и наиболее распространенной **группе** относятся традиционные по составу алланиды, которые резко преобладают в карбонатитах Аршанского проявления, а также в фенитах Халютинского проявления. На диаграмме Al-Fe<sup>3+</sup>-Mn фигуративные точки алланидов расположены вдоль линии Al-Fe<sup>3+</sup> (рис. 4). В них, как и в алланидах других групп, преобладают легкие лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd), суммарное содержание которых варьирует от 19 до 28%, составляя в среднем 24.4% в Аршанском и 22% в Халютинском проявлениях

**Вторая группа** представлена ферриалланидами, отмеченными в Аршанском, Халютинском и Ошурковском проявлениях. В последнем присутствуют только ферриалланиды. Для этой группы характерны более высокие концентрации железа (15.6-21.3% FeO<sub>tot</sub>). Часть железа занимает позицию M(1), замещая алюминий. На диаграмме Al-Fe<sup>3+</sup>-Mn (рис. 4.) они расположены вдоль линий Al-Fe<sup>3+</sup>, но доля окисного железа в них в сравнении с предыдущей группой гораздо выше.

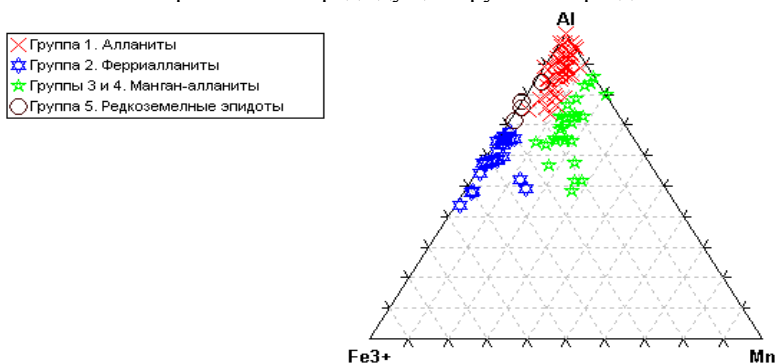


Рис. 4. Диаграмма Al-Fe<sup>3+</sup>-Mn редкоземельных минералов группы эпидота из карбонатитов Западного Забайкалья.

Таблица 1. Результаты исследования редкоземельных минералов (средние значения).\*

| Алланыты                       |                    |       |      |            |       |      |                              |       |      |            |       |               |       |       |      |
|--------------------------------|--------------------|-------|------|------------|-------|------|------------------------------|-------|------|------------|-------|---------------|-------|-------|------|
|                                | Группа 1. Алланыты |       |      |            |       |      | Группа 2. Ферриалланыты (Ce) |       |      |            |       |               |       |       |      |
|                                | Ариан (51)         |       |      | Халюта (5) |       |      | Ариан (2)                    |       |      | Халюта (7) |       | Ошурково (15) |       |       |      |
| SiO <sub>2</sub>               | 32.04              | 6.058 | 0.89 | 32.76      | 6.258 | 0.61 | 30.7                         | 6.028 | 0.32 | 30.02      | 6.085 | 1.98          | 29.56 | 5.908 | 0.68 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.19               | 0.027 | 0.19 | 0.67       | 0.099 | 0.58 | 0.49                         | 0.072 | 0.49 | 1.26       | 0.096 | 0.75          | 1.31  | 0.196 | 0.36 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.2               | 3.828 | 1.60 | 15.5       | 3.475 | 4.14 | 10.0                         | 2.322 | 0.54 | 8.53       | 2.030 | 1.34          | 10.29 | 2.422 | 1.11 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.42               | 0.344 | 1.86 | 1.64       | 0.236 | 0.35 | 11.2                         | 1.622 | 0.17 | 9.67       | 1.478 | 1.95          | 9.82  | 1.479 | 1.72 |
| FeO                            | 8.11               | 1.286 | 1.68 | 12.85      | 2.059 | 2.92 | 6.74                         | 1.108 | 0.61 | 11.76      | 1.995 | 1.32          | 9.17  | 1.533 | 0.36 |
| MnO                            | 1.45               | 0.233 | 0.65 | 0.28       | 0.046 | 0.27 | 3.99                         | 0.665 | 0.30 | 0.32       | 0.058 | 0.31          | 0.57  | 0.096 | 0.17 |
| MgO                            | 0.96               | 0.270 | 0.71 | 0.58       | 0.165 | 0.15 | 0.85                         | 0.251 | 0.07 | 0.66       | 0.202 | 0.37          | 1.41  | 0.419 | 0.27 |
| CaO                            | 11.18              | 2.262 | 1.15 | 10.1       | 2.062 | 1.07 | 9.52                         | 2.004 | 0.13 | 9.34       | 2.027 | 0.75          | 9.6   | 2.056 | 0.40 |
| SrO                            | 0.04               | 0.192 | 0.25 | 0.21       | 0.097 | 0.37 | 0.64                         | 0.146 | 0.62 |            |       |               |       |       |      |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.51               | 0.455 | 0.87 | 6.45       | 0.454 | 1.04 | 5.71                         | 0.414 | 1.28 | 6.73       | 0.507 | 1.56          | 9.62  | 0.700 | 0.80 |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.26              | 0.851 | 1.56 | 12.11      | 0.847 | 1.26 | 13.9                         | 1.001 | 0.02 | 12.81      | 0.951 | 1.07          | 12.98 | 0.950 | 0.62 |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.19               | 0.082 | 0.61 | 0.92       | 0.065 | 0.92 | 1.50                         | 0.107 | 0.37 | 1.44       | 0.104 | 1.09          | 0.74  | 0.054 | 0.47 |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.30               | 0.291 | 0.60 | 3.11       | 0.212 | 0.28 | 4.34                         | 0.304 | 0.71 | 4.95       | 0.357 | 2.14          | 2.30  | 1.164 | 0.39 |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                    |       |      |            |       |      |                              |       |      | 0.15       | 0.068 | 0.17          | 0.19  | 0.013 | 0.10 |
| Сумма                          | 97.84              | 15.99 | 1.14 | 97.18      | 16.00 | 1.83 | 99.6                         | 16.00 | 0.34 | 97.61      | 16.00 | 3.25          | 97.53 | 16.00 | 0.80 |
| REE                            | 24.26              | 1.679 | 2.47 | 22.59      | 1.574 | 1.91 | 25.5                         | 1.826 | 0.22 | 26.06      | 1.928 | 1.28          | 25.82 | 1.891 | 1.26 |
| Ce/Nd                          | 2.98               |       |      | 4.036      |       |      | 3.381                        |       |      | 3.174      |       | 5.942         |       |       |      |
| La/Nd                          | 1.607              |       |      | 2.16       |       |      | 1.447                        |       |      | 1.843      |       | 4.481         |       |       |      |
| Ce/La                          | 1.884              |       |      | 1.884      |       |      | 2.548                        |       |      | 1.981      |       | 1.347         |       |       |      |

Продолжение таблицы 1.

| Алланыты                       |                                   |       |      |                                   |       |      |                                  |       |      |              |       |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------|------|-----------------------------------|-------|------|----------------------------------|-------|------|--------------|-------|
|                                | Группа 3. Манган-алланыты (Ce,La) |       |      | Группа 4. Манган-алланыты (Ce,Nd) |       |      | Группа 5. Редкоземельные эпидоты |       |      |              |       |
|                                | Ариан (22)                        |       |      | Ариан (7)                         |       |      | Ариан (3)                        |       |      | Ошурково (1) |       |
| SiO <sub>2</sub>               | 31.42                             | 6.024 | 1.28 | 32.1                              | 6.163 | 1.68 | 33.78                            | 5.981 | 0.55 | 33.87        | 6.020 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.7                               | 0.102 | 0.59 | 0.47                              | 0.068 | 0.36 |                                  |       |      | 0.28         | 0.037 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.91                             | 3.359 | 2.01 | 14.1                              | 3.184 | 2.15 | 19.11                            | 3.989 | 0.49 | 18.15        | 3.802 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.79                              | 0.393 | 1.60 | 5.46                              | 0.799 | 3.87 | 8.8                              | 1.167 | 3.26 | 8.399        | 1.123 |
| FeO                            | 6.59                              | 1.060 | 1.19 | 6.98                              | 1.116 | 2.41 | 5.26                             | 0.783 | 1.63 | 5.572        | 0.828 |
| MnO                            | 4.3                               | 0.699 | 0.55 | 7.35                              | 1.200 | 2.06 | 0.6                              | 0.090 | 0.13 | 0.28         | 0.042 |
| MgO                            | 0.99                              | 0.285 | 0.45 | 0.61                              | 0.173 | 0.28 |                                  |       |      | 0.65         | 0.172 |
| CaO                            | 10.28                             | 2.109 | 0.73 | 8.45                              | 1.738 | 1.39 | 16.4                             | 3.108 | 1.48 | 15.831       | 3.015 |
| SrO                            |                                   |       |      |                                   |       |      |                                  |       |      |              |       |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.06                              | 0.429 | 0.87 | 3.95                              | 0.280 | 0.32 | 3.49                             | 0.229 | 0.62 | 3.46         | 0.227 |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.31                             | 0.867 | 1.19 | 10.9                              | 0.768 | 0.36 | 6.54                             | 0.425 | 0.32 | 7.429        | 0.483 |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.39                              | 0.097 | 0.28 | 1.57                              | 0.110 | 0.27 | 0.26                             | 0.017 | 0.13 | 1.07         | 0.069 |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.41                              | 0.302 | 0.38 | 5.6                               | 0.385 | 0.57 | 3.34                             | 0.212 | 0.11 | 2.85         | 0.181 |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                   |       |      | 0.23                              | 0.106 | 0.20 |                                  |       |      |              |       |
| Сумма                          | 98.06                             | 16.00 | 0.73 | 97.8                              | 16.00 | 1.13 | 97.59                            | 16.00 | 1.35 | 97.84        | 16.00 |
| REE                            | 24.16                             | 1.695 | 2.05 | 22.3                              | 1.558 | 1.59 | 13.63                            | 0.882 | 1.94 | 14.81        | 0.960 |
| Ce/Nd                          | 2.887                             |       |      | 1.960                             |       |      | 1.967                            |       |      | 2.610        |       |
| La/Nd                          | 1.440                             |       |      | 0.733                             |       |      | 1.066                            |       |      | 1.254        |       |
| Ce/La                          | 2.042                             |       |      | 2.756                             |       |      | 1.923                            |       |      | 2.128        |       |

Продолжение таблицы 1.

|       | Бастнезиты |       |      |            |       |      |             |       |      |           | Паризиты |      |            |       |      |
|-------|------------|-------|------|------------|-------|------|-------------|-------|------|-----------|----------|------|------------|-------|------|
|       | Ариан (40) |       |      | Халюта (2) |       |      | Юэньный(23) |       |      | Торей (4) |          |      | Ариан (41) |       |      |
| CaO   | 0.21       | 0.070 | 0.32 |            |       |      | 0.08        | 0.023 | 0.27 | 2.57      | 0.807    | 0.36 | 9.66       | 2.961 | 0.60 |
| La2O3 | 21.19      | 2.468 | 1.34 | 23.68      | 2.685 | 0.55 | 22.6        | 2.419 | 1.10 | 27.31     | 2.953    | 0.80 | 17.4       | 1.834 | 1.22 |
| Ce2O3 | 34.74      | 4.017 | 1.90 | 36.17      | 4.070 | 1.39 | 36.8        | 3.920 | 0.91 | 32.8      | 3.521    | 1.05 | 28.66      | 3.000 | 1.50 |
| Pr2O3 | 2.69       | 0.308 | 0.91 | 2.5        | 0.280 | 0.01 | 3.66        | 0.388 | 0.29 | 2.66      | 0.284    | 0.62 | 2.4        | 0.248 | 0.75 |
| Nd2O3 | 9.92       | 1.119 | 0.92 | 8.79       | 0.966 | 0.17 | 10.5        | 1.088 | 0.75 | 6.72      | 0.704    | 0.47 | 9.15       | 0.935 | 0.78 |
| Sm2O3 |            |       |      |            |       |      | 0.96        | 0.053 | 0.23 |           |          |      |            |       |      |
| ThO2  | 0.24       | 0.017 | 0.47 |            |       |      | 0.50        | 0.033 | 0.80 |           |          |      |            |       |      |
| F     | 6.84       | 6.827 | 0.66 | 7.23       | 7.002 | 1.21 | 7.84        | 7.204 | 0.82 | 8.31      | 7.706    | 0.53 | 5.63       | 5.110 | 0.59 |
| Сумма | 75.89      | 14.84 | 2.44 | 78.48      | 15.00 | 3.38 | 82.60       | 15.18 | 3.08 | 80.38     | 15.98    | 2.29 | 72.97      | 14.10 | 3.22 |
| REE   | 68.55      | 7.911 | 1.89 | 71.13      | 8.000 | 2.05 | 74          | 7.867 | 2.22 | 69.5      | 7.462    | 1.96 | 57.61      | 6.017 | 3.24 |
| Ce/Nd | 3.620      |       |      | 4.220      |       |      | 3.620       |       |      | 5.000     |          |      | 3.230      |       |      |
| La/Nd | 2.230      |       |      | 2.780      |       |      | 2.240       |       |      | 4.190     |          |      | 1.980      |       |      |
| Ce/La | 1.630      |       |      | 1.520      |       |      | 1.620       |       |      | 1.190     |          |      | 1.640      |       |      |

Продолжение таблицы 1.

|       | Паризиты   |       |      | Синхизиты Группа 1. (Ce,La)-синхизиты |       |           |       |            |       |             |      |       |       |      |
|-------|------------|-------|------|---------------------------------------|-------|-----------|-------|------------|-------|-------------|------|-------|-------|------|
|       | Халюта (3) |       |      | Юэньный (6)                           |       | Ариан (1) |       | Халюта (2) |       | Юэньный (7) |      |       |       |      |
| SiO2  |            |       |      | 1.35                                  | 0.349 | 1.37      |       |            | 3.92  | 0.895       | 2.52 | 0.58  | 0.145 | 0.26 |
| CaO   | 11.82      | 3.632 | 4.95 | 8.59                                  | 2.487 | 1.53      | 15.9  | 4.746      | 16.26 | 4.213       | 1.16 | 19.01 | 5.037 | 0.58 |
| La2O3 | 14.94      | 1.589 | 3.16 | 16.13                                 | 1.605 | 0.89      | 14.4  | 1.475      | 10.98 | 0.981       | 0.94 | 12.66 | 1.154 | 1.04 |
| Ce2O3 | 27.04      | 2.852 | 3.49 | 29.92                                 | 2.955 | 1.16      | 23.3  | 2.368      | 19.2  | 1.704       | 2.07 | 23.62 | 2.140 | 0.56 |
| Pr2O3 | 2.66       | 0.187 | 0.13 | 3.04                                  | 0.299 | 0.24      | 1.70  | 0.172      | 2.04  | 0.182       | 0.34 | 2.28  | 0.206 | 0.13 |
| Nd2O3 | 9.25       | 0.951 | 0.58 | 10.58                                 | 1.018 | 0.37      | 8.27  | 0.821      | 6.37  | 0.553       | 0.86 | 9.28  | 0.822 | 0.80 |
| F     | 5.08       | 4.619 | 0.71 | 6.09                                  | 5.200 | 0.51      | 4.90  | 4.309      | 5.10  | 3.911       | 0.54 | 5.00  | 3.903 | 0.56 |
| Сумма | 69.89      | 13.83 | 4.28 | 75.70                                 | 13.91 | 1.33      | 68.4  | 13.98      | 72.64 | 12.87       | 2.47 | 73.02 | 13.50 | 1.86 |
| REE   | 53.00      | 5.579 | 8.76 | 59.67                                 | 5.877 | 2.34      | 47.6  | 4.836      | 38.59 | 3.419       | 4.20 | 48.17 | 4.321 | 1.49 |
| Ce/Nd | 2.990      |       |      | 2.902                                 |       |           | 2.884 |            | 3.100 |             |      | 2.620 |       |      |
| La/Nd | 1.660      |       |      | 1.576                                 |       |           | 1.797 |            | 1.790 |             |      | 1.420 |       |      |
| Ce/La | 1.820      |       |      | 1.843                                 |       |           | 1.605 |            | 1.730 |             |      | 1.860 |       |      |

Продолжение таблицы 1.

|       | Синхизиты. Группа 1. (Ce,La)-синхизиты |       |      | Синхизиты. Группа 2. (Ce,Nd)-синхизиты |       |             |       |       |      |
|-------|----------------------------------------|-------|------|----------------------------------------|-------|-------------|-------|-------|------|
|       | Торей (3)                              |       |      | Халюта (2)                             |       | Юэньный (2) |       |       |      |
| SiO2  |                                        |       |      | 1.32                                   | 0.340 | 0.12        | 0.63  | 0.160 | 0.12 |
| CaO   | 18.38                                  | 5.224 | 1.93 | 17.44                                  | 4.831 | 0.33        | 19.92 | 5.408 | 3.54 |
| La2O3 | 16.36                                  | 1.599 | 1.28 | 7.59                                   | 0.720 | 0.37        | 9.16  | 0.805 | 4.53 |
| Ce2O3 | 22.69                                  | 2.199 | 2.47 | 21.84                                  | 2.070 | 0.88        | 22.16 | 2.067 | 0.40 |
| Pr2O3 | 1.73                                   | 0.166 | 0.58 | 2.88                                   | 0.271 | 0.62        | 2.59  | 0.240 | 0.20 |
| Nd2O3 | 5.86                                   | 0.554 | 0.79 | 9.99                                   | 0.920 | 1.07        | 11.11 | 1.001 | 0.25 |
| F     | 4.61                                   | 3.870 | 0.62 | 6.10                                   | 4.973 | 1.51        | 6.00  | 4.777 | 2.34 |
| Сумма | 69.63                                  | 13.61 | 3.57 | 70.06                                  | 14.50 | 2.71        | 71.56 | 14.53 | 3.95 |
| REE   | 46.63                                  | 4.517 | 6.18 | 44.7                                   | 4.030 | 0.46        | 45.02 | 4.182 | 1.81 |
| Ce/Nd | 3.980                                  |       |      | 2.250                                  |       |             | 2.046 |       |      |
| La/Nd | 2.900                                  |       |      | 0.790                                  |       |             | 0.854 |       |      |
| Ce/La | 1.370                                  |       |      | 2.860                                  |       |             | 2.447 |       |      |



Продолжение таблицы 1.

| Монациты                       |           |       |      |            |       |      |           |       |      |              |       |
|--------------------------------|-----------|-------|------|------------|-------|------|-----------|-------|------|--------------|-------|
|                                | Аршан (3) |       |      | Халюта (8) |       |      | Южный (8) |       |      | Ошурково (2) |       |
| SiO <sub>2</sub>               | 2.31      | 0.089 | 1.07 | 0.83       | 0.016 | 0.02 |           |       |      | 0.98         | 0.040 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.24      | 0.065 | 0.58 |            |       |      |           |       |      |              |       |
| FeO                            | 0.94      | 0.030 | 0.24 |            |       |      |           |       |      |              |       |
| MnO                            |           |       |      |            |       |      |           |       |      | 0.36         | 0.013 |
| CaO                            | 1.23      | 0.051 | 0.09 | 0.33       | 0.014 | 0.02 | 0.6       | 0.026 | 0.03 | 0.55         | 0.024 |
| SrO                            | 0.39      | 0.009 | 0.68 |            |       |      |           |       |      |              |       |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.65     | 0.251 | 0.44 | 19.96      | 0.287 | 0.29 | 19.1      | 0.277 | 0.23 | 23           | 0.345 |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32.23     | 0.455 | 0.68 | 34.98      | 0.500 | 0.50 | 36.4      | 0.525 | 0.53 | 34.16        | 0.509 |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.92      | 0.041 | 0.77 | 3.32       | 0.047 | 0.05 | 3.26      | 0.047 | 0.05 | 3.13         | 0.046 |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.23     | 0.155 | 0.18 | 10.03      | 0.140 | 0.14 | 11.1      | 0.156 | 0.16 | 7.7          | 0.112 |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |           |       |      | 0.28       | 0.004 | 0.01 |           |       |      | 0.89         | 0.013 |
| ThO <sub>2</sub>               |           |       |      | 0.05       | 0.001 | 0.01 |           |       |      | 0.24         | 0.001 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 27.89     | 0.911 | 0.27 | 29.26      | 0.966 | 0.97 | 29.0      | 0.965 | 0.97 | 27.22        | 0.938 |
| SO <sub>3</sub>                | 0.19      | 0.005 | 0.32 | 0.82       | 0.024 | 0.02 | 0.34      | 0.010 | 0.01 |              |       |
| F                              |           |       |      | 0.77       | 0.048 | 0.05 |           |       |      |              |       |
| Сумма                          | 98.22     | 2.054 | 1.29 | 99.98      | 2.049 | 1.49 | 100       | 2.019 | 1.29 | 98.11        | 2.040 |
| REE                            | 64.04     | 0.903 | 1.93 | 68.57      | 0.997 | 1.71 | 69.8      | 1.005 | 1.53 | 68.87        | 1.025 |
| Ce/Nd                          |           | 2.940 |      |            | 3.670 |      |           | 3.394 |      |              | 4.547 |
| La/Nd                          |           | 1.620 |      |            | 2.120 |      |           | 1.793 |      |              | 3.082 |
| Ce/La                          |           | 1.810 |      |            | 1.740 |      |           | 1.893 |      |              | 1.475 |

*Примечание:* \* В скобках рядом с названием проявления указано количество анализов (проб), в первом столбце проявления приведены усредненные концентрации в мас. %, во втором – формульные единицы, в третьем – среднеквадратичное отклонение. Содержание Fe<sup>3+</sup> для алланита рассчитывалось по стехиометрии методом золотого сечения при условии: количество атомов кислорода в формуле – 25, сумма катионов – 16.

**Третью и четвертую группы** представляют алланиты, характеризующиеся повышенным содержанием марганца, но различающиеся по соотношению лантана и неодима. Манган-алланиты зафиксированы только в Аршанском проявлении, где они слагают отдельные призматические кристаллы и их скопления в кальцитовом матриксе.

Манганалланиты **четвертой группы** характеризуются более высокими концентрациями марганца (4.0-9.3% MnO, среднее содержание 7.35%), но главное отличие их от представителей третьей группы состоит в преобладании неодима над лантаном (La/Nd среднее-0.71) (табл. 1.).

К **пятой группе** относятся редкоземельные эпидоты. Проанализированы только богатые РЗЭ разновидности (от 11 до 15%). Для эпидотов характерно примерно равное отношение лантана и неодима.

Для алланитов 1-3 групп наблюдаются близкие соотношения концентраций редкоземельных элементов (рис. 5). Кривые их нормированных содержаний субпараллельны и имеют небольшой

отрицательный наклон от лантана до неодима с увеличением наклона к самарию. Четвертая группа манганалланитов характеризуется почти горизонтальной кривой нормированных содержаний, причем максимальное отличие от предыдущих групп наблюдается по самарию.

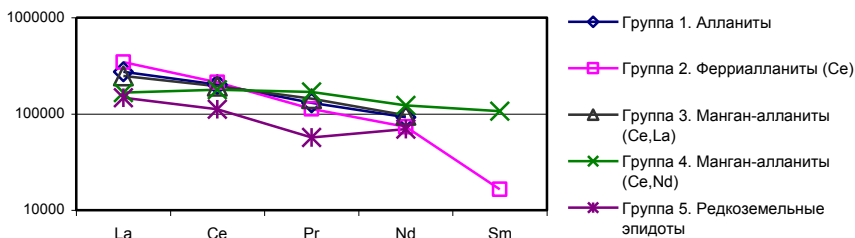


Рис. 5. Нормированные к хондриту по (McDonough and Sun-s, 1995) содержания РЗЭ в алланитах из карбонатитов Западного Забайкалья

В редкоземельных эпидотах содержание легких лантаноидов ниже, а промежуточных лантаноидов близкое к алланитам 1-3 групп.

Химический состав бастнезитов из разных проявлений карбонатитов близок и не отличается широкими вариациями. Суммарное содержание редкоземельных элементов составляет в них 65-75%, присутствуют только легкие лантаноиды и преобладает церий (табл. 1). Отношения Ce/Nd минимальны в бастнезитах из карбонатитов Аршанского и Южного проявлений (среднее 3.5) и максимальны в Торейском проявлении (среднее 4.9). Наиболее высокие концентрации лантана и минимальные неодима зафиксированы в бастнезитах Торейского проявления, что отражается в соответствующих индикаторных индексах:  $La/Nd=4$  и  $Ce/La=1.2$ . В остальных проявлениях значения этих индексов составляют 2.2-2.7 и 1.5-1.7 соответственно. В бастнезитах Аршанского и Торейского проявлений иногда отмечается торий, но обычно его количество не превышает 1%. Самарий установлен только в бастнезитах Южного проявления.

Химический состав паризита, как и в случае с бастнезитом, также не обнаруживают существенных вариаций. Это фиксируется как в пределах одного проявления, так и между разными проявлениями. Суммарное содержание редкоземельных элементов варьирует в интервале 55-65%, а концентрации оксида кальция составляют, в основном, 8-11%. Как и в бастнезитах, в паризитах присутствуют только легкие лантаноиды и резко преобладает церий. Индикаторные отношения Ce/Nd, La/Nd и Ce/La обнаруживают слабые вариации

составляют 2.8-3.2, 1.5-1.9 и 1.6-1.9 соответственно. В редких случаях фиксируется торий, однако его содержания не превышают процента.

В отличие от бастнезита и паризита вариации химического состава синхизита более значительные (табл. 1). Суммарное содержание оксидов редкоземельных элементов варьирует от 32 до 50% при содержаниях оксида кальция 15-20%. Фиксируемая примесь  $\text{SiO}_2$  обусловлена присутствием мельчайших включений силикатных минералов. Синхизит также обогащен легкими лантаноидами, среди которых резко преобладает церий. В этом минерале по соотношению лантана и неодима выделяется две группы. В первой группе содержание лантана выше, чем содержание неодима, а во второй – обратные соотношения (табл. 1), что отражается в индикаторных отношениях. В синхизитах первой группы отношения  $\text{Ce/Nd}$ , и  $\text{La/Nd}$  составляют 2.6-3.9 и 1.4-2.8 соответственно, в то время как в для синхизитов второй группы они значительно ниже – 2.0-2.2 и 0.8.  $\text{Ce/La}$  отношения в синхизитах первой группы варьируют от 1.4 до 1.9, а в синхизитах второй группы – от 2.5 до 2.9. Иногда в синхизитах фиксируется присутствие иттрия (до 3.7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и тория (до 1,3%  $\text{ThO}_2$ ).

Монациты обнаруживают заметные вариации химического состава, хотя и не настолько ярко выраженные, как у алланитов (табл. 1). Кроме редкоземельных элементов и фосфора в монацитах иногда фиксируются значимые содержания кремнезема (до 3.5%  $\text{SiO}_2$ ),  $\text{CaO}$  (до 1%, реже выше), железа (до 1%  $\text{FeO}$ ), марганца (до 0.4%  $\text{MnO}$ ), стронция (до 1%  $\text{SrO}$ ). Суммарное содержание оксидов редкоземельных элементов, представленных только легкими лантаноидами, составляет 62-71%. Как и в других редкоземельных минералах в монаците резко преобладает церий. Соотношения редкоземельных элементов в пределах каждого из изученных проявлений, кроме Халютинского, незначительны. Наиболее резкие различия характерны для содержаний неодима, что отразилось в индикаторных отношениях  $\text{Ce/Nd}$  и  $\text{La/Nd}$ .

Анализ состава изученных разновозрастных минералов показал четкую эволюцию РЗЭ (табл. 1, рис. 6) от ранее образованных к поздним. Она фиксируется увеличением роли неодима относительно лантана и церия

Таким образом, можно сформулировать **третье защищаемое положение**. Редкоземельные минералы в позднемезозойских карбонатитах Западного Забайкалья представлены алланитами, редкоземельными фторкарбонатами и монацитом. Наиболее вариабельны по составу минералы гидротермальной стадии формирования карбонатитов (паризит, синхизит, алланит) с

последовательным изменением соотношений индикаторных РЗЭ от ранних к поздним минералам.

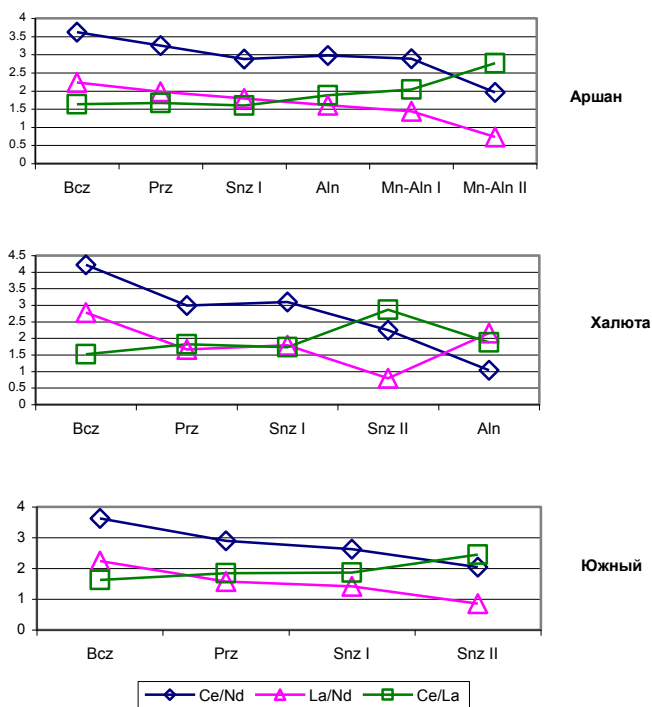


Рис. 6. Графики эволюции отношений РЗЭ в редкоземельных минералах карбонатов Западного Забайкалья (от ранних к поздним).

### Заключение

Необходимость качественного определения состава редкоземельных минералов мезозойских карбонатов Западного Забайкалья потребовала разработки соответствующих методических основ электронно-зондового микроанализа. В результате проведенной работы:

Предложен алгоритм расчета спектрального фона, тормозной и характеристической его составляющих, корректно учитывающий поправки на матричные эффекты. Предложено новое выражение для расчета тормозного излучения и усовершенствован алгоритм расчета

наложенный линий, позволяющий правильно учитывать наложения второго и более порядков отражения спектральных линий.

Созданное программное обеспечение электронно-зондового микроанализа, в котором реализованы необходимые аналитические режимы, позволяет корректно рассчитывать спектральный фон, в том числе и при анализе образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы.

Изучение вещественного состава редкоземельных минералов карбонатитов Западного Забайкалья методом электронно-зондового микроанализа с использованием разработанных алгоритмов и программы показало, что они представлены алланитами, редкоземельными фторкарбонатами (бастнезит, паризит, синхизит) и монацитом. Ранний карбонатитовый минерал (бастнезит) характеризуется близким составом во всех изученных проявлениях. Состав минералов гидротермальной стадии формирования карбонатитов (паризит, синхизит, алланит) более вариабелен. Наибольшим разнообразием характеризуются алланиты, среди которых выделяются алланиты-(Ce), ферриалланиты-(Ce), манганалланиты-(Ce, La) и манганалланиты-(Ce, Nd).

### Список публикаций по теме диссертации

#### В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Карманов Н.С., **Канакин С.В.**, Карманова Н.Г. Учет фона в электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе с волновой дисперсией на основе моделирования тормозного рентгеновского излучения// Журнал аналитической химии – 2009 – Т.64, № 4 – С.387-395.
2. Рипп Г.С., Дорошкевич А.Г., Карманов Н.С., **Канакин С.В.** Слюды Халютинского месторождения карбонатитов (Западное Забайкалье) // Записки РМО,- 2009,- № 1,- С. 108-123.
3. Рипп Г.С., **Канакин С.В.** Фосфатные минералы в метаморфизованных породах Ичетуйского проявления (Западное Забайкалье). Доклады РАН, - 1998, - т. 359, - N 2. - С. 223-225.
4. Рипп Г.С., Карманов Н.С., **Канакин С.В.**, Дорошкевич А.Г. Алланиты Западного Забайкалья Записки ВМО, 2002, № 4.- с. 92-106.
5. Рипп Г.С., Карманов Н.С., **Канакин С.В.**, Дорошкевич А.Г., Андреев Г.В. Цериевый бритоцит Мушугайского месторождения (Монголия) Записки РМО. -2005.- №2.- С. 90-103.
6. Суворова Л.Ф., Конев А.А., Конева А.А., Карманов Н.С., **Канакин С.В.** Методика количественного электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа редкометалльно-

редкоземельных минералов // Аналитика и контроль- 2006 - Т 10, № 2 - С.131-137.

В других научных изданиях:

1. **Канакин С.В.**, Карманов Н.С. Программное обеспечение РСМА на приборе MAP-3// Российское совещание «Локальные методы исследования вещества»/ Тез. Докл. Суздаль, 1993, -. С.19.
2. **Канакин С.В.**, Карманов Н.С. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC // III Всероссийская и VI Сибирская конференции по рентгеноспектральному анализу/: Тез. докл. - Иркутск, 1998. – С. 67
3. **Канакин С.В.**, Карманов Н.С., Лапина М.И. Алгоритм учета фона в рентгеноспектральном микроанализе с волновой дисперсией. // III Всероссийская и VI Сибирская конференции по рентгеноспектральному анализу/: Тез. докл. - Иркутск, 1998. – С. 66.
4. **Канакин С.В.**, Карманов Н.С. Архитектура и основные возможности программного комплекса MARshell32 // Тез. Докл. V Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, Иркутск, 2006 – С 48.
5. Карманов Н.С., **Канакин С.В.** Модернизация электронно-зондового микроанализатора MAP-3 // III Всероссийская и VI Сибирская конференции по рентгеноспектральному анализу/: Тез. докл. - Иркутск, 1998. – С 24.
6. Карманов Н.С., **Канакин С.В.** Моделирование тормозной составляющей фона в РСМА с волновой дисперсией // IV Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу/ Тез. докл. - Иркутск, 2002, - С 34.
7. Карманов Н.С., **Канакин С.В.** К вопросу о точности расчетного учета фона в РСМА с волновой дисперсией// Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар, 2008, с. 151.
8. Карманов Н.С., **Канакин С.В.**, Рипп Г.С. Исследование минералов РЗЭ и ЭПГ методом РСМА в присутствии спектральных наложений.// Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX-XXI веков./ Матер. Всероссийской научн. конф. РФФИ, СО РАН, Иркутск, 2002.- с. 261-262
9. Рампилов М.О., Рипп Г.С., **Канакин С.В.** Редкометалльная минерализация гранитных пегматитов Ошурковского месторождения// Геология Западного Забайкалья./ М-лы. конф. Улан-Удэ, – 2011. - С.110-113