

УДК 553.495:549.514.81

**Т.Н. Лупашко, Е.А. Ильченко,
Л.С. Дерский, А.М. Калиниченко, Н.Н. Багмут, Д.Н. Щербак**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: Ilchenko@igmof.gov.ua

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ЖЕЛТОРЕЧЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, УКРАИНСКИЙ ЩИТ (ПО ДАННЫМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРОСКОПИИ)

Выполнено исследование примесных и собственных дефектов структуры циркона Желтореченского месторождения редкометалльных (U, Zr, REE, Hf, Sc, V) руд с применением методов фотолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии. Для разных генераций циркона, сформированных в ходе эволюции гидротермально-метасоматического процесса, установлены изменения в состоянии кристаллической структуры (степени кристалличности, составе и концентрациях собственных и примесных дефектов) и выявлена закономерная связь с условиями их образования (преобразования). Наиболее высокие дефектность структуры и интенсивность гидратации аморфизованных участков свойственны малакону, главному циркониевому минералу месторождения.

Введение. Первые промышленные запасы урановых руд в Украине связаны с открытием в середине прошлого века в железистых толщах Криворожья Желтореченского месторождения ураноносных альбититов, уникального по комплексному составу редких (Zr, V) и редкоземельных (REE, Sc) элементов в сочетании с разнообразной урановой минерализацией (уранинит, браннерит, настурин, коффинит и др.). Его детальному и всестороннему изучению посвящен целый ряд научных статей и монографий [1–4, 7, 10, 11, 16, 20, 26 и др.], но вопросы источника рудных компонентов до сих пор окончательно не решены и во многом дискуссионны. В связи с тем, что данный генетический тип месторождений имеет большое промышленное значение, продолжение научных исследований, проводимых с целью накопления новых экспериментальных данных для генетико-информационного анализа закономерностей формирования редкоме-

талльной минерализации, весьма актуально и сегодня [3, 7 и др.].

Цель работы — исследование кристаллохимических особенностей циркона — значимого рудного и характерного акцессорного минерала этого месторождения, с помощью методов фотолюминесценции (ФЛ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Большой интерес к исследованию реальной структуры циркона с разной степенью метамиктности кристаллов методами люминесценции и спектроскопии вызван высокой генетической информативностью его минералогических и спектроскопических свойств [8, 14, 17, 18, 23, 30, 36 и др.] и широким его распространением в породах разного состава и происхождения.

Желтореченское редкометалльное месторождение [1–4, 7, 10 и др.] приурочено к Криворожско-Кременчугской металлогенической зоне, сформированной в краевой части Среднеприднепровского геоблока Украинского щита (УЩ). Основная рудоконтролирую-

© Т.Н. ЛУПАШКО, Е.А. ИЛЬЧЕНКО,
Л.С. ДЕРСКИЙ, А.М. КАЛИНИЧЕНКО,
Н.Н. БАГМУТ, Д.Н. ЩЕРБАК, 2012

шая структура месторождения — узкая син-клиальная складка с вертикальным падением осевой поверхности, разбитая на блоки продольными и диагональными разрывами. Месторождение слабоэродированное, локализовано в метаморфических породах криво-рождской серии — в сланцевых и железисто-кремнистых горизонтах саксаганской свиты (нижние горизонты месторождения), доломитовых и кварцевых горизонтах гданцевской свиты (верхние горизонты). Вариации в составе метасоматитов обусловлены разнообразием исходных пород и интенсивностью их переработки в зависимости от проявлений разных стадий гидротермально-метасоматического процесса — натриевой щелочной, карбонатно-натриевой и карбонатной. Так, биотитовые сланцы саксаганской свиты преобразованы в альбититы с эгирином и щелочными амфиболами, браннеритом, уранинитом и настураном; железисто-кремнистые породы — в эгириниты, магнетит-рибекитовые, мартит-карбонатные метасоматиты с уранинитом. С доломитами и кварцитами гданцевской свиты связаны альбититы, рибекит-акмитовые, рибекит-акмит-карбонатные, рибекит-тремолит-карбонатные и другие метасоматиты. Интенсивное развитие стадий натриево-карбонатного и карбонатного метасоматоза привело к замещению в них доломита тальком и кальцитом с последующим образованием тальк-карбонатных пород. К их линейно вытянутым послойным зонам расчленения и дробления приурочены пласто-, столбо- и линзообразные залежи урансодержащих малакон-апатитовых руд. Металлогеническая специализация редкометалльных метасоматитов нижних и верхних горизонтов месторождения — урановая и уран-ванадиевая соответственно.

В редкометалльных метасоматитах Желто-реченского месторождения присутствуют циркон и малакон. Прозрачные светло-розовые и бесцветные короткопризматические и дипирамидальные кристаллы циркона размером от 0,5 до 0,1—0,25 мм образуют редкую вкрапленность и гнезда в альбититах с эгирином и щелочными амфиболами нижних горизонтов месторождения. Эти породы также часто содержат непрозрачные желто-бурые и коричневые кристаллы малаконизированного циркона, для которых отмечается наличие ядер, ноздреватая поверхность и округление граней.

В тальк-карбонатных метасоматитах верхних горизонтов месторождения аморфная разновидность циркона — малакон преобладает над редкими идиоморфными и в разной степени метамиктизированными кристаллами циркона и образует гнездообразные скопления и прожилковые выделения. Малакон чаще встречается в виде индивидов изометричного облика размером от 0,05 до 0,1 мм, иногда представлен зональными полуразрушенными кристаллами короткопризматического и дипирамидального габитуса размером 0,1—0,5 мм. Для последних характерно наличие деформационных и коррозионных микроструктур, а также проявление вторичной блочности. Малакон светло-серый, бурый или красновато-бурый. Буровато-кирпично-красный цвет его индивидам придает рассеянный пылевидный гематит, покрывающий их тонкими пленками или выполняющий микротрещины хрупких деформаций.

Образцы и методы исследования. Исследования проводились для мономинеральной фракции (<0,5 мм) малакона (пр. 12769/266,5), выделенной из технологической пробы урансодержащей малакон-апатитовой руды в зоне дробления тальк-карбонатных метасоматитов верхних горизонтов месторождения. Заметим, что ранее эта репрезентативная проба малакона как эталонная использовалась для определения абсолютного возраста, который составил 1770 ± 50 млн лет и оказался весьма близким к датировкам настурана (пр. 12769/1245) — 1785 ± 20 млн лет, распространенного в альбититах нижних горизонтов [2, 3, 20].

С помощью микрорентгеноспектрального анализа в химическом составе малакона установлены [3] следующие компоненты, %: UO_2 — 0,42; ThO_2 — 0,01; Y_2O_3 — 0,36; ΣTR_2O_3 — 1,46; ZrO_2 — 63,39; CaO — 1,79; PbO — 0,21.

Предполагая однородный состав исследуемой пробы малакона, авторы планировали провести его комплексное целенаправленное изучение с привлечением перечисленных выше методов, т. е. примесные и собственные дефекты изучить методами ФЛ и ЭПР, степень кристалличности и фазовый состав — методами ЭПР, ЯМР и ИК-спектроскопии, а содержание протонов изоморфных ОН-групп и молекулярной воды — методом ЯМР. Но при первом же визуальном просмотре пробы под бинокляром на фоне преимущественно содержания изометричных с выпуклыми и

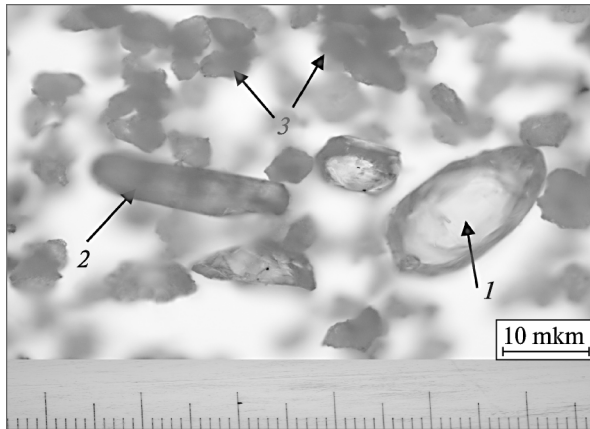


Рис. 1. Полнокристаллический циркон (1), полуметамиктный циркон (2) и малакон (3)

Fig. 1. Holocrystalline zircon (1), partly metamict zircon (2) and malakon (3)

искривленными гранями и раковистым изломом зерен малакона в ней в небольшом количестве были выявлены прозрачные идиоморфные или в разной мере замутненные со сглаженными гранями короткопризматические кристаллы циркона. Особенно четко индивиду циркона и малакона различаются между собой под люминесцентным микроскопом: ФЛ циркона — бело-розовая, светло-желтая и желто-коричневая, а малакона — зеленая, зеленовато-голубая или голубая. Дальнейший детальный анализ морфологических очертаний, визуальной окраски и прозрачности кристаллов циркона и зерен малакона в сочетании с установленными для них параметрами ФЛ (конфигурация спектров, цвет и яркость излучения) позволил выделить в исследуемой пробе кристаллические циркон-I и циркон-II (<1 %), метамиктизированный циркон-III (~10 %), малакон-I и малакон-II (~90 %). Поэтому поставленные перед авторами задачи несколько усложнились: используя разное сочетание методов ФЛ, радио- и ИК-спектроскопии при исследовании отдельных разновидностей циркона, установленных в пробе, получить наиболее полную информацию о состоянии их кристаллической структуры (степени кристалличности, составе и концентрациях собственных и примесных дефектов), выявить и проанализировать закономерную связь с условиями образования (или преобразования).

Учитывая ограниченное количество некоторых из выделенных разновидностей минерала, материал пробы для исследования был

распределен следующим образом. ФЛ-свойства циркона и малакона изучали для отдельных индивидов всех их разновидностей. Метод ЭПР использован при исследованиях кристаллического циркона (циркон-I + циркон-II) и малакона (смесь зерен малакона-I и II с ФЛ разного цвета). Заметим, что выделить под люминесцентным микроскопом необходимое количество циркона-I и циркона-II, а также малакона-I и малакона-II для ЭПР-исследований оказалось невозможным: первых — из-за ничтожно низкого содержания кристаллов, а вторых — из-за малого размера зерен (0,1—0,2 мм). По этой же причине с помощью метода ИК-спектроскопии изучали смесь зерен малакона-I—II. Для ИК-спектроскопического исследования, кроме того, были отобраны коричневые непрозрачные кристаллы метамиктного циркона-III. Методом ЯМР, требующим большой навески вещества, была исследована усредненная валовая проба (малакон + циркон).

В связи с тем, что в ИК-спектрах малакона был обнаружен дублет полос поглощения кварца, а ранее [12] в ЭПР-спектре малакона также отмечалось наличие сигнала от центра "кварцевого типа" с параметрами, близкими к таковым для E'_1 -центра в кварце и стеклообразной фазе SiO_2 , методом ЭПР для сравнения изучались парамагнитные центры в кварце. Для этой цели был взят образец кварца из грейзенов Пержанского бериллиевого месторождения (Волынский блок, УЩ), ассоциирующий с урансодержащим флюоритом [34].

Отметим, что в данной работе авторы не ставили перед собой задачу обсуждения моделей примесных и собственных центров в цирконе и кварце, зафиксированных методами ФЛ и ЭПР, так как они с достаточно большой достоверностью описаны в цитируемой литературе.

Спектры ФЛ индивидуальных кристаллов (зерен) циркона (малакона), исходных и прокаленных на воздухе при 1173 К в течение 20 и 60 мин, регистрировали в диапазоне 400—700 нм на люминесцентном микроскопе "Люмам-1" с монохроматором МУМ-1 (дифракционная решетка 600 штр/мм).

ИК-спектры исходного и отожженного (1173 К, 60, 180 мин) циркона и малакона получены на спектрометре UR-20 в диапазоне 400—1400 cm^{-1} с использованием стандартной методики таблеток с KBr (0,7 мг образца на 150 мг KBr).

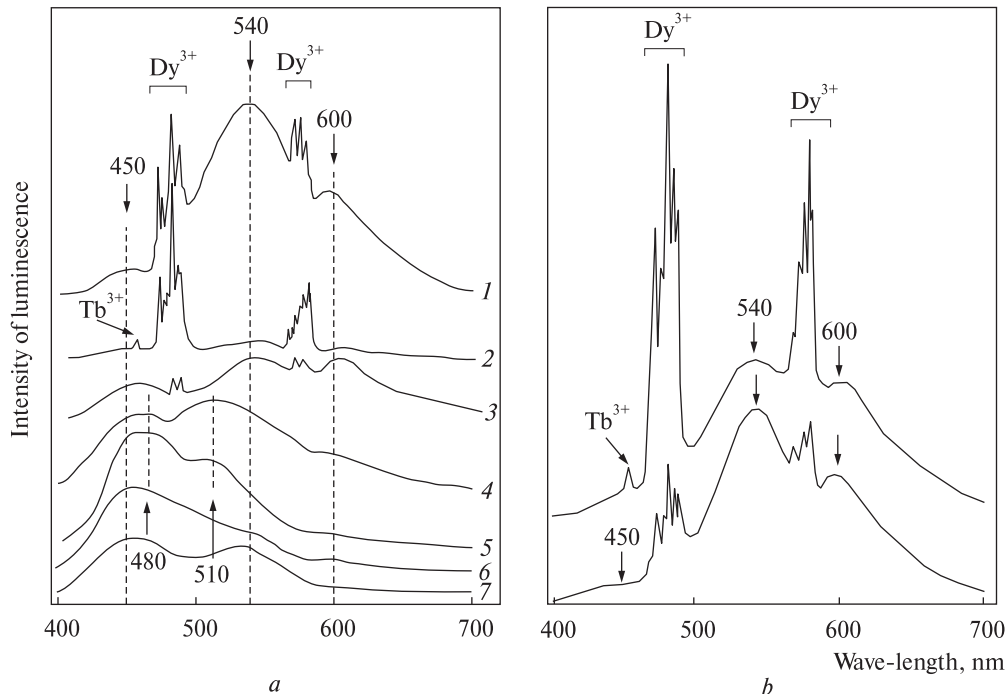


Рис. 2. Спектры ФЛ циркона (300 К) из: *a* — урансодержащей малакон-апатитовой руды в тальк-карбонатных метасоматитах Желтореченского месторождения: циркон с совершенной структурой: 1 — циркон-I, 2 — циркон-II; метамиктный циркон: 3 — циркон-III; малакон: 4 — малакон-I с зеленой ФЛ, 5 — малакон-Ia с зеленовато-голубой ФЛ, 6 — малакон-II с голубой ФЛ, 7 — малакон, облученный рентгеном (60 мин) после отжига (1173 К, 20 мин); *b* — эгирин-амфиболовых метасоматитов Катугинского Nb-Ta-Zr-TR месторождения (Россия)

Fig. 2. Photoluminescence spectra of zircon (300 K) from: *a* — uranium-containing malacon-apatite ore in talk-carbonate metasomatites of Jeltorechensk deposit: zircon with perfect structure: 1 — zircon-I, 2 — zircon-II; metamict zircon: 3 — zircon-III; malacon: 4 — malakon-I with green PhL, 5 — malakon-Ia with a greenish-blue PhL, 6 — malakon-II with blue PhL, 7 — X-ray irradiated after annealing (1173 K, 20 min) malacon (60 min); *b* — aegirin-amphibol metasomatites of Katugin Nb-Ta-Zr-TR deposit (Russia)

ЭПР-спектры порошковых образцов циркона, малакона и кварца (навеска 5, 20 и 20 мг соответственно) записаны на серийном спектрометре трехсантиметрового диапазона "РЭ-1306" (эталон — сигнал от иона Mn^{2+} в кристалле MgO) при разных значениях СВЧ-мощности.

ЯМР-спектры (MAS на ядрах 1H и ^{29}Si ; спектрометр *Avance-400, Bruker*, частота вращения 5 кГц) сняты для исходного и отожженного в температурном интервале 300—1123 К (по 20 мин) порошкового образца валовой пробы (циркон + малакон, навеска 200 мг).

Все исследования проведены при комнатной температуре.

Результаты эксперимента. Фотолюминесценция и ИК-спектроскопия. Прозрачные светлорозовые или бесцветные кристаллы циркона-I и циркона-II и их осколки наименее распространены в исследуемой пробе (единичные индивиды) (рис. 1). Их спектр ФЛ состоит из широких бесструктурных полос излучения

собственных дефектов кремнекислородных тетраэдров примесно-вакансионной природы (типа $[SiO_m]^{n-}$) и линий излучения примесных ионов REE. Четкая структура линий REE, одинаковых по интенсивности в спектрах исходных и отожженных кристаллов, указывает на высокую степень кристалличности циркона-I и циркона-II (рис. 2, *a*).

Кристаллы циркона-I люминесцируют ярким светло-желтым цветом. В спектрах ФЛ (рис. 2, *a*, 1) зафиксированы три интенсивные полосы излучения с $\lambda_{max} = 450, 540$ и 600 нм с соотношением значений интенсивности — $I_{450} < I_{540} > I_{600}$ нм. Согласно литературным данным [8, 9, 24, 25], за полосу 450 нм отвечают центры SiO_4^{3-} с зарядовой компенсацией за счет OH-групп (условно обозначим их как центры $SiO_4^{3-}\cdot OH^-$); 540 — центры SiO_2^- (дивакансия кислорода) и 600 — SiO_3^{3-} (вакансия кислорода). Линии излучения в области 470—490 (электронный переход $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) и 565—582 нм ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) связаны с ионами Dy^{3+} .

Цвет ФЛ циркона-II — яркий бело-розовый. Спектры ФЛ этого циркона составляют слабоинтенсивные полосы излучения центров $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, SiO_2^- и SiO_3^{3-} , весьма интенсивные линии излучения центров ионов Dy^{3+} и слабые — Tb^{3+} (в области 450–465 нм, электронный переход ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$) (рис. 2, а, 2). По данным ФЛ установлено, что циркон-II отличается от циркона-I более высокой концентрацией примесных ионов REE (редкоземельный циркон).

Слабопрозрачные или полностью замутненные желтовато-бурые короткопризматические кристаллы метамиктизированного циркона-III и их осколки (часто с обрамлением по контуру широкой черной каймой) люминесцируют тусклым желто-коричневым цветом. В спектрах ФЛ проявлены все три полосы центров $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, SiO_2^- и SiO_3^{3-} и очень слабые линии центров Dy^{3+} (рис. 2, а, 3). Рост интенсивности линий Dy^{3+} в отожженном цирконе-III (1173 К, 20 мин) свидетельствует о частичном упорядочении его структуры при отжиге. Некоторое восстановление кристалличности циркона-III после отжига отмечается и в ИК-спектрах. В этих образцах с помощью метода ИК-спектроскопии установлена небольшая примесь α -кварца и воды.

Следует отметить, что в цирконах-I и II центры излучения SiO_2^- обладают высокой термической стабильностью, о чем свидетельствует ярко-зеленая люминесценция и сохранение полосы излучения 540 нм в спектрах ФЛ этих кристаллов после прокалывания на воздухе при $T = 1173$ К в течение 20 мин. Полное разрушение центров SiO_2^- наблюдается лишь после более длительного (60 мин) их отжига.

Зернам малакона свойственна ярко-зеленая — малакон-I (рис. 2, а, 4) или ярко-голубая ФЛ — малакон-II (рис. 2, а, 6). Для значительной их части на фоне зеленой ФЛ всего зерна беспорядочно проявлены точки с голубой ФЛ — малакон-Ia (рис. 2, а, 5). У некоторых зерен размер участков с голубой ФЛ заметно увеличивается, сливаясь в пятна. В спектрах малакона-I—Ia (рис. 2, а, 4 и 5), по сравнению со спектрами циркона-III, установлен постепенный рост интенсивности полосы центров SiO_2^- . При этом зафиксировано ее заметное уширение со смещением максимума от 540 к 510 нм. В спектрах малакона-Ia с зеленовато-голубой и малакона-II с голубой

ФЛ по интенсивности доминирует значительно уширенная полоса центров $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ с расплывчатым максимумом в области 450–480 нм (рис. 2, а, б). Следует подчеркнуть, что в спектрах ФЛ малакона, в отличие от спектров циркона, полоса излучения центров SiO_3^{3-} очень слабая или вообще отсутствует, а линии излучения ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} не зафиксированы как для исходных, так и прокаленных его зерен.

Кратковременный (20 мин) отжиг малакона на воздухе приводит к разрушению всех центров. После рентгеновского облучения отожженных зерен зеленоватое их излучение восстанавливается и в спектрах ФЛ вновь появляются достаточно интенсивные полосы с максимумами 450–480 и 540 нм (рис. 2, а, 7).

ИК-спектр малакона-I—II характеризуется существенным наклоном фоновой линии и состоит из сильной очень широкой бесструктурной полосы валентных колебаний ν_3 с максимумом ~ 970 cm^{-1} и сильно уширенных полос ~ 625 и 445 cm^{-1} деформационных колебаний ν_2 тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 3, а). Как было установлено ранее [14, 23, 35], диффузность всех полос поглощения — главная особенность ИК-спектров полностью метамиктных цирконов, в том числе и малакона. В качестве примесей отмечаются α -кварц и вода. Прокалывание в течение 3 ч приводит к частичному восстановлению структуры циркона (рис. 3, б), на что указывают уменьшение наклона фоновой линии, сужение и увеличение интенсивности всех полос в ИК-спектре, расщепление полосы ν_3 на две составляющие. При этом некоторое уменьшение полуширины полос колебаний ν_3 , сопровождающееся их частотным сдвигом, приводит к повышению степени дифференциации отдельных ее составляющих по сравнению со спектром полнокристаллического циркона (рис. 3, в). Это наблюдалось нами и ранее в спектрах отожженных образцов сильно метамиктного циркона из бериллиевых метасоматитов и малакона из урановых альбититов [14, 23]. Кроме того, установлено, что в результате прокалывания малакон теряет часть воды.

Электронный парамагнитный резонанс. Спектры ЭПР (мощность СВЧ 5 мВт и амплитудная модуляция 0,05 мТ) полнокристаллического циркона (циркон-I—II) и малакона (малакон-I—II) из изученной пробы, а также кварца из грейзенов приведены на рис. 4. В

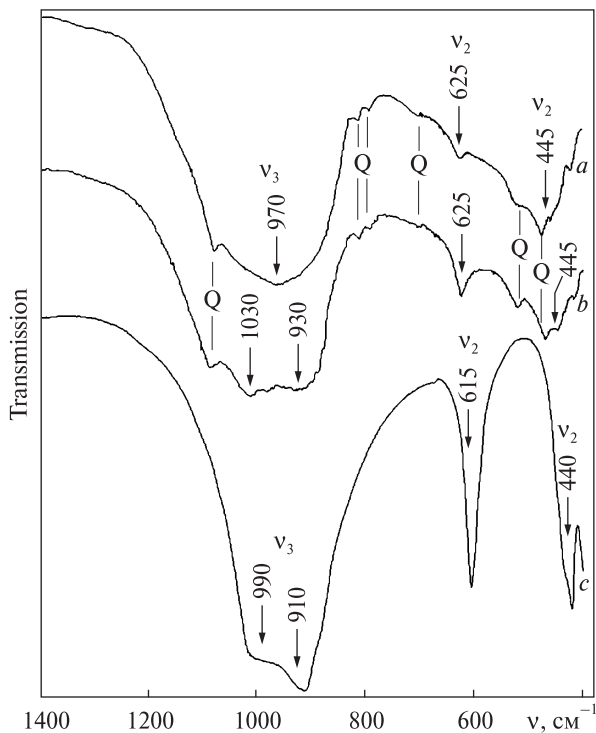


Рис. 3. ИК-спектры малакона (a, b) и кристаллического циркона (c) в области 1400—400 см⁻¹: a — исходный малакон, b — малакон отожженный (1173 K, 180 мин), c — эталонный образец кимберлитового циркона, трубка Секхаменг, Лесотто. Q — полосы поглощения кварца

Fig. 3. IR spectra of malacon (a, b) and crystalline zircon (c) in 1400—400 cm⁻¹ region: a — natural malacon, b — annealed malacon (1173 K, 180 min), c — the reference sample of kimbilitic zircon, tube Sekhameng, Lesotto. Q — absorption bands of quartz

спектрах циркона-I—II (рис. 4, a) зафиксированы парамагнитные центры [24] SiO₂⁻ (g₁ = 2,0051 ± 0,0005; g₂ = 1,9963 ± 0,0005; g₃ = 1,9923 ± 0,0005) и SiO₄⁵⁻ (g₁ = 2,0015 ± 0,0005; g₂ = 2,000 ± 0,0005), узкие сигналы которых свидетельствуют о высокой степени кристалличности этих цирконов. Следует подчеркнуть, что интенсивность сигналов центров SiO₂⁻ в спектрах циркона-I—II, по сравнению с интенсивностью центров SiO₄⁵⁻, невысокая. В спектре малакона наблюдаются сигналы от парамагнитных центров так называемого кварцевого типа — D- и O₂^{3-(H⁺)}-центров (рис. 4, b). Центры SiO₂⁻ в спектре малакона не зарегистрированы, возможно, в связи с их весьма низкой интенсивностью. Не исключено также, что слабые сигналы этих центров маскируются широкой и интенсивной высокополевой частью спектров D- и O₂^{3-(H⁺)}-центров. Параметры центров D (g = 2,050 ±

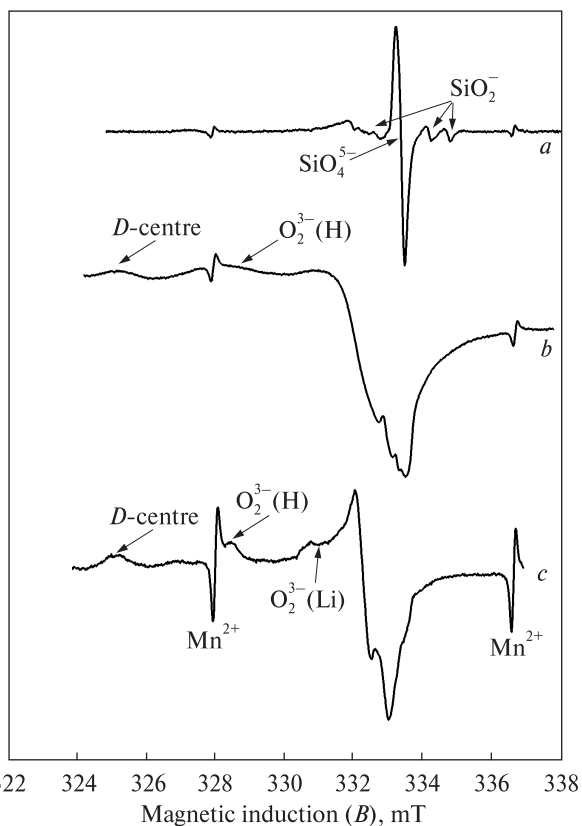


Рис. 4. Спектры ЭПР (мощность СВЧ 5 мВт и амплитудная модуляция 0,05 мТ) (300 K) кристаллического циркона (a), малакона (b) и кварца (c)

Fig. 4. ESR spectra (SHF power 5 mW and peak modulation 0.05 mT) (300 K) of crystalline zircon (a), malacon (b) and quartz (c)

± 0,0005) и O₂^{3-(H⁺)} (g = 2,0310 ± 0,0005) близки к таковым для образцов кварца [5, 6, 21], а также для кварца из грейзенов, изученного нами для сравнения, но линии этих центров в спектре малакона несколько уширены. Кроме того, в спектре малакона отсутствует сигнал от центра O₂^{3-(Li⁺)} с g = 2,0178 ± 0,0005, характерного для кварца из грейзенов (рис. 4, c) и ранее установленного в кварце в работах [5, 6, 21]. Следует подчеркнуть, что при ЭПР-исследованиях в указанном режиме для каждого парамагнитного центра в кварце были определены лишь низкополевые компоненты g-тензора, так как высокополевые компоненты всех трех видимых D-, O₂^{3-(H⁺)}- и O₂^{3-(Li⁺)}-центров близки друг другу и выделение отдельных их линий затруднено.

Ранее [19] для парамагнитных центров SiO₃³⁻ и SiO₄⁵⁻ в цирконе были получены кривые насыщения и установлено, что их сигналы насыщаются при близких значениях СВЧ-

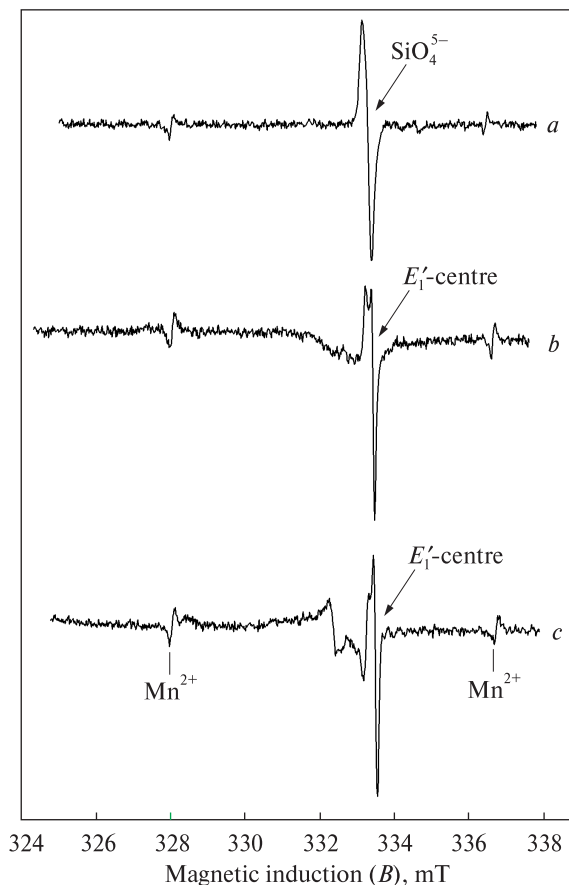


Рис. 5. Спектры ЭПР (мощность СВЧ 0,2 мВт и амплитудная модуляция 0,005 мТ) (300 К) кристаллического циркона (а), малакона (b) и кварца (c)

Fig. 5. ESR spectra (SHF power 0.2 mW and 0.005 mT) (300 K) of crystalline zircon (a), malacon (b) and quartz (c)

мощности. Проведенные нами ЭПР-исследования в ином режиме (мощность СВЧ 0,2 мВт и амплитудная модуляция 0,005 мТ) показали, что в спектрах циркона наблюдается интенсивная ассиметричная линия центра SiO_4^{5-} , вклад в интенсивность которой может внести и сигнал центра SiO_3^{3-} (рис. 5, а). В спектрах малакона, записанных при тех же условиях (рис. 5, b), в отличие от спектров циркона, зафиксирована аксиально-симметричная линия, параметры g -тензора которой ($g_{\parallel} = 2,0018 \pm \pm 0,0005$; $g_{\perp} = 2,0004 \pm 0,0005$) в пределах ошибки измерения совпадают с таковыми для E_1' -центра в кварце [19]. В спектре кварца из грейзенов при ЭПР-исследовании в таком режиме был также установлен сигнал с аксиальной симметрией и параметрами $g_{\parallel} = 2,0017 \pm \pm 0,0005$; $g_{\perp} = 2,0004 \pm 0,0005$, соответствующий E_1' -центру (рис. 5, c).

Таким образом, полученные ЭПР данные указывают на неоднородность фазового со-

става исследуемой пробы малакона: в ней зафиксирована фаза кварца высокой дефектности. Эти данные хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [12, 19].

Следует отметить, что в спектрах ЭПР циркона, малакона и кварца (рис. 4 и 5) присутствуют также две линии противоположной фазы по отношению к сигналам основных компонентов спектра. Они принадлежат третьей и четвертой линиям сигнала ЭПР от Mn^{2+} в MgO , который мы использовали в качестве эталона.

Ядерный магнитный резонанс. В стационарном режиме спектр ЯМР исходной порошковой валовой пробы (малакон + циркон) представлен одиночной линией с химическим сдвигом $\delta = -6$ м. д. (миллионных долей относительно тетраметилсилана (ТМС)) и шириной на половине ее высоты $\Delta\nu_{1/2} = 96$ м. д. (рис. 6, 1). Эта линия обусловлена суммарным сигналом от структурных ОН-групп и свободной молекулярной воды. При постепенном прогреве пробы в интервале температуры 300—1123 К (20 мин) в ее спектре фиксируются две компоненты на $\delta = -6$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 96$ м. д.) и $\delta_1 = 1$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 16$ м. д.) с соотношением значений интенсивности $I : I_1 = 3 : 1$ (рис. 6, 2). Узкая компонента на δ_1 проявилась в результате экспериментов с прогревом при 823 К, что может быть следствием удаления части протонсодержащих группировок. Повышение температуры прокаливания до 1123 К приводит к дальнейшей постепенной потере ОН-групп (5 % из общего содержания — 6 %).

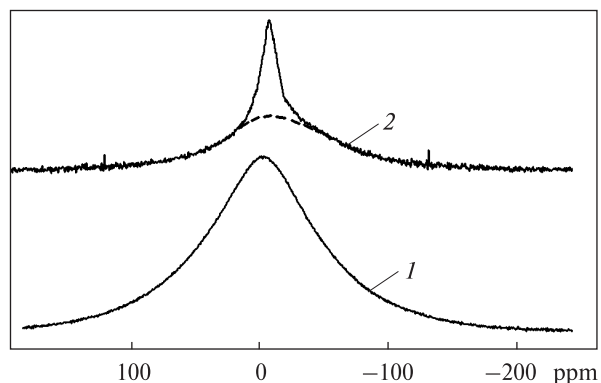


Рис. 6. Спектры стационарного ^1H ЯМР (300 К) валовой пробы (циркон + малакон): 1 — исходный образец и 2 — после отжига при $T = 1123$ К (20 мин)

Fig. 6. Steady-state ^1H NMR spectra (300 K) of gross probe (zircon + malacon): 1 — natural sample and 2 — annealed one at 1123 K (20 min)

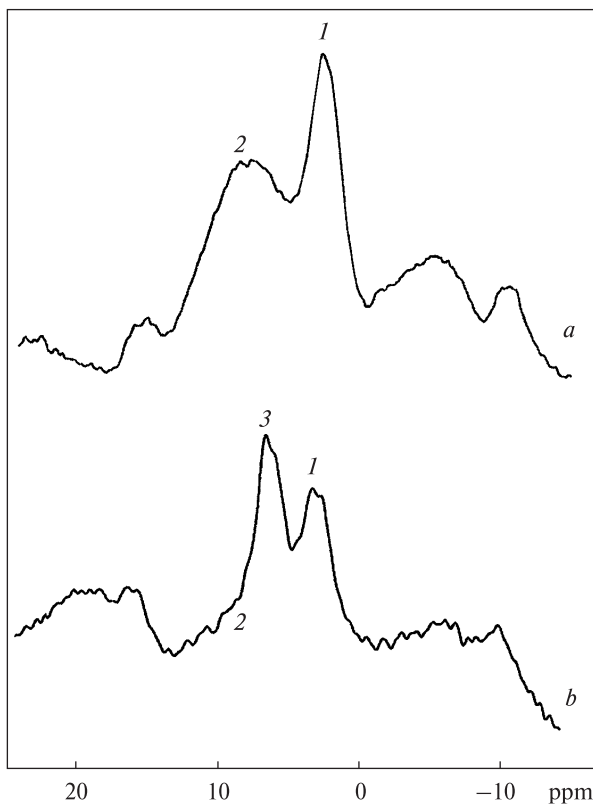


Рис. 7. Спектры ^1H MAS ЯМР (300 К) исходной (а) и отожженной при $T = 1123$ К, 20 мин (b) валовой пробы (циркон + малакон); 1, 2, 3 — компоненты ОН-групп

Fig. 7. ^1H MAS NMR spectra (300 K) of gross probe (zircon + malacon): a — natural sample and b — annealed one at 1123 K (20 min); 1, 2, 3 — components of OH-groups

В спектрах ^1H MAS ЯМР исходной валовой пробы (циркон + малакон) установлены две компоненты ОН-групп с химическим сдвигом — $\delta_1 = 3,4$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 2,5$ м. д.) и $\delta_2 = 7,8$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 6,0$ м. д.) с соотношением значений интенсивности $I_1 : I_2 = 1 : 2$ (рис. 7, a). Они остаются и в спектре отожженного образца — $\delta_1 = 3,4$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 3,0$ м. д.) и $\delta_2 = 7,8$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 6,3$ м. д.) (рис. 7, b), но соотношение меняется — $I_1 : I_2 \sim 3 : 1$. Кроме того, в этом спектре появляется компонента на $\delta_3 = 6,5$ м. д. По величине химического сдвига компонента δ_1 соответствует положению подобных ей компонент в спектрах ОН-содержащих минералов (талька, апатита, каолинита и др.). Это позволяет нам компоненту δ_1 связать с ОН-группами, изоморфно входящими в структуру циркона в период роста, а компоненту δ_2 — с дополнительными ОН-группами, изоморфно входящими в структуру в процессе его метамиктизации. За компонен-

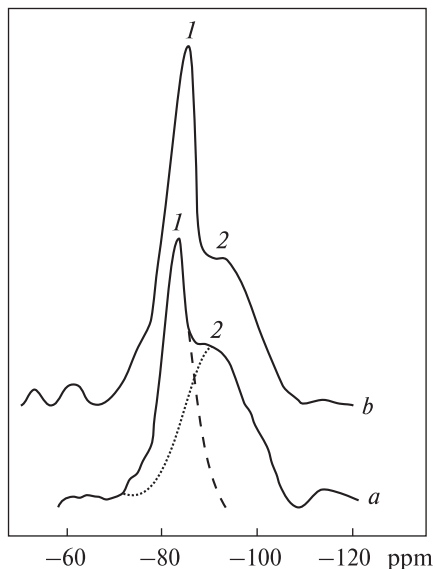


Рис. 8. Спектры ^{29}Si MAS ЯМР (300 К) исходной (а) и отожженной при $T = 1123$ К, 20 мин (b) валовой пробы (циркон + малакон); 1 и 2 — компоненты кристаллической и метамиктной фаз соответственно

Fig. 8. ^{29}Si MAS NMR malacon spectra (300 K): a — natural sample and b — annealed one at 1123 K (20 min) of gross probe (zircon + malacon); 1 and 2 — components of crystalline and metamicth phases accordingly

ту δ_3 , вероятнее всего, отвечают стабилизированные ОН-группами дефекты, возникающие в образце (циркон + малакон) в процессе его отжига. В спектре исходного образца присутствует слабо разрешенная компонента на $\delta \sim 8,0$ м. д. (рис. 7, a) с параметрами, близкими к таковым от адсорбированных молекул H_2O .

Спектр ^{29}Si MAS ЯМР исходного образца валовой пробы (циркон + малакон) составляют две компоненты ^{29}Si с $\delta_1 = -82,0$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 7,0$ м. д.) и $\delta_2 = -93,0$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 35,7$ м. д.) с соотношением значений интенсивности $I_1 : I_2 \sim 1 : 10$ (рис. 8, a). Первая компонента обусловлена кремнием в кристаллической фазе, а вторая связана с метамиктной фазой. Отжиг образца приводит к изменению соотношения $I_1 : I_2 \sim 1 : 2$ и полуширины линий на δ_1 до $\Delta\nu_{1/2} = 8,3$ м. д., а на δ_2 — до $\Delta\nu_{1/2} = 31,0$ м. д. (рис. 8, b), что указывает на значительное увеличение содержания кристаллической фазы и заметное уменьшение метамиктной после прокаливания.

В спектрах кросс-поляризации ^{29}Si ЯМР этой же пробы малакона — 12769/266,5, изученной нами ранее [15], наблюдались две компоненты ^{29}Si с химическим сдвигом (от-

носителем ТМС) $\delta_1 = -83,3$ м.д. и $\delta_2 = -96$ м.д. и соотношением значений интенсивности 1 : 9. Их параметры весьма близки к таковым для двух компонент в спектрах прямого ^{29}Si ЯМР (см. выше). Анализ полученных результатов ЯМР дает основание считать, что и в кристаллической, и в метамиктной фазах циркона ОН-группы связаны с ионами Si. Но в кристаллической фазе ОН-группы находятся на значительном удалении одна от другой и испытывают слабое диполь-дипольное взаимодействие (узкая компонента в стационарном и ^1H MAS ЯМР). В метамиктной фазе ОН-группы находятся на близком расстоянии одна от другой (каолинитоподобные), что обуславливает более широкую компоненту.

Данные ^{29}Si ЯМР подтверждают, что исследуемая проба состоит примерно из 10 % кристаллического циркона и 90 — метамиктного (циркон + малакон). При 1123 К происходит эффективная рекристаллизация образца с увеличением доли кристаллической фазы (примерно до 70 %).

Отметим, что фаза SiO_2 в спектрах ^{29}Si ЯМР не проявляется (вероятно, из-за слабой чувствительности метода ЯМР).

Обсуждение результатов. Анализ люминесцентных, ИК- и радиоспектроскопических параметров циркона из пробы, отобранной в тальк-карбонатных метасоматитах верхних горизонтов Желтореченского редкометалльного месторождения из залежи урансодержащей малакон-апатитовой руды, выявил существенные различия в распределении примесных и собственных структурных дефектов в индивидах кристаллического циркона (циркона-I и II), метамиктизированного (циркона-III) и малакона (малакона-I и II), что указывает на наличие нескольких генетических типов этого минерала. Ввиду сложности метасоматического процесса (его многостадийности, длительности, интенсивности, изменений температурного режима и пр.) на месторождении, это разделение может быть до некоторой степени условное.

Редкие идиоморфные кристаллы циркона-I и II, по всей вероятности, представляющие ранние генерации этого минерала, по своим ФЛ- и ЭПР-параметрам практически идентичны цирконам из редкометалльных (Zr, Zr-TR, Nb-Ta-Zr-TR) массивов щелочных пород с широко проявленными процессами альбитизации — эгирин-рибекитовых сиенитов и метасоматитов, для которых установлено глу-

бинное происхождение флюидов с длительной эволюцией химического состава (от безводных солевых — к водным) (рис. 2, b) [8, 18 и др.]. Как правило, для структуры кристаллических цирконов из редкометалльных щелочных пород характерна высокая концентрация собственных кислородно-вакансионных дефектов SiO_2^- и SiO_3^{3-} ($\text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$) и примесных дефектов REE, свидетельствующая о кристаллизации в "сухих" условиях при высоких значениях температуры и низких — фугтивности кислорода. Это дает основание полагать, что подобные им кристаллы циркона-I—II сингенетичны с эгирин-амфиболовыми альбититами ранних стадий натриевого щелочного метасоматоза, проявленного в пределах Желтореченского месторождения. О щелочных условиях кристаллизации также свидетельствует их короткопризматический и дипирамидальный габитус [3, 22]. Сохранение кристаллическости цирконов-I—II в неравновесных условиях изменившейся среды минералообразования мы связываем с затрудненностью доступа к ним по трещинным зонам урансодержащих карбонатных гидротермальных растворов. Высокая термическая устойчивость структурных дефектов SiO_2^- в матрице кристаллов циркона-I и II (данные ФЛ) обусловлена, по всей вероятности, их локальной зарядовой компенсацией (например, вакансиями циркония в ближнем катионном окружении [13]). Формирование таких дефектов может быть следствием длительной твердофазной эволюции кристаллов, связанной с их послекристаллизационной термической историей (вероятнее всего, с длительным воздействием высокой температуры, что возможно, например, при медленном остывании материнских пород в закрытом режиме).

В разной степени метамиктизированные циркон-III и малакон-I и II образуются на поздних более низкотемпературных стадиях гидротермально-метасоматического процесса по мере накопления в хорошо дифференцированном остаточном флюиде редких и летучих компонентов. Разная степень их радиационного повреждения определяется многими факторами — исходной структурой, составом, концентрацией примесей и, в особенности, содержанием примесного урана. Уран, в силу слабокислого состояния флюидов, транспортируется в виде диссоциированных ионов U^{4+} [3], а близость ионных радиусов ионов U^{4+} и

Zr^{4+} обеспечивает его вхождение в додекаэдрические позиции кристаллической решетки циркона. Переход структуры кристаллов циркона в аморфное состояние — следствие процессов самооблучения (*in situ*) при альфа-распаде примеси радиоактивного урана и последующей гидратации. При этом частично метамиктизированные индивиды циркона-III, вероятно, претерпели начальную стадию разупорядочения структуры и диффузию воды (данные ФЛ и ИК-спектроскопии). Наиболее высокие дефектность структуры и интенсивность гидратации аморфизованных участков свойственны малакону — главному циркониевому минералу месторождения.

Как показали результаты исследования, структурные преобразования в радиационно-поврежденных кристаллах циркона сопровождались не только разрушением "ростовых" собственных дефектов, но и образованием значительных концентраций новых. Так, для преобладающих по содержанию в составе изучаемой пробы зерен малакона-I и II с помощью методов ФЛ и ЭПР зафиксировано практически полное отсутствие дефектов SiO_3^{3-} , представляющих собой вакансии кислорода, стабилизированные ионами Y^{3+} , которые замещают Zr^{4+} в структуре [13]. Очевидно, α -облучение провоцирует в кристаллической решетке циркона разрыв связей Si—O в дефектных тетраэдрах $[SiO_3]^{3-}$, что вызывает ослабление химических связей Y—O и перемещение ионов иттрия из узлов решетки в междоузлия.

Параллельно с разрушением дефектов SiO_3^{3-} в малаконе происходит накопление дефектов SiO_2^- (например, в малаконе-I), заметно превышающих по концентрации дефекты $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$ (данные ФЛ). Этот процесс, по всей вероятности, также обусловлен разрывом связей Si—O в тетраэдрах (в том числе и в первоначально "недефектных" $[SiO_4]^{4-}$), их полимеризацией с образованием цепочек Si—O—Si [36]. Ранее в ИК-спектрах подобных существенно метамиктных исходных и отожженных образцов циркона из ураноносных альбититов [23], а также сильно метамиктизированных цирконов из редкометалльных нефелиновых и биотитовых сиенитов [14] мы наблюдали полосу поглощения 790—800 cm^{-1} , связанную, по мнению Цанга и Салье [36], именно с колебаниями кремнекислородных цепочек в их аморфизованных зонах. На наш взгляд, логично предположить, что заметное

уширение полосы SiO_2^- в спектрах ФЛ малакона со смещением ее максимума от 540 к 510 нм может быть вызвано образованием кислородно-вакансионных дефектов SiO_2^- , возможно, с компенсацией заряда за счет OH-групп. Дефекты типа $SiO_2^- \cdot OH^-$ наблюдались в минералах со структурой циркона [8].

В процессе облучения и гидратации циркона происходит также ионизация кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ с высвобождением электрона [25, 8], что в конечном итоге приводит к образованию дефектов SiO_4^{3-} с гидроксильной компенсацией, концентрация которых максимальна для малакона-II. Об этом свидетельствует интенсивная голубая люминесценция при фотовозбуждении и широкая полоса 450—480 нм центров $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$ в спектрах. Результаты сопоставления данных ФЛ и ЭПР указывают на существование прямой корреляции между содержаниями центра люминесценции $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$ и парамагнитного E'_1 -центра в малаконе.

По данным ЯМР в образце валовой пробы (малакон + циркон) обнаружено три типа гидроксильных групп. Один из них образуется в процессе роста кристаллов циркона, другой, по нашему мнению, — радиационный, возникающий при метамиктизации. После отжига исследуемой пробы, хотя и происходит заметная дегидратация образца, но в спектрах 1H MAS ЯМР появляется компонента третьего типа OH-групп (рис. 7, b). Можно предположить, что эти OH-группы прочно стабилизируют дефекты на кремнекислородных тетраэдрах (возможно, локальная зарядовая компенсация), образующие метамиктизированные микрозоны в малаконе [25]. В данных условиях эксперимента эти микрозоны, вероятно, не поддаются обратной термической рекристаллизации [30, 27]. Экспериментально установлено, что структура циркона после отжига полностью не восстанавливается, а доля кристаллической фазы составляет ~70 % (данные ЯМР). Характер ИК-спектра отожженного малакона также свидетельствует лишь о частичном восстановлении структуры циркона. Оба эти факта подтверждают наше предположение.

Возможными протонными группами в цирконе могут быть также и $[OH_4]^{4-}$ -тетраэдры (гидрогроссуляровый тип замещения — $[SiO_4]^{4-} \rightarrow [OH_4]^{4-}$ [28, 29]).

Некоторые исследователи [34] считают, что содержание водородсодержащих дефектов в

цирконе не является необходимой предпосылкой метамиктизации его структуры, но радиационное повреждение структуры циркона способствует вторичной инкорпорации ОН-групп и воды. На основании экспериментальных данных по исследованию взаимодействия метамиктного циркона с гидротермальными флюидами Гайслер с соавторами [31—33] также сделали вывод о диффузии воды в кристаллы с несовершенной структурой. Это подтверждается и полученными результатами, что, в частности, проявляется в изменении ФЛ-параметров отдельных индивидов малакона-I и малакона-II при последовательном их преобразовании под воздействием гидротермальных флюидов.

Природа фазы кварца в метамиктных образцах циркона, фиксируемых методами ЭПР и ИК-спектроскопии, остается не выясненной, возможно, из-за малого ее содержания.

Заключение. Таким образом, результаты исследования циркона с применением комплекса физических методов хорошо сопоставимы между собой и взаимно дополняют друг друга. Проведенный анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что в составе и концентрации точечных дефектов отражаются условия генезиса и последующего структурного преобразования этого минерала. Полученная информация о распределении примесных и собственных дефектов не исчерпывает всех аспектов роста циркона и его взаимодействия с минералообразующей средой, но выявляет некоторые эволюционные закономерности формирования редкометалльных руд Желтореченского месторождения.

Авторы весьма признательны А.Н. Таращану, В.М. Хоменко, В.И. Блажко, Е.Е. Лазаренко, а также анонимному рецензенту за консультации и существенные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амхишин А.А., Шмариович Е.М. Причины разнообразия гидротермального уранового оруденения // Сов. геология. — 1993. — № 5. — С. 69—75.
2. Андерсон Е.Б., Тарханов А.В., Заславский В.Г. Возрастные соотношения уранового рудообразования и регионального метаморфизма на Желтореченском месторождении // Там же. — 1987. — № 12. — С. 64—69.
3. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржиев А.Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев : Наук. думка, 1995. — 394 с.
4. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Баташов Б.Г. О возможности выявления богатых урановых руд в нижнем протерозое // Геол. журн. — 1988. — № 6. — С. 3—15.
5. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Новый стабильный радиационный центр в кварце // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1978. — № 11. — С. 106—116.
6. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Типы радиационных центров в жильных кварцах некоторых золоторудных месторождений // Геология руд. месторождений. — 1981. — № 3. — С. 80—86.
7. Вальтер А.А., Дикий М.П., Довбня А.М. та ін. Мінералогія урану та радіоактивна нерівноважність руд родовищ альбітитової формації Українського щита // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2008. — 5. — С. 44—54.
8. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. — Екатеринбург : Наука, 1993. — 235 с.
9. Гайнуллина Н.М., Евграфова Л.А., Низамудинов Н.М., Винокуров В.М. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона // Физика минералов. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1971. — Вып. III. — С. 3—13.
10. Глевасский Е.Б., Крамар О.А. Геодинамические обстановки и металлогения урана Центральной части Украинского щита // Зб. наук. пр. Ін-ту геології навколишн. середовища. — К., 2002. — Вип. 5/6. — С. 227—244.
11. Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И. и др. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1 : Металлические полезные ископаемые. — Киев-Львов : Центр Европы, 2005. — 785 с.
12. Дерский Л.С., Прошко В.Я. Фаза SiO₂ в малаконе // Минерал. журн. — 1991. — № 2. — С. 83—85.
13. Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Вотяков С.Л. Структурное моделирование кислородно-вакансионных дефектов в цирконе // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : Материалы междунар. науч. конф. — Екатеринбург : Изд. Ин-та геологии и геохимии УрО РАН, 2007. — С. 42—44.
14. Ильченко Е.А., Геворкьян С.В., Мицкевич Н.Ю. Конституционные особенности цирконов из пород Украинского щита по данным ИК-спектроскопии // Минерал. журн. — 1988. — № 4. — С. 78—83.
15. Калиниченко А.М., Прошко В.Я., Дерский Л.С. и др. О метамиктности циркона по данным радиоспектроскопии // Там же. — 1990. — № 2. — С. 38—43.
16. Кулиш Е.А., Михайлов В.А. Геохимия, минералогия, генезис и классификация месторождений урана. — Киев, 2006. — 213 с.
17. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. — М. : Атомиздат, 1972. — 158 с.
18. Лупашко Т.Н., Шурига Т.Н., Ильченко Е.А. и др. Спектроскопические параметры циркона Катугинского криолит-редкометалльного месторождения (Россия) и их генетическая интерпретация //

- Геохимия магматических пород : Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ. Школа "Щелочной магматизм Земли". — СПб. ; М., 2008. — С. 99—102.
19. Матяш И.В., Брик А.Б., Дерский Л.С. и др. Характеристики авторадационных дефектов в цирконе по ЭПР порошкообразных образцов // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 3. — С. 8—10.
 20. Мельниченко Б.Ф., Щербак Д.Н., Коваль В.Б., Телякова Н.В. О возрасте уран-ванадиевых щелочно-карбонатных метасоматитов Северного Криворожья // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций : Тез. докл. Всесоюз. совещ. (Тбилиси, ноябрь, 1990). — Киев : Изд-во ГКП ЦТЭ ГлавКГУ "Укргеология", 1990. — С. 196—198.
 21. Моисеев Б.М. Природные радиационные процессы в минералах. — М. : Недра, 1985. — 175 с.
 22. Нечаев С.В., Кривдик С.Г., Крочук В.М. и др. Цирконы из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // Минерал. журн. — 1986. — 8, № 2. — С. 45—56.
 23. Ракович Ф.И., Геворкян С.В., Ильченко Е.А. Цирконы из альбититов, ассоциирующие с минералами урана // Типоморфизм, синтез и использование цирконов. — Киев : Наук. думка, 1989. — С. 74—79.
 24. Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радиалы SiO_2^- , SiO_3^{3-} в структуре ZrSiO_4 по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ. — 1974. — 15, № 2. — С. 216—221.
 25. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. — Киев : Наук. думка, 1978. — 296 с.
 26. Тугаринов А.И. Уран в метасоматических процессах // Основные черты геохимии урана. — М. : Изд-во АН СССР, 1963. — С. 110—138.
 27. Шапова Ю.В., Новаковская Е.А., Главатских С.П. и др. Термическая рекристаллизация частично метамиктных природных цирконов по данным спектроскопических исследований // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : Материалы междунар. науч. конф. — Екатеринбург : Изд. Ин-та геологии и геохимии УрО РАН, 2007. — С. 122—123.
 28. Caruba R., Baumer A. An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons : a model of the metamict state // Amer. Miner. — 1985. — 70. — P. 1224—1231.
 29. Dajda N., Dixon J M., Smith M.E. Atomic site preferences and structural evolution in vanadium-doped ZrSiO_4 from multinuclear solid-state NMR // Phys. Rev. — 2003. — 67. — P. 024201-1—024201-9.
 30. Farges F., Calas G. Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite : An X-ray absorption spectroscopic study // Amer. Miner. — 1991. — 76, No 1—2. — P. 60—73.
 31. Geisler T., Pidgeon R.T., Kurtz R. et al. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon // Ibid. — 2003. — 88, No 10. — P. 1496—1513.
 32. Geisler T., Rashwan A.A., Rahn M.K.W. et al. Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircons from the eastern Desert, Egypt // Miner. Mag. — 2003. — 67, No 3. — P. 485—508.
 33. Geisler T., Seydoux-Guillaume A.-M., Wiedebbeck M. et al. Periodic precipitation pattern formation in hydrothermally treated metamict zircon // Amer. Miner. — 2004. — 89, No 8—9. — P. 1341—1347.
 34. Lupashko T.N., Tarashchan A.N., Ilchenko E.A. et al. Uranium-bearing fluorite from the Perga Be deposit (Ukrainian Shield) // Abstr. of XXVII Intern. conf. School "Geochemistry of Alkaline rocks". — M. : Koktebel', 2010. — P. 103—105.
 35. Nasdala L., Bearn A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyle groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO_4) // Amer. J. Sci. — 2001. — 30, No 10. — P. 831—857.
 36. Zhang M., Salje EK.H. Infrared spectroscopic analysis of zircon : Radiation damage and the metamict state // J. Phys. Condens. Matter. — 2001. — 13. — P. 3057—3071.

Поступила 23.12.2011

Т.М. Лупашко, К.О. Ильченко, Л.С. Дерський, А.М. Калініченко, М.М. Багмут, Д.М. Щербак

ПЕРЕТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ЦИРКОНУ В ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ РІДКІСНОМЕТАЛЕВИХ МЕТАСОМАТИТІВ ЖОВТОРІЧЕНСЬКОГО РОДОВИЩА, УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ (ЗА ДАНИМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ)

Виконано дослідження домішкових і власних дефектів структури циркону Жовторіченського родовища рідкіснометалевих (U, Zr, REE, Hf, Sc, V) руд з використанням методів фотолюмінесценції, електронного парамагнітного резонансу, ядерного магнітного резонансу та інфрачервоної спектроскопії. Для різних генерацій циркону, що утворилися в ході еволюції гідротермально-метасоматичного процесу, встановлені зміни в кристалічній структурі (ступеня кристалічності, складу та концентрації власних і домішкових дефектів) та виявлений закономірний зв'язок з умовами утворення (перетворення). Найбільш високі дефектність структури та інтенсивність гідратації аморфізованих ділянок властиві малакону, головному цирконієвому мінералу родовища.

T.N. Lupashko, E.A. Ilchenko, L.S. Dersky, A.M. Kalinichenko, N.N. Bagmut, D.N. Shcherbak

ZIRCON STRUCTURE TRANSFORMATION IN THE PROCESS OF RARE-METAL METASOMATITES FORMATION OF JELTORECHENSK DEPOSIT, THE UKRAINIAN SHIELD (BY LUMINESCENT AND SPECTROSCOPIC DATA)

Impurity and own structure defects of zircon from the monomineral probe (fraction <0.5 mm) from uranium-containing malakon-apatite ore in talk-carbonate metasomatites of Jeltorechensk deposit upper horizons (the Ukrainian Shield) were studied by the complex of methods (Photoluminescence (PhL), Infrared Spectroscopy (IR), Electron Spin Resonance (ESR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR)).

The analysis of mineralogical features (morphology, visual color, transparency) and PhL-parameters allowed to recognize in the probe under investigation the crystals with a perfect structure (zircon-I—II, ~1 % in the probe), semi-metamict grains (zircon-III, up to 10 % in the probe) and fully amorphous grains (malacon-I with bright green PhL and malacon-II with bright blue PhL, ~90 % in the probe).

The intensity variations of own defects $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, SiO_2^- and SiO_3^{3-} radiation bands and Dy^{3+} and Tb^{3+} ion lines are the distinctive features of zircon-I—II—III PhL spectra. The zircon-I—II ESR spectrum (SHF power 5 mW and amplitude modulation 0.05 mT) is the superposition of the paramagnetic defects SiO_4^{5-} and SiO_2^- signals. SiO_2^- and SiO_4^{5-} centers in malacon spectra are absent, but the signals from so called paramagnetic "quartz-type" D and $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ centers are registered. Their parameters are close to those for quartz from greisens, studied for comparison, but the lines of these centers in malacon are somewhat broadened. The intensive asymmetric line of SiO_4^{5-} centre is observed in ESR spectra obtained under other regime of investigations (SHF power 0.2 mW and amplitude modulation 0.005 mT). The SiO_3^{3-} centre could also make some contribution to its intensity. In malacon spectra under the same conditions axially symmetric line was fixed. Its g -tensor parameters coincide with those for E'_1 centers in quartz. PhL and ESR parameters of idiomorphic crystals of zircon-I—II are very similar to those of completely crystalline zircons from rare-metal (Zr, Zr-TR, Nb-Ta-Zr-TR) massifs of abyssal origin rocks (aegirine-riebeckite, sienites and metasomatites) with the long evolution of fluids composition (from saline waterless \rightarrow to aqueous) and with widely developed albitization processes. They are characterized by high concentration of REE impurity defects and own oxygen-vacancy defects SiO_2^- and SiO_3^{3-} ($\text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$). The SiO_2^- defects thermal stability (1173 K, 20 min) in zircon-I and II (PhL data) may be due to the thermal postcrystallization crystals history (prolonged influence of high temperatures, for example, during the slow rocks cooling down in closed regime etc).

Variably metamicted zircon-III and malacon-I—II were formed during the late low temperature stages of hydrothermal-metasomatic process as rare and volatile components had been accumulated in well differentiated residual fluids. The different degree of their metamictization is caused by many factors such as initial structure, compo-

sition and concentration of impurities, especially of uranium ones. Zircon transformation from crystal to amorphous state was the result of the selfirradiation (in situ) caused by α -decay of uranium impurities and hydration. Partly metamict zircon-III probably had undergone the initial structure disorder and hydration (by FL and IR data). The structure of the main mineral of deposit malacon has the highest amount of structure defects and maximum hydration intensity of amorphous zones. Structure transformations in radiation-damaged zircon crystals were accompanied by destruction of the own "growth" defects and by formation of the essential concentration of new ones. Thus defects SiO_3^{3-} (the oxygen vacancies stabilized by Y^{3+} -ions that substitute Zr^{4+} in structure) in malacon-I and II grains are practically absent (PhL and ESR data). α -irradiation obviously provokes destruction of the Si—O bands of $[\text{SiO}_3]^{3-}$ -tetrahedra in zircon crystal grate. The last causes the weakening of Y—O bonds and shift of Y^{3+} out of lattice to void sites. In malacon-I the process of SiO_3^{3-} -defects damage is parallel to the increase of SiO_2^- -defects concentration. The last distinctly exceeds the concentration of the $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ defects (PhL data). In course of zircon irradiation and hydration $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetrahedra ionization with lost of electron also takes place. It finally results in formation of SiO_4^{3-} defects with hydroxyl compensation. Concentration of these centers is the highest in malacon-II. Comparison of PhL and ESR results shows the strait correlation between the content of the luminescence centre $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ and paramagnetic centre E'_1 in malacon.

In gross probe three types of defects with hydroxyl compensation are revealed by NMR method. One of those defects appeared in course of zircon crystals grow and two others by our opinion are the radiation defects that appeared in course of its metamictization. Though annealing leads to the essential sample dehydration, the line of one of radiation defects was still distinctly fixed in its ^1H MAS NMR spectra. These stabilized by OH-groups thermo stable defects are supposed to be confined with amorphous micro zones in radiation-damaged zircon that could not be recrystallized at temperature and time used in experiment.

Thus results of zircon investigation by means of several physical methods are well comparable and mutually supply one another. The information on impurity and own defects distribution reflects the conditions of their genesis, multi-stage process of rare-metal metasomatites formation.