

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021036

引用格式: 胡欢, 王汝成, 谢磊, 张文兰, 田恩农, 许雅婷, 范宏瑞. 2021. 基于大罗兰圆 (R=140 mm) 大分光晶体的SPI独居石标样化学成分精准测定 [J]. 高校地质学报, 27 (3): 317-326

## 基于大罗兰圆 (R=140 mm) 大分光晶体的 SPI 独居石 标样化学成分精准测定

胡欢<sup>1</sup>, 王汝成<sup>1\*</sup>, 谢磊<sup>1</sup>, 张文兰<sup>1</sup>, 田恩农<sup>1</sup>, 许雅婷<sup>1</sup>, 范宏瑞<sup>2</sup>

1. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

**摘要:** 独居石是常见的稀土矿物之一, 常出现在各类岩石中, 是重要的成因指示矿物和定年矿物, 因此准确测定独居石化学成分不仅具有重要的地质成因意义, 同时也为后续的电子探针定年、原位同位素等分析工作提供可靠的参数。电子探针分析方法具有原位无损和高空间分辨率 (~1 μm) 的优势, 该研究以SPI公司独居石标样为分析对象, 在精细全元素波谱扫描工作基础上, 对其化学成分的电子探针测试条件: 加速电压、束流和测量时间的设定、分光晶体、分析线系、检测限、干扰系数, 标样的选择等多个参数进行了系统研究和讨论, 确定最佳测试条件参数, 并获得和各元素含量推荐值基本一致的成分数据。文章建立了日本电子JEOL JXA-8530F Plus电子探针下独居石化学成分的最佳分析条件, 实现了大罗兰圆大分光晶体 (R=140 mm) 对微量元素的精准测定, 同时各元素含量相对标准偏差均低于20% (范围为0.05% ~ 17.75%), 满足了后续实际样品的化学成分和CHIME定年的整合分析测试精度的要求。

**关键词:** 独居石; 化学成分; 精准测定

中图分类号: P618.7 文献标识码: A 文章编号: 1006-7493 (2021) 03-317-10

## High Precision Analysis of Chemical Composition of SPI Monazite Standard on Large Spectrometer of 140 mm Rowland Circle

HU Huan<sup>1</sup>, WANG Rucheng<sup>1\*</sup>, XIE Lei<sup>1</sup>, ZHANG Wenlan<sup>1</sup>, TIAN Enrong<sup>1</sup>, XU Yating<sup>1</sup>, FAN Hongrui<sup>2</sup>

1. State key laboratory for mineral deposits research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. Key Laboratory of Mineral Resource, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

**Abstract:** Monazite is the bearing-LREE (light rare earth elements) phosphate mineral that occurs all types of rocks. It is an essential mineral for understanding the formation processes and U-Pb dating, thus high precision analysis of monazite chemical composition has an important geological significance, and also provides reliable parameters for follow-up studies, such as EMPA CHIME dating and in-situ isotopic microanalysis. EMPA is an in-situ and non-destructive technique with an excellent spatial resolution (~1 μm). Due to that, based on the detailed wavelength scanning for SPI Monazite standard, we focus on discussing the important issues in analytical procedure of monazite chemical composition: accelerate voltage, beam current, time, spectrometer, analysis lines, detected limits, interference factor and standards, and obtain the chemical composition data that are finely consistent with the recommended values of the SPI monazite standard under the optimal analysis conditions. This paper presents the best analytical set-up of JEOL JXA-8530F Plus electron microprobe facility at State key laboratory for mineral

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2021-01-20

基金项目: 中国科学院地质地球物理研究所重点部署项目 (IGGCAS-201901); 国家自然科学基金面上项目(41472032; 42072320; 42072062); 中央高校基本科研业务费专项资金 (14380099) 联合资助

作者简介: 胡欢, 女, 1972年生, 高级工程师, 主要从事成因矿物学研究; E-mail: huhuan@nju.edu.cn

\*通讯作者: 王汝成, 教授, 主要从事成因矿物学研究; E-mail: rcwang@nju.edu.cn

deposits research, Nanjing University, particularly establishes the high precision analysis of the trace rare earth elements on large spectrometer of 140 mm Rowland circle. The relative standard deviations (RSD) of all element contents are less than 20% (0.05%–17.75%) and meet the accuracy requirement of integration analysis of monazite composition and geochronology.

**Key words:** monazite; chemical composition; high precision analysis

**Corresponding author:** WANG Rucheng, Professor; E-mail: rcwang@nju.edu.cn

独居石, 富含轻稀土的磷酸盐 (REE,Th)[PO<sub>4</sub>], 不仅是大陆地壳 REE 元素和 Th 的主要赋存矿物之一, 也是自然界稀土资源的主要来源。与此同时, 由于独居石含有一定的 U、Th 和放射性成因的 Pb, 而且对形成地质条件的变化较为敏感, 可以同时记录形成年代和后期构造热事件年龄等信息, 因此在地质年代学研究上有重要的意义 (Parrish, 1990; Suzuki and Adachi, 1991; Kosler et al., 2001; Williams et al., 2007; Kohn and Vervoort, 2008; Liu et al., 2012; Li et al., 2013)。除此以外, 化学成分和晶体结构类似独居石的合成陶瓷相, 是核废物处置载体相的重要研究对象 (Parrish, 1990; Meldrum et al., 1998; Poitrasson et al., 2000; Seydoux-Guillaume et al., 2003)。

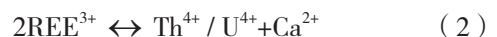
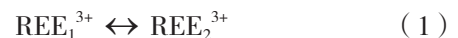
独居石化学成分复杂, 对其精确的测定不仅有助于准确地掌握稀土元素的地球化学行为, 而且也决定了后续的电子探针定年和 LA-ICP-MS, SIMS 微量元素分析数据的准确性。目前独居石化学成分主微量元素原位分析方法主要有电子探针, SIMS 和 LA-ICP-MS, 其中 SIMS 和 LA-ICP-MS 分析方法束斑较大且损伤样品, 而电子探针具有较高的空间分辨率和无损分析样品的特点, 故电子探针往往是测定独居石化学成分的首选分析方法。然而由于独居石化学成分变化范围大, 再加上其所含镧系元素的特征峰在成分分析中重叠严重, 这些因素都造成一直以来, 独居石化学成分的准确测定是电子探针矿物定量分析的难点之一。为了解决这一难点, 前人针对不同型号和配置的电子探针建立独居石化学成分的多种测试方法和条件, 但这些方法和分析条件多以研究者自有的独居石样品为基础, 且微量元素含量的精准测定集中于讨论电子探针化学定年方法中关键元素 Pb 的精准测定 (Amli and Griffin, 1975; Montel et al., 1996; Montel et al., 2018; Williams and Jercinovic, 2002; Pyle, 2005; Jercinovic

and Williams, 2005; Jercinovic et al., 2008; 姚立, 2008; Shimizu et al., 2017; Konečný et al., 2018), 而对于目前各大实验室常用的 SPI 独居石标样及其所含稀土微量元素的精准测定研究较为薄弱。本文主要以 SPI 标样公司的独居石标样为研究对象, 针对其主量、微量元素含量悬殊的特点, 分层分析主微量元素的测试条件、分析晶体、元素分析线系、标样等多个实验参数, 以期建立以日本电子 JXA-8530F Plus 电子探针和大罗兰圆大分光晶体 (R<sub>r</sub>=140 mm) 为基础的独居石化学成分精准测定的分析条件。

## 1 独居石的矿物晶体化学特征

独居石是花岗岩、碱性岩和片麻岩中常见的副矿物, 也可见于伟晶岩、砂岩或砂矿中。它的理论化学结构式为 (LREE, Th, Ca)[PO<sub>4</sub>], 晶体结构由独立 [PO<sub>4</sub>] 四面体组成, 稀土元素 LREE 位于 [PO<sub>4</sub>] 四面体中, 与周围六个 [PO<sub>4</sub>] 连接, 形成 9 次配位 REE<sub>9</sub> (王璞, 1982; Williams et al., 2007; 图 1)。

独居石主要化学组成有 P、REE、Th、Y、U、Ca 等元素, 其类质同象置换作用主要有四类: 稀土元素之间的置换 (式 1); 磷钙钍石型置换 (Cheralite, CaTh[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>), 稀土离子和非稀土离子 Th、Ca 发生置换 (式 2); 硅钍石型置换 (Huttonite, Th[SiO<sub>4</sub>]), 稀土元素和 Th、Si 发生置换 (式 3)。另外, 在式 (2) 和式 (3) 两个置换类型中, U 还与其中 Th 发生置换 (Förster, 1998; Williams et al., 2007; Engi, 2017)。正是多种类型类质同象作用造成了独居石化学成分的复杂性。



## 2 分析仪器和标准样品

独居石化学成分测定均在南京大学内生金属矿

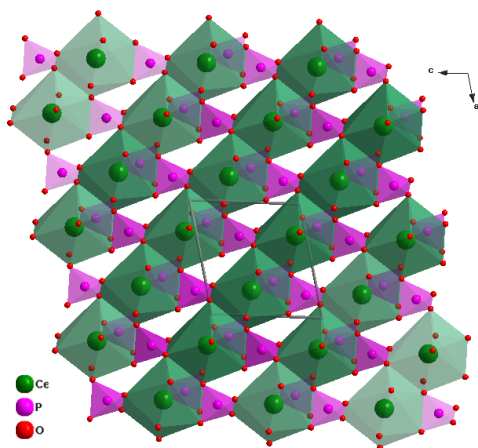


图1 独居石的晶体结构在(010)面投影, REE<sub>9</sub>配位多面体绿色, PO<sub>4</sub>配位多面体深粉色

Fig. 1 The crystal structure of monazite projected onto (010). REE<sub>9</sub> polyhedra are shaded in greens and the PO<sub>4</sub> tetrahedral in deep pinks

床成矿机制研究国家重点实验室完成。测试仪器为日本电子 JEOL JX-8530F Plus 型号电子探针, 该探针配备有场发射电子发射枪和 5 道波谱分光晶体, 最大束流可达 2  $\mu$ A, SEI 图像分辨率高于钨灯丝电子探针, 在 30 kV 加速电压时为 3.0 nm, 样品台 X 轴和 Y 轴的再现性小于 1  $\mu$ m, 具体的谱仪配置和仪器参数见表 1。

本次研究对象 SPI 公司独居石标样来自巴西 Minas Gerais 省 Bueno-polis 地区, 其成分均一(图 2), 含量参考值高于 5 wt% 的主量元素有 (wt%): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 27.04、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.04、ThO<sub>2</sub> 11.80、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.00、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.48; 含量位于 1~5 wt% 的元素有 (wt%): Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.20、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.97、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.56、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.00、SiO<sub>2</sub> 1.72, 含量低于 1 wt% 的微量元素有 (wt%): Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.92、CaO 0.90、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.40、PbO 0.30、UO<sub>2</sub> 0.20、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.15、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.12。从这些数据看, 该独居石中各稀土元素化学含量之

表1 JEOL JX-8530F Plus场发射电子探针的谱仪配置基本信息

Table 1 Spectrometer configuration of JEOL JX-8530F Plus field-emission EMPA

波谱道数	谱仪类型	X射线计数器	分光晶体	罗兰圆半径/mm
CH1	XCE型	XPC	PETJ/LIF	140
CH2	XCE型	GPC	TAPJ/LDE2	140
CH3	H型	XPCH	PETH/LIFH	100
CH4	L型	XPCH	PETL/LIFL	140
CH5	L型	GPCH	TAPL/LDE1L	140

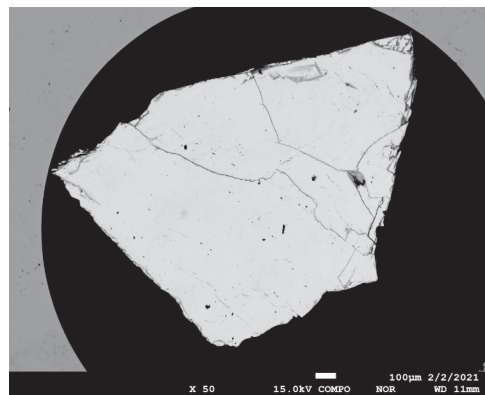


图2 SPI独居石标样的背散射图像

Fig. 2 BSE image of natural monazite standard from SPI Company

间存在显著差异, 这也决定了在独居石电子探针成分分析需要采用相应不同的测试分析参数。

### 3 独居石化学成分测试条件的优选

电子探针化学成分测试条件包括加速电压、束流、束斑大小、测量时间、分光晶体、测量元素线系和标样等。对于独居石标样化学成分准确测定, 尤其是微量元素, 不同型号和不同谱仪配置的电子探针下分析条件是不同的。因此, 本次研究详细讨论了本实验室日本电子 JXA-8530F Plus 谱仪配置下 SPI 独居石化学成分的测试条件, 尤其是大罗兰圆大分光晶体对微量元素精准测定的测试参数。

**加速电压** 加速电压是影响定量分析结果的重要因素, 当过压比  $U=E_0/E_c$  ( $E_0$  为入射电子能量, 也即工作电压,  $E_c$  为特征 X 射线激发能量) 介于 2~3 之间, 特定的原子圈层才能被激发并达到最大离子化 (Bethe, 1930; Heinrich, 1981; Konečný et al., 2018)。独居石化学成分中 REE 元素 La-Lu 的 L 线系  $E_c$  能量范围从 4.6~7.6 keV, Pb, Th 和 U M 线系  $E_c$  能量分别为 3.3、3.0 和 3.2 keV, 因此加速电压必须大于 15 kV 才能满足特定的原子圈层被激发并达到最大离子化状态 (Jercinovic et al., 2008; Suzuki and Kato, 2008; Konečný et al., 2018)。Montel 等 (1996) 指出较高的加速电压能提高信号的峰背比, 降低检测限, 但 Pyle 等 (2005) 的研究表明当加速电压为 25 kV 时, 尽管增加了样品的 X 射线激发范围, 同时也导致空间分辨率下降和 ZAF 校正不确定性的增加。在前人的独居石

化学成分分析中,加速电压多设置为 15 kV 或 20 kV,本次研究加速电压选择 15 kV,在保证足够的激发信号强度基础上,尽量降低基底效应对样品表面的损伤。

**束斑** 束斑大小的选择主要依据于矿物颗粒大小、成分均匀程度以及样品在电子束作用下的稳定性。对于独居石成分分析来说,由于分析时间较长(每个点一般近 10 min),理论上当矿物颗粒大且成分均匀时,应尽量选择直径较大的束斑,从而降低电子束对样品的损伤,同时也保持吸收电流的稳定性。本次研究中对独居石标样进行的全元素波谱扫描分析中,束斑直径设置为 15  $\mu\text{m}$ ,而在定量分析时,束斑直径设置为 5  $\mu\text{m}$ ,既保护标样又体现电子探针空间分辨率优势(SIMS 和 LA-ICPMS 束斑直径一般为 10~20  $\mu\text{m}$ )。

**束流、测量时间和最低检测限** 最低检测限是衡量电子探针分析性能和实验方法的重要指标,其计算公式如下:

$$\text{Detected Limit} = \frac{1}{\frac{I_{\text{netSTD}}}{\text{mass}(\%)_{\text{STD}}}} \times \sqrt{\frac{I_{\text{back}}}{t_{\text{back}}}} \times \frac{\text{Curr}_{\text{STD}}}{\text{Curr}}$$

式中  $I_{\text{netSTD}}$  为标样 X 射线净计数,  $\text{mass}(\%)_{\text{STD}}$  为待测元素在标样中的含量,  $I_{\text{back}}$  为 X 射线背景强度平均计数,  $t_{\text{back}}$  为背景计数时间,  $\text{Curr}_{\text{STD}}$  为标准样品测试电流,  $\text{Curr}$  为样品测试电流。从检测限的计算公式看,通过提高束流强度和延长测量时间均可降低最低检测限,相应地也提高了分析数据的精确度和准确度,而束流大小和测量时间长短的设定取决于待测矿物中分析元素含量的高低以及待测矿物抗电流灼烧的能力。

SPI 公司独居石标样中不同元素之间的含量差别较大,如  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量高达 27.04 wt%,而  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量却仅为 0.12 wt%,因此,为了保证微量元素的最低检测限和分析准确度的基本要求,同时考虑 SPI 独居石标样抗灼烧能力,本次分析选择的束流为 100 nA。同样,针对含量高低不同的元素也设置了不同的测量时间,并将单点分析的总时间控制在 10 min 以内。对于标样中含量高于 5 wt% 的主量元素 P、Ce、Th、Nd、La 和 Si 峰位和前后背景测定时间设置为 10 s/5 s;含量介于 1~5 wt% 的主量元素 Y、Pr、Sm 和 Gd 峰位和前后背景测定时间略有加长为 20 s/10 s,而对于含量低于 1 wt% 的微量元

素 Ca、U、Tb、Dy、Eu、Er 和 Pb,峰位和前后背景测定时间为 30 s/15 s。

统计本次测试条件中各元素的最低检测限(测试点数  $n=20$ ),可知含量高于 5 wt% 的主量元素 P、Ce、Th、Nd、La 平均检测限分别为  $140 \times 10^{-6}$ 、 $569 \times 10^{-6}$ 、 $225 \times 10^{-6}$ 、 $760 \times 10^{-6}$ 、 $292 \times 10^{-6}$ ;含量介于 1~5 wt% 的元素 Y、Pr、Sm、Gd、Si 平均检测限分别为  $219 \times 10^{-6}$ 、 $340 \times 10^{-6}$ 、 $352 \times 10^{-6}$ 、 $538 \times 10^{-6}$ 、 $91 \times 10^{-6}$ ;微量元素 Ca、Pb、U、Tb、Dy、Eu、Er 平均检测限分别为  $31 \times 10^{-6}$ 、 $108 \times 10^{-6}$ 、 $119 \times 10^{-6}$ 、 $732 \times 10^{-6}$ 、 $166 \times 10^{-6}$ 、 $299 \times 10^{-6}$ 、 $219 \times 10^{-6}$ 。除 Tb、Eu、Er 以外,所有分析点各元素的标准偏差平均值均低于 5%。各元素检测限变化范围及其标准偏差值见表 2。从表 2 和图 3 中可以看出,分析过程中检测限均低于标样中该元素含量推荐值,且基本稳定不变,表明在加速电压 15 kV,束流 100 nA 和相应的测试时间下,各元素含量测试准确度和精确度较高,尤其是微量元素,达到了精准测定的要求。

**分光晶体** 除电压、束流和测试时间之外,分光晶体的选择同样决定数据的准确性。以微量元素 Pb  $M\beta$  为例,从图 4b 中可以看出大罗兰圆分光晶体 PETJ ( $R_R=140$  mm) 信号强度低,峰背比高(净计数 0.68, P/B=3.32),小罗兰圆分光晶体 PETH ( $R_R=100$  mm) 信号强度高,但峰背比低(净计数 2.10, P/B=1.74),大罗兰圆大分光晶体 PETL ( $R_R=140$  mm) 信号强度中等,峰背比较高(净计数 1.34, P/B=2.58),同时满足了微量元素分析的信号强度和峰背比要求,为最佳分析晶体,因此,本次测试过程中将干扰严重的稀土微量元素 Dy, Eu, Er 和定年关键元素 Pb 用 PETL/LIFL 分光晶体分析,其他稀土元素则根据其含量高低和信号强度分配分光晶体, Si 同时在 TAP 和 TAPL 分光晶体上分析,具体设置见表 2。

**线系选择和前后背景的设置** 独居石化学成分比较复杂,稀土元素不同能级的特征 X 射线谱线系繁多、重叠峰众多,状如“五指山”,彼此干扰非常严重。因此,准确剥离相互重叠干扰的特征峰,是独居石化学成分精准分析的关键。为了弄清各元素特征谱线形态及相互干扰的具体情况,在定量分析前必须对待测独居石开展精细全元素波谱扫描。本次研究中精细全元素波谱扫描的电压、束流

表2 SPI独居石标样各元素的分光晶体、特征线系干扰状况及平均分析检测限和标准差

Table 2 Spectrometers, analysis lines, average detected limits and standard deviation fo SPI monazite standard

分光晶体	分析元素及线系	各元素特征峰线系的干扰状况	前后背景(mm)	平均检测限 D.L. ( $\times 10^{-6}$ ) ( n=20 )	平均标准差 S.D. ( n=20 )
LIF	Tb $L\beta_1$	Er $L\alpha_1$ 对Tb $L\beta_1$ 轻微干扰, 基本可以忽略	+3.87/-5.69	721-736	17.94
	Nd $L\beta_1$	选择 $L\beta_1$ , 以避免Ce $L\beta_1$ 对Nd $L\alpha_1$ 的干扰	+4.98/-5.83	702-802	1.73
	Ce $L\alpha_1$	Ce $L\alpha_1$ 无干扰	+3.00/-4.30	536-605	1.13
	Y $L\alpha_1$	Y $L\alpha_1$ 无干扰	+3.50/-5.00	196-251	3.30
PETJ	P $K\alpha_1$	P $K\alpha_1$ 无干扰, 注意背景避开Y $L\beta_1$	3.43/-4.10	131-148	0.53
	Th $M\alpha_1$	Th $M\alpha_1$ 无干扰	+3.70/-4.30	216-235	0.78
TAP	Si $K\alpha_1$	Si $K\alpha_1$ 无干扰	+4.50/-6.50	89-92	0.96
TAPL	Si $K\alpha_1$	Si $K\alpha_1$ 无干扰	+4.50/-6.60	53-54	
LIFH	La $L\alpha_1$	La $L\alpha_1$ 无干扰	+6.83/-4.34	283-300	0.88
	Pr $L\beta_1$	选择 $L\beta_1$ , 避开La $L\beta_1$ 对Pr $L\alpha_1$ 的干扰	+5.04/-1.58	334-345	1.64
	Gd $L\beta_1$	选择 $L\beta_1$ , 避开La $L\gamma_{2,3}$ 和Ce $L\gamma_1$ 对Gd $L\alpha_1$ 的干扰	+4.00/-5.50	526-550	2.26
	U $M\beta_1$	选择 $M\beta_1$ , 避开Th $M\beta_1$ 对U $M\alpha_1$ 的干扰	+3.62/-3.49	118-120	4.48
PETH	Th $M\gamma$ , Th $M_3-N_4$ , Th $M_5-P_3$ 对U $M\beta_1$ 干扰, 需校正				
	Ca $K\alpha_1$	Ca $K\alpha_1$ 无干扰	+4.41/-4.07	30-31	0.50
	Sm $L\beta_1$	选择 $L\beta_1$ , 以避免Ce $L\beta_{2,15}$ 对Sm $L\alpha_1$ 的干扰	+1.43/-1.26	346-358	1.41
	Dy $L\alpha_1$	Eu $L\beta_1$ 对Dy $L\alpha_1$ 轻微干扰, 基本可以忽略	+7.70/-5.55	164-168	2.18
LIFL	Eu $L\beta_1$	选择 $L\beta_1$ , 避开Nd $L\beta_3$ , Pr $L\beta_{2,15}$ 对Eu $L\alpha_1$ 的干扰	+6.88/-6.43	295-302	27.34
	Er $L\alpha_1$	Dy $L\alpha_{1,2}$ 对Eu $L\beta_1$ 有干扰, 需校正			
		避开Gd $L\gamma_1$ , Eu $L\gamma_3$			
PETL	Pb $M\beta_1$	Tb $L\beta_1$ 对Er $L\alpha_1$ 有干扰, 需校正	+3.11/-6.19	216-221	12.75
		选择 $M\beta_1$ 以避免Y $L\gamma_{2,3}$ 和Th $M\zeta_{1,2}$ 对Pb $M\alpha_1$ 的干扰	+4.50/-3.60	106-110	4.70

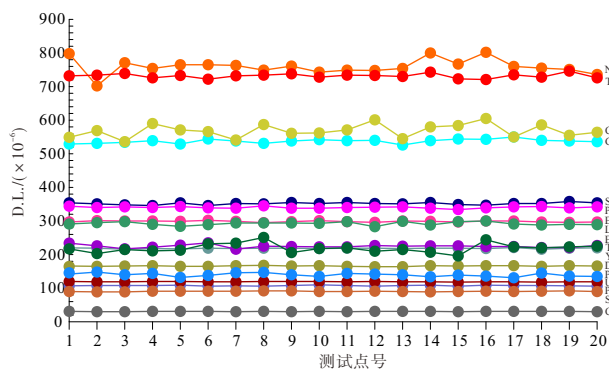
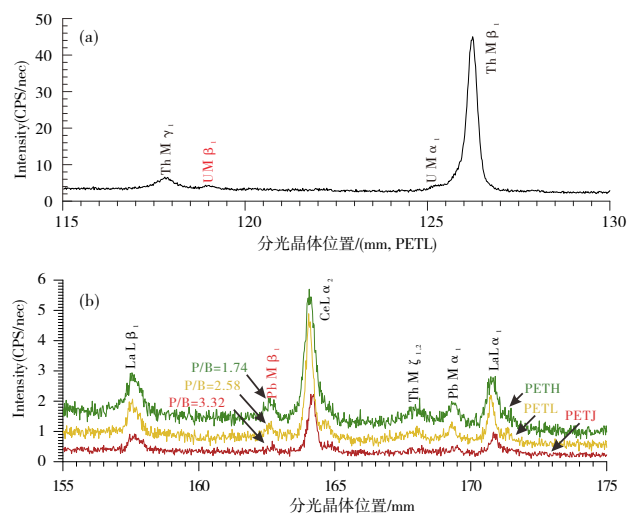


图3 SPI独居石标样分析点各元素的检测限变化图 (分析点n=20)

Fig. 3 Plot of detection limits for analyzed elements of natural monazite standard

和定量分析一致, 均为 15 kV 和 100 nA, 束斑直径 15  $\mu\text{m}$ , 步长 20  $\mu\text{m}$ , 驻留时间 1 s/步。

本次研究主要是通过 JEOL 电子探针自带软件分析各谱仪的波谱扫描图, 并结合 X 射线特征峰



扫描条件: 加速电压 15 kV, 电流 100 nA, 步长 20  $\mu\text{m}$ , 驻留时间 1 s/step, 红色表示独居石分析中元素所用特征线系

图4 SPI独居石标样PETL晶体波谱扫描中Th、U、Pb峰位 Fig. 4 WDS scans around Th, U, Pb peak regions of natural monazite standard

位表来确定各元素,尤其是稀土元素的分析线系、干扰状况和前后背景等关键参数(表2)。从全元素波谱扫描图(图5)可见,SPI独居石标样主要含有Ce、Th、Nd、La、Y、Pr、Sm、Gd、Ca、Tb、Dy、U和Pb等元素,和其化学成分参考值中主要元素基本相吻合。这些元素中,P、Ca、Th、Y元素在PETL晶体上的特征峰基本没有干扰,可采用其一级线系作为分析线系;稀土元素在LIFL晶体上各级特征X射线峰位相近且互相重叠和干扰,一般多用选取不同级次特征峰和干扰系数校正法来处理(Amli and Griffin, 1975),其中La和Ce元素 $La_{\alpha_1}$ 线系的特征峰无干扰,可以直接选为分析线系;Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Eu元素的 $La_{\alpha_1}$ 线系均有干扰,可采用一级 $L\beta_1$ 线系来避开其他元素线系的干扰。尽管如此,仍有少数元素被其他稀土元素线系的干扰,如Er $La_{\alpha_1}$ 对Tb $L\beta_1$ ,Dy $La_{\alpha_1}$ 对Eu $L\beta_1$ 有轻微干扰,需要采用干扰系数校正法进一步处理。

对于电子探针化学定年的关键微量元素U和Pb,U $Ma_{\alpha_1}$ 线系被Th $M\beta_1$ 严重干扰,只能选择U $M\beta_1$ ,但Th $M\gamma_1$ 、Th $M_3-N_4$ 、Th $M_5-P_3$ 对U $M\beta_1$ 仍有一定的干扰(图4a),需要测定Th对U的干扰系数。Pb元素线系的选择取决于线系的信号强度。一般来说,当Pb $M\beta_1$ 信号强度较高时,多选择其作为分析线系,以回避Th $M\zeta_1$ 、 $M\zeta_2$ 对Pb $Ma_{\alpha_1}$ 线系的

干扰,但当Pb $M\beta_1$ 信号强度较弱,为保证信号强度满足分析的基本要求,建议选择Pb $Ma_{\alpha_1}$ ,然后进行Th $M\zeta_1$ 、 $M\zeta_2$ 对Pb $Ma_{\alpha_1}$ 线系的干扰系数校正处理。分析SPI独居石波谱扫描图中Pb特征峰(图4b),PETL分光晶体Pb $M\beta_1$ 线系信号峰背比P/B为2.58,尽管稍低于Pb $Ma_{\alpha_1}$ (P/B=3.03),但可以满足分析需要的峰背比,因此本次分析选择Pb $M\beta_1$ 为分析线系。

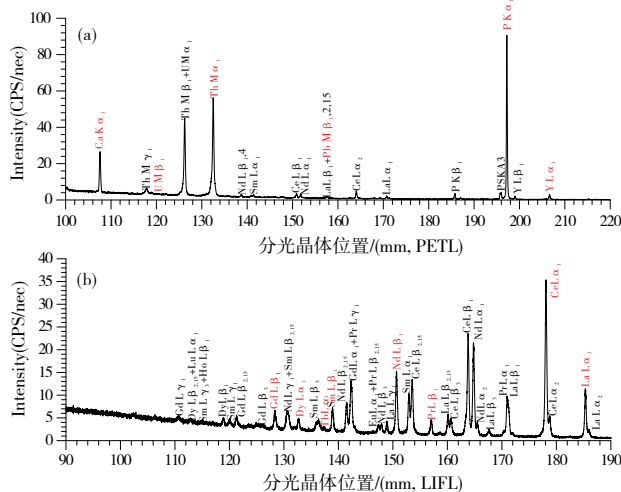
**干扰系数校正** 重叠峰的处理是独居石化学成分分析中的难点和关键点,而对于无法采用其他线系规避的元素干扰可通过干扰校正系数来解决。干扰校正系数的计算方法是(Amli and Griffin, 1975):假设B元素线系被A元素干扰,在不含B元素的A元素标样上测定A元素和B元素的计数强度,然后用B元素的净计数比上A元素的净计数得到干扰校正系数,具体的计算公式如下:

$$\text{干扰校正系数 } C_{A-B}(\%) = \left[ \frac{\text{Net Counts A pos. B}}{\text{Net Counts A}} \right] \quad (4)$$

干扰系数测定可以分为:测单个标样的常规干扰系数法和多个标样的干扰系数曲线拟合修正两种,但由于纯稀土标样的缺乏,很难完成多标样的干扰系数曲线拟合法,因此多采用常规单标样干扰系数法。在准确测定干扰校正系数后,日本电子的电子探针自带标准软件Interference Correction可以很好地扣除干扰峰的影响。

从表2看出,独居石中主要存在Tb $L\beta_1$ 干扰Er $La_{\alpha_1}$ ,Dy $La_{\alpha_1}$ 干扰Eu $L\beta_1$ 和Th $M\gamma_1$ 干扰U $M\beta_1$ 。我们可采用和独居石标样相同的测试条件:加速电压15 kV、束流100 nA、束斑直径5  $\mu\text{m}$ ,分别测定TbPO<sub>4</sub>标样中Tb $L\beta_1$ 和Er $La_{\alpha_1}$ 的净计数,DyPO<sub>4</sub>标样中Dy $La_{\alpha_1}$ 和Eu $L\beta_1$ 的净计数以及ThO<sub>2</sub>标样中Th $M\gamma_1$ 和U $M\beta_1$ 的净计数,然后代入上述公式计算得到干扰校正系数(表3),最后将这些系数输入Interference Correction软件参数框,在执行定量分析时扣除干扰峰的影响,从而得到被干扰元素Tb、Eu和U的真实含量。

**标样和ZAF修正** 和多数仪器分析法一样,电子探针定量分析是一种比较分析方法。定量分析时,需要在相同条件下与标准样品所产生的同一元



扫描条件:加速电压15 kV,电流100 nA,步长20  $\mu\text{m}$ ,驻留时间1 s/步,红色表示独居石分析中元素所用特征线系

图5 SPI独居石标样在PETL晶体(100~220 mm)和LIFL晶体(90~190 mm)的波谱扫描

Fig. 5 WDS scans of natural monazite standard with PETL and LIFL crystal over Rowland circle range from 100-200 mm and 90-190 mm respectively

表3 单元素合成标样中Tb对Er, Dy对Eu和 Th对U的干扰量和干扰系数  
Table 3 Correction factors for Tb interference Er, Dy interference Eu and Th interference U in pure standards

人工合成TbPO <sub>4</sub> 标样		人工合成DyPO <sub>4</sub> 标样		人工合成ThO <sub>2</sub> 标样	
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量	72.44 wt%	ThO <sub>2</sub> 含量	100 wt%
Tb净计数平均值	35725	Dy净计数平均值	174998	Th净计数平均值	18272
Er净计数平均值	11980	Eu净计数平均值	22578	U净计数平均值	648.5
干扰系数C <sub>Tb-Er</sub>	0.335358	干扰系数C <sub>Dy-Eu</sub>	0.129020	干扰系数C <sub>Th-U</sub>	0.035488

素 X 射线强度相比较, 才能确定此元素含量。在理想情况下, 采用化学组成和晶体结构都与待测样品类似的矿物作为标准参考样品, 这样基底效应最小, 从而得到较可靠的分析结果, 但这种情况在实际分析中基本上是不成立的。由于测试样品和标样之间的差异, 定量分析中需要进行基底效应修正。目前氧化物主要的修正方法是 ZAF 修正。ZAF 修正包括原子序数修正 Z、吸收修正 A 和荧光修正 F, 而标样的选择多以 ZAF 值尽量接近 1 为最佳 (周建雄和毛水和等, 1988 ; Pyle et al., 2005 ; 葛祥坤, 2013)。

SPI 独居石标样主要含有 P、Si、Ca、U、Th、Pb 和稀土元素共 18 个元素。自然界含稀土元素且均匀的矿物较少, 因此稀土元素多用人工合成稀土标样校正。目前实验室稀土标样为法国

Toulouse 大学的人工合成 REE[PO<sub>4</sub>] 和美国国家标准局的人工合成含稀土的 Ca 铝硅酸盐玻璃, 而 Y 元素标样除了上述两套标样, 还有 SPI 公司的含 Y-石榴石。独居石属于正磷酸盐矿物, 从标样选择原则出发, 和独居石同结构的人工合成 REE[PO<sub>4</sub>] 明显优于含稀土的 Ca 铝硅酸盐玻璃, 实测 ZAF 值均为 1 左右, 表明人工合成 REE[PO<sub>4</sub>] 为稀土元素分析最佳标样。本次分析中, 大多数稀土含量都采用 REE[PO<sub>4</sub>] 标样校正, 而 Tb 和 Gd 这两个元素由于采用相应的 REE[PO<sub>4</sub>] 标样修正后含量始终偏低, 后采用人工合成的稀土 Ca 铝硅酸盐玻璃校正得到接近标样推荐值的测量值。Th、U 和 Pb 标样选择了 U、Th 氧化物标样 UO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub> 和合成 Pb 玻璃 (表 4)。

表4 SPI独居石标样化学成分分析中各元素的标样和实测点ZAF平均值 (wt%, n=20)  
Table 4 Standards and average ZAF (wt%, n=20) for analysis elements of SPI monazite standards

元素	标样和具体含量/wt%	ZAF平均值	Z平均值	A平均值	F平均值
Si	SPI-Albite, Na <sub>2</sub> O 11.68, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19.76, SiO <sub>2</sub> 68.76, K <sub>2</sub> O 0.17, CaO 0.23	1.0948	0.8583	1.2806	0.9961
P	合成SmPO <sub>4</sub> , Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 71.06, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 28.94	0.9227	1.0012	0.9217	0.9999
Ca	合成(Gd, Tb, Tm, Eu) <sub>2</sub> CaSiAl <sub>3</sub> O <sub>9</sub> 玻璃, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30.52, SiO <sub>2</sub> 26.96, CaO 25.16, Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.20, Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.35, Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.35, Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.46	0.9351	0.8879	1.0638	0.9900
Y	合成YPO <sub>4</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 61.40, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 38.60	1.2445	0.9355	1.3303	1.0000
La	合成LaPO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 69.65, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30.35	1.0148	0.9935	1.0257	0.9960
Ce	合成CePO <sub>4</sub> , Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 69.81 wt%, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30.19	1.0091	0.9907	1.0208	0.9977
Pr	合成PrPO <sub>4</sub> , Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 69.90, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30.10	1.0018	0.9863	1.0165	0.9992
Nd	合成NdPO <sub>4</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70.32, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 29.68	1.0107	0.9918	1.0195	0.9995
Sm	同P元素的分析标样	1.0393	1.0009	1.0384	1.0000
Eu	合成EuPO <sub>4</sub> , Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 71.26, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 28.74	1.0399	1.0001	1.0398	1.0000
Gd	同Ca元素的分析标样	0.9042	0.8695	1.0398	1.0000
Tb	同Ca元素的分析标样	0.9015	0.8675	1.0393	1.0000
Dy	合成DyPO <sub>4</sub> , Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72.44, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 27.56	1.0550	1.0190	1.0354	1.0000
Er	合成ErPO <sub>4</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72.94, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 27.06	0.8928	0.8587	1.0397	1.0000
Pb	合成Pb玻璃, PbO 35.23, SiO <sub>2</sub> 29.15, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19.43, CaO 16.20	1.0652	0.9373	1.1365	1.0000
Th	合成ThO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> 100	1.2390	1.1798	1.0502	1.0000
U	合成UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> 100	1.2251	1.1824	1.0361	1.0000

#### 4 分析结果的准确性和精度

基于上述分析测试条件和相应参数,本研究连续测定了20个SPI独居石标样化学成分(表5)。从表中可以看出,主量元素P、Ce、Th、Nd、La相对标准误差多低于2%;而含量介于1~5 wt%的元素Y、Pr、Sm和Gd,除Sm以外,相对标准误差均低于1%,而对于独居石中微量元素Ca、Tb相对标准误差均低于1%,U、Pb、Dy、Eu、Er相对标准误差多为3%~8%,数据准确度和精度总体较高,实现了主量元素和微量元素的精准测定,为后期独居石样品的化学成分和电子探针定年整合分

析奠定了基础。

分析中主要存在问题是Si和Sm两个元素平均含量相对标样推荐值的偏差较大,高于10%。为解决该问题,分别从这两个元素的特征峰干扰、标样的选择和多道谱仪同测元素等多个方面进行了进一步的分析 and 尝试。对于特征峰的干扰,X射线手册提供的Si和Sm两者前后背景设置范围均无其他线系的干扰,峰位处有Nd(L3 $\alpha_2$ ,峰位77.64)对Si(K $\alpha_1$ ,峰位77.47 mm),Tb(L $\alpha_1$ ,峰位137.44 mm)对Sm(L $\beta_1$ ,峰位138.94 mm)的轻微干扰,通过测定干扰系数CNd-Si和CTb-Sm(分别为0.022843和0.003327)并用于定量分析校正,但最

表5 SPI独居石标样化学成分测定结果和相对标准偏差  
Table 5 Analytical results and RSD of chemical composition of SPI monazite chemical composition

点号/元素	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Total
1	1.90	27.04	0.92	1.91	9.40	24.87	2.89	11.23	3.72	0.12	2.68	0.40	0.96	0.12	0.31	11.92	0.17	100.57
2	1.91	26.47	0.91	2.08	9.28	24.66	2.96	11.09	3.72	0.10	2.59	0.41	1.01	0.13	0.26	11.74	0.18	99.47
3	1.89	26.82	0.93	2.14	9.11	24.21	2.92	10.80	3.74	0.11	2.56	0.26	0.99	0.18	0.31	11.91	0.20	99.08
4	1.91	26.78	0.91	2.05	9.30	24.56	2.90	10.98	3.86	0.05	2.57	0.56	0.96	0.15	0.27	11.86	0.20	99.85
5	1.90	26.55	0.91	2.02	9.21	24.42	2.92	10.77	3.74	0.13	2.52	0.39	0.99	0.17	0.30	11.71	0.18	98.82
6	1.90	27.18	0.90	2.04	9.27	24.54	2.98	11.05	3.83	0.08	2.53	0.43	1.00	0.11	0.27	11.94	0.22	100.26
7	1.89	26.64	0.91	2.04	9.25	24.68	3.03	10.95	3.81	0.10	2.50	0.39	1.00	0.15	0.29	11.95	0.20	99.75
8	1.91	26.86	0.90	1.89	9.24	23.97	2.96	11.06	3.79	0.14	2.67	0.41	0.95	0.12	0.31	11.83	0.17	99.17
9	1.91	26.54	0.91	1.89	9.41	24.70	3.00	10.91	3.73	0.10	2.61	0.39	0.97	0.18	0.30	11.99	0.17	99.69
10	1.95	26.61	0.90	1.97	9.24	25.22	3.04	11.21	3.67	0.10	2.49	0.40	0.99	0.16	0.28	11.84	0.19	100.23
11	1.94	26.42	0.91	1.94	9.28	24.78	2.98	10.90	3.75	0.12	2.44	0.31	1.01	0.13	0.30	11.83	0.20	99.22
12	1.91	26.79	0.92	2.06	9.24	24.20	3.01	10.50	3.79	0.11	2.52	0.40	1.00	0.15	0.30	11.91	0.19	98.99
13	1.93	26.73	0.90	1.96	9.25	24.50	2.92	11.02	3.82	0.11	2.61	0.37	0.98	0.15	0.28	11.92	0.20	99.65
14	1.91	26.80	0.87	1.90	9.30	24.60	2.91	10.83	3.77	0.10	2.61	0.36	0.95	0.16	0.29	11.90	0.21	99.43
15	1.89	27.12	0.91	2.10	9.30	24.86	2.97	11.03	3.84	0.11	2.46	0.48	1.02	0.13	0.29	11.84	0.20	100.55
16	1.87	27.24	0.94	2.08	9.22	24.24	2.98	11.00	3.82	0.14	2.50	0.52	0.99	0.14	0.29	11.69	0.19	99.83
17	1.88	26.75	0.89	1.91	9.27	24.29	2.94	10.91	3.82	0.08	2.35	0.47	0.95	0.10	0.28	11.89	0.20	98.94
18	1.88	26.85	0.92	2.17	9.32	24.77	2.99	10.78	3.81	0.12	2.46	0.41	1.00	0.16	0.28	11.90	0.22	100.02
19	1.92	26.57	0.90	1.94	9.30	24.22	3.05	11.14	3.64	0.14	2.53	0.23	0.98	0.17	0.31	11.71	0.21	98.95
20	1.89	26.48	0.92	1.97	9.34	24.90	2.97	10.90	3.72	0.15	2.61	0.42	0.97	0.12	0.30	11.73	0.19	99.59
平均值	1.90	26.76	0.91	2.00	9.28	24.56	2.96	10.95	3.77	0.11	2.54	0.40	0.98	0.14	0.29	11.85	0.19	99.60
SPI独居石标样参考值	1.72	27.04	0.90	2.00	9.48	25.04	2.97	11.00	3.20	0.12	2.56	0.40	0.92	0.15	0.30	11.80	0.20	99.70
RSD(%)	-10.67	1.03	-0.86	-0.13	2.15	1.92	0.17	0.44	-17.75	7.83	0.79	0.05	-6.91	5.20	3.23	-0.43	3.45	-0.10

终校正后得到的 Si 和 Sm 含量数据变化很小, 相对标准偏差基本没有降低, 因此基本可以忽略 Nd 和 Tb 干扰峰对 Si 和 Sm 含量的影响; 对于 Sm 元素, 本次研究分别对比人工合成  $\text{SmPO}_4$  和含稀土的 Ca 铝硅酸盐玻璃作为校正标样的含量数据, 总体上人工合成  $\text{SmPO}_4$  标样 ZAF (1.0393) 优于含稀土的 Ca 铝硅酸盐玻璃 (ZAF 为 0.9103,  $n=9$ ), 其校正后含量相对更接近标样参考值; 而对 Si 元素的分析, 尝试了多道谱仪 (TAP, TAPL) 同时分析, 含量数据也基本无变化。尽管上述多种方法的尝试都未能解决 Si 和 Sm 两个元素含量相对偏差略高的问题, 但它们对独居石总含量的影响较小, 总体上 Si 和 Sm 含量实测值仍能采用。

## 5 方法总结和建议

对于独居石化学成分和微量元素的测试条件, 最新的研究主要是建立在法国 Cameca SX100 Ultrachron (配置有大罗兰圆 R=160 mm 大分光晶体 LPET/LLIF, Konečný et al., 2018), Cameca SX50 (Montel et al., 2018) 和日本电子 JEOL JXA-8530F (配置 PET/LIF, PETH/LIFH 分光晶体, Shimizu et al., 2017) 等电子探针上, 且集中于 Pb 元素的精准测定, 而本文在日本电子场发射电子探针 JXA-8530F Plus 和大罗兰圆 (R=140 mm) 大分光晶体 PETL/LIFL 的基础上, 建立了精准测定独居石标样主微量元素的分析测试条件, 为后续独居石样品化学成分、化学定年以及 LA-ICPMS 微量元素分析提供精准的数据。通过本次研究, 可得出以下主要认识。

(1) 由于独居石化学成分的复杂性, 因此在定量分析前, 对待测独居石样品都有必要开展全元素精细波谱扫描的工作, 以初步掌握所含主要元素种类和信号强度的高低, 并了解各特征峰之间的重叠关系。

(2) Th 在独居石中呈完全类质同象置换, 因此独居石中 Th 含量变化范围很大, 可以从几 wt% 到十几 wt%, 而 Th 的含量决定了其放射性衰变产生的 Pb 含量高低及其 Pb 峰线系的选择。一般来说, 高 Th 独居石, Pb 元素信号足够强, 分析多选  $\text{M}\beta_1$  线系, 能较好地避开 Y  $\text{L}\gamma_{2,3}$  和 Th  $\text{M}\zeta_{1,2}$  干扰, 但对于低 Th 独居石, 其放射性衰变产生的 Pb 含量低,

$\text{M}\beta_1$  线系的信号强度非常弱, 峰背比值小, 无法满足定量的基本要求, 建议选择信号强度较强的 Pb  $\text{M}\alpha_1$  线系作为分析线系, 再采用干扰系数法扣除 Y  $\text{L}\gamma_{2,3}$  和 Th  $\text{M}\zeta_{1,2}$  的影响。

(3) 在 SPI 独居石微量元素含量精准分析中, 最难准确分析的元素是 Dy、Tb、Eu、Er, 其含量参考值仅为 0.92 wt%、0.40 wt%、0.12 wt%、0.15 wt%, 而且它们的特征 X 射线相互干扰也更为严重。为准确分析这些微量元素, 在每次测试前必须用高含量标样  $\text{REE}[\text{PO}_4]$  精准寻峰后锁峰, 以保证获得较高的信号计数和峰背比, 从而确保测量数据的准确性。

**致谢:** 本文的研究得到了许多同仁 (行) 的大力支持和帮助, 评审专家提出了很多宝贵的修改意见, 在此一并表示衷心感谢。

## 参考文献(References):

- 葛祥坤. 2013. 电子探针定年技术在铀及含铀矿物测年中的开发与研究[D]. 北京: 核工业北京地质研究院.
- 王濮, 潘兆楹, 翁玲宝. 1994. 系统矿物学(中) [M]. 北京: 地质出版社.
- 姚立. 2008. 低含量, 微量元素的电子探针分析方法研究与应用[D]. 长春: 吉林大学.
- 周剑雄, 毛水和. 1998. 电子探针分析[M]. 北京: 地质出版社.
- Amlı R and Griffin W L. 1975. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors [J]. *American Mineralogist*, 60: 599–606.
- Bethe H. 1930. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie [J]. *Ann. Phys.*, 397: 325–400.
- Engi M. 2017. Petrochronology based on REE-minerals: monazite, allanite, xenotime, apatite: methods and applications [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 83: 365–418.
- Förster H J. 1998. The chemical composition of REE–Y–Th–U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge–Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)–brabantite solid solution series [J]. *American Mineralogist*, 83(3–4): 259–272.
- Heinrich K F J. 1981. *Electron Beam X-Ray Microanalysis* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Jercinovic M J and Williams M L. 2005. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects [J]. *American Mineralogist*, 90(4): 526–546.
- Jercinovic M J, Williams M L and Lane E D. 2008. In-situ trace element analysis of monazite and other fine-grained accessory minerals by EPMA [J]. *Chemical Geology*, 254(3–4): 197–215.
- Kohn M J and Vervoort J D. 2008. U–Th–Pb dating of monazite by single collector ICP-MS: Pitfalls and potential [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(4): 1–16
- Konečný P, Kusiak M A and Dunkley D J. 2018. Improving U–Th–

- Pb electron microprobe dating using monazite age references [J]. *Chemical Geology*, 484(1): 22–35.
- Kosler J, Tubrett M N and Sylvester P J. 2001. Application of Laser Ablation ICP-MS to U–Th–Pb dating of monazite [J]. *Geostandards Newsletter*, 25(2–3): 375–386.
- Li Q L, Li X H, Lan Z W, et al. 2013. Monazite and xenotime U–Th–Pb geochronology by ion microprobe: Dating highly fractionated granites at Xihuashan tungsten mine, SE China [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166 (1): 65–80.
- Liu Z C, Wu F Y, Yang Y H, et al. 2012. Neodymium isotopic compositions of the standard monazites used in U–Th–Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 334(12): 221–239.
- Shimizu M, Shibata K, Suzuki K, et al. 2017. CHIME monazite dating: Pb analysis on an RR=100 mm spectrometer and correction of interferences between Th, U, and Pb with natural monazite [J]. *Journal of Mineralogical & Petrological Sciences*, 112(2): 88–96.
- Meldrum A, Boatner L A, Weber W J, et al. 1998. Radiation damage in zircon and monazite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2509–2520.
- Montel J M, Foret S, Veschambre M, et al. 1996. Electron microprobe dating of monazite [J]. *Chemical Geology*, 131(1–4): 37–53.
- Montel J M, Kato T, Enami M, et al. 2018. Electron-microprobe dating of monazite: The story [J]. *Chemical Geology*, 484(5): 4–15.
- Parrish R R. 1990. U–Pb dating of monazite and its application to geological problems [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27(11): 1431–1450.
- Pyle J M, Spear F S, Wark D A, et al. 2005. Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages [J]. *American Mineralogist*, 90(4): 547–577.
- Poitrasson F, Chenery S and Shepherd J T. 2000. Electron microprobe and LA–ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: implications for U–Th–Pb geochronology and nuclear ceramics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19): 3283–3297.
- Seydoux-Guillaume AM, Philippe G, Richard W, et al. 2003. Transmission electron microscopic study of polyphase and discordant monazites: site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique [J]. *Geology*, 31 (11): 973–976.
- Suzuki K and Adachi M. 1991. The chemical Th–U–total Pb isochron ages of zircon and monazite from the gray granite of the Hida terrane, Japan [J]. *Journal of Earth and Planetary Sciences*, 38(1): 11–37.
- Suzuki K and Kato T. 2008. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data [J]. *Gondwana Res.*, 14 (4): 569–586.
- Williams M L and Jercinovic M J. 2002. Microprobe monazite geochronology: Putting absolute time into microstructural analysis [J]. *Journal of Structural Geology*, 24(6–7): 1013–1028.
- Williams M L, Jercinovic M J and Hetherington C J. 2007. Microprobe monazite geochronology: Understanding geologic processes by integrating composition and chronology [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35(1): 137–175.