

УДК 549.514.81 : 543.42

Т.Н. Лупашко<sup>1</sup>, Е.А. Ильченко<sup>1</sup>,  
С.Г. Кривдик<sup>1</sup>, Е.В. Левашова<sup>2</sup>, С.Г. Скублов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеново НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: k\_ilchenko@hotmail.com

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН  
199034, Санкт-Петербург, Россия, наб. Макарова, 2

<sup>3</sup> Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"  
199106, Санкт-Петербург, Россия, В.О., 21 линия, 2  
E-mail: skublov@yandex.ru

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ ЦИРКОНА АЗОВСКОГО, ЯСТРЕБЕЦКОГО (УКРАИНА) И КАТУГИНСКОГО (РОССИЯ) РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Приведены результаты сравнительного изучения кристаллохимических особенностей цирконов из Zr, REE Азовского и Ястребецкого месторождений (Украина) и Nb-Ta, Zr, REE Катугинского месторождения (Россия) с помощью методов фотолюминесценции (ФЛ) и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Слагающие их щелочные и субщелочные породы имеют протерозойский возраст и весьма близки по геохимической и металлогенической специализации, составу породообразующих и аксессуарных минералов. Магматическая природа редкометалльных сиенитов Азовского и Ястребецкого массивов не вызывает сомнения. Во многом дискуссионны взгляды на генезис Катугинского месторождения — метасоматический, метаморфогенный в условиях амфиболитовой фации или магматический. Особенности внутреннего строения индивидов цирконов Катугинского месторождения с контролем наличия в них включений минеральных фаз исследованы на растровом электронном микроскопе в режиме композиционного контраста (*BSE*). Содержание редких и редкоземельных элементов-примесей в них определены на ионном микрозонде. Последовательное изменение состава и концентрации собственных дефектов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров (ФЛ), водородсодержащих дефектов (гидроксильных групп и/или молекулярной воды) в структуре цирконов и степени их кристалличности (ИКС) отражает эволюционное развитие процессов кристаллизационной дифференциации расплавов, в разной степени обогащенных летучими компонентами, в частности водой и фтором. Эпигенетические преобразования кристаллов цирконов Катугинского месторождения (твердофазная диффузия, повышение степени кристалличности, регенерация с повсеместным формированием обогащенных гафнием кайм дорастания) происходили в условиях высокой температуры (913—918 К, Ti-термометр), близкой к значениям температуры амфиболитовой фации метаморфизма, и привели к изменению энергетического состояния собственных дефектов  $\text{SiO}_2$  в их структуре.

**Ключевые слова:** циркон, кристаллохимия, редкометалльные месторождения, фотолюминесценция, инфракрасная спектроскопия.

**Введение.** Циркон — основной концентратор циркония в редкометалльных рудах (Zr, REE) Азовского и Ястребецкого месторождений (Украина) [1, 13], а также крупнейшего в мире по запасам Nb-Ta, Zr, REE Катугинского месторождения (Алданский щит, Восточная Си-

бирь, Россия) [22]. Слагающие их щелочные и субщелочные породы протерозойского возраста весьма близки по геохимической и металлогенической специализации, составу породообразующих и аксессуарных минералов.

Магматическая природа редкометалльных сиенитов Азовского и Ястребецкого массивов, по мнению украинских исследователей [1, 13], не вызывает сомнения.

© Т.Н. ЛУПАШКО, Е.А. ИЛЬЧЕНКО, С.Г. КРИВДИК,  
Е.В. ЛЕВАШОВА, С.Г. СКУБЛОВ, 2014

Более разнообразны и до сих пор во многом дискуссионны взгляды на генезис Катугинского месторождения — метасоматический, метаморфогенный в условиях амфиболитовой фации или магматический [2, 4, 15, 22]. В работе В.В. Архангельской с соавторами [2] сделано заключение об инфильтрационном воздействии на вмещающие протерозойские и частично архейские породы (кристаллические сланцы, гнейсы и гранитогнейсы) высокотемпературных фторидных, обогащенных щелочами и рудными элементами (Ta, Nb, Zr и REE) гидротермальных растворов подкорового происхождения. При этом исключается видимая генетическая связь редкометалльных метасоматитов с интрузивными породами Чаро-Удоканского района. На гомогенный состав и глубинный источник флюидов во время формирования месторождения также указывают результаты изотопных исследований кислорода (в полево шпате, кварце и слюде) и серы (в пирите и сфалерите) [26]. В настоящее время широкое распространение получила точка зрения о генетической связи редкометалльного оруденения с магмами, обогащенными щелочами и летучими компонентами [4, 15]. Некоторые исследователи считают, что рудоносные породы Катугинского месторождения — это щелочные граниты, генетически связанные с гранитами рапакиви (2,0—1,8 млрд лет) Карларского массива [23].

В результате минералогического изучения цирконов этих месторождений, проводимого многими исследователями на протяжении последних десятилетий, установлены характерные особенности их морфологии, внутреннего строения, состава примесей и газовой-жидких включений в разных минеральных комплексах [1, 13, 22]. Исследование цирконов Азовского и Ястребецкого месторождений с помощью спектроскопических методов — фотолюминесценции (ФЛ) и инфракрасной (ИК) спектроскопии позволило выявить вариации в степени их кристалличности, составе и концентрации водородсодержащих (ИК-спектроскопия) и собственных дефектов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров (ФЛ), отражающие изменение физико-химических параметров среды минералообразования в процессе последовательной кристаллизации различных парагенезисов [18].

**Цель настоящих исследований** — проведение изучения с помощью ФЛ и ИК-спектроскопии кристаллохимических особенностей циркона

Катугинского месторождения и сравнение их с ранее полученными данными для цирконов Азовского и Ястребецкого месторождений. Продолжая системные исследования циркона, авторы предполагают получить информацию о некоторых аспектах эволюции флюидного режима при кристаллизации цирконовых руд этого месторождения.

**Объекты исследования.** Два рудных тела (Западное и Восточное) пород щелочногранитоидного состава и соизмеримой мощности *Катугинского месторождения* характеризуются поперечной, ритмически повторяющейся, симметричной зональностью [22]. Кварц-полевошпатовые эгирин-арфведсонитовые породы центральных зон сменяются рибекит-арфведсонитсодержащими — промежуточных и аннит-рибекит- и биотитсодержащими — передовых зон.

Тонковкрапленные редкометалльные руды комплексного состава закономерно распределены по разрезу месторождения. Выделены два типа оруденелых кварц-полевошпатовых пород — обогащенные рудой эгирин- и рибекит-арфведсонитовые их парагенезисы с пирохлором (редкоземельным U-Th-Pb-Ti-пирохлором — мариньякитом), цирконом, гагаринитом и криолитом и обедненные рудой аннит-амфиболовые и биотитовые парагенезисы — с цирконом, пирохлором, иттрофлюоритом, флюоцитом и монацитом. Фторовая минерализация в центральных зонах представлена криолитом, а на периферии — флюоритом, образующим неравномерную вкрапленность, гнездовые выделения и тонкие ветвящиеся прожилки. Во всех породах в участках перекристаллизации развиты поздние кварц-альбит-микроклиновые прожилки и гнездовые обособления, выполненные пирохлором тонкоагрегатного строения, часто совместно с цирконом и сульфидами.

Нами изучены кристаллы циркона короткопризматического и бипирамидального габитуса с хорошо развитыми гранями {100} (реже {110}) и {111} из различных парагенезисов кварц-полевошпатовых пород Катугинского месторождения: 1) эгирин-арфведсонитовых — бипирамидального и призматического габитуса размером 0,1—2 мм розового (обр. 13/136 и 13/110) и темно-фиолетового (обр. 7/152) цвета, прозрачные с алмазным блеском; 2) аннит-амфиболовых — бипирамидального габитуса темно-лиловые и бурые (обр. 17/166 и 17/55a)

и длиннопризматического светло-розовые (обр. К 5/9) размером 0,1—2 мм; 3) кварцевых прожилков — короткопризматические уплощенные сиренево-розовые (обр. 8/35) размером 0,1—1 мм и 4) гнездовых обособлений в зонах перекристаллизации — бипирамидальные кристаллы и их обломки (обр. К 2-80) буровато-коричневые и непрозрачные размером 1—5 мм. Кристаллы из аннит-амфиболсодержащих кварц-полевошпатовых пород и зон перекристаллизации имеют блочное строение и часто ожелезнены (визуально красные). Д.К. Возняк [20] в огранке циркона обр. 13/136 выявил достаточно редкую для него форму — пинакоид. Ранее [14] эта форма была зафиксирована и для циркона из кимберлитов и приазовских карбонатитов.

Как известно [1, 13], *Азовское и Ястребецкое месторождения* сформировались в процессе кристаллизационной дифференциации сиенитового расплава в магматических камерах по механизму расслоенных интрузий. Ритмичная расслоенность лучше проявлена в разрезе Азовского месторождения (300 м), а скрытая — Ястребецкого (1500 м). Расслоенность отражает направленное изменение химического состава минералов, в частности: пироксенов — от геденбергита к эгирину; амфиболов — от гастингита к рибекиту; слюд — от высокожелезистого биотита повышенной глиноземистости к анниту и т. п. Конечными дифференциатами расслоенной серии штоков являются биотитовые кварцевые крупнозернистые пегматоидные (с эгирином и рибекитом) и щелочные сиениты и граниты (по содержанию  $\text{SiO}_2$ ). Мощность кварцевых сиенитов (центральное ядро, приповерхностная часть) в разрезе Ястребецкого массива значительно больше, чем в Азовском. В верхней части последнего развиты так называемые микросиениты, представляющие менее дифференцированные разновидности сиенитов, образующиеся в условиях быстрого охлаждения расплава. В Ястребецком массиве микросиениты и порфиropодобные сиениты развиты в эндоконтактах.

В Азовском месторождении [1], главным образом в меланократовых сиенитах, сформированы два горизонта богатых циркониевых (циркон) и редкоземельно-циркониевых (циркон, бритоцит, ортит) руд. Основная масса циркона кристаллизовалась из магматического расплава при температуре от 1433—1723 до 1143—1193 К. В Ястребецком месторождении

выявлены восемь горизонтов богатых циркониевых (циркон) руд, залегающих согласно преимущественно с мезо- и лейкократовыми сиенитами [13].

Следует подчеркнуть, что во всех разновидностях сиенитов этих объектов в ассоциации с цирконом постоянно присутствует флюорит, образующий вкрапленность, прожилки, гнезда и глобулы.

Габитус кристаллов циркона Азовского и Ястребецкого месторождений представлен простыми формами, среди которых доминирует тетрагональная призма  $\{110\}$  [1, 13]. В Азовском месторождении выделены два морфологических типа кристаллов циркона: тип I — короткопризматические кристаллы с доминирующим развитием бипирамиды  $\{331\}$  и тип II — длиннопризматические кристаллы с преобладанием бипирамиды  $\{111\}$ . Формы  $\{331\}$  для бипирамидальных кристаллов из ястребецких сиенитов не характерны или фиксируются в виде узких полосок. В мелкозернистых сиенитах Ястребецкого штока широко распространены сравнительно мелкие и более удлиненные кристаллики, образование которых связано с быстрым охлаждением расплава в эндоконтактах интрузии.

Циркон (кристаллы от 2—3 до 10—15 мм) Азовского месторождения изучали в геологических разрезах, вскрытых скв. 6, 19, 67 [18], из шлировых выделений в меланократовых амфиболовых сиенитах; вкрапленный в лейкократовых биотит-кварцевых сиенит-пегматитах и ликвационных кварцевых и флюоритовых глобулах. В лейкократовых породах его кристаллы очень трещиноваты и ожелезнены. Прозрачный и полупрозрачный циркон окрашен в розово-фиолетовый, красный, редко оранжевый с красноватым оттенком цвет. Встречаются и бесцветные кристаллы. Циркон обогащен изоморфными примесями Th, Y и HREE, твердофазовыми и флюидными включениями. Содержание Hf — 1,0—2,0 мас. %.

Циркон из эгирин-рибекитовых (с аннитом), амфибол-биотитовых и биотитовых сиенитов, а также из граносиенитов Ястребецкого месторождения изучали в геологических разрезах скв. 23с, 3113 и 249 [18]. Лейкократовые сиениты верхней расслоенной группы (мощность 100—200 м) и сиениты кварцевого ядра (350—450 м) обеднены цирконом. Главная расслоенная серия (около 1000 м), в которой ритмично чередуются мезо- и лейкократовые сиени-

ты, наоборот, им обогащены. Размер кристаллов в мелкозернистых сиенитах составляет от 0,1–0,3 до 1,5 мм, а в средне- и крупнозернистых до 5–10 мм. Кристаллы бесцветные, желто-бурые и темно-коричневые. Некоторым индивидуам свойственно закономерное распределение темных и светлых зон, формирующих так называемую структуру "песочных часов". Кристаллы часто изотропны. Суммарное содержание REE в цирконах из сиенитов составляет 1–4 мас. %, Hf — 0,9–2,0 мас. % [1, 13].

В цирконах Азовского и Ястребецкого месторождений выявлено неравномерное распределение Th, иногда образующего собственную фазу — торит [1].

**Методы исследования.** Спектры ФЛ отдельных природных и отоженных на воздухе (1173 К, 20 мин) кристаллов циркона регистрировали в диапазоне 400–700 нм при УФ-возбуждении ( $\lambda = 365$  нм) и температуре 300 К на микроспектрофотометре, состоящем из люминесцентного микроскопа "Люам-1" и монохроматора МУМ-1 с дифракционной решеткой 600 штр./мм. Линейная дисперсия прибора — 3,2 нм/мм.

ИК-спектры получены на ИК Фурье-спектрометрах *Bruker IFS 66* (Центр геологических исследований, г. Потсдам, Германия) и *Nicolet 6700 FTIR* (ЦККНП "СЕММА", Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, аналитик В. Гарашенко), оснащенных ИК-микроскопом (300 сканирований, разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , диаметр светового луча 50 мк, спектральный диапазон 7000–650  $\text{см}^{-1}$ ).

ИК-спектры мелких (0,1–0,3 до 1 мм) кристаллов циркона изучали в спектральном диапазоне 1400–3800  $\text{см}^{-1}$ , в котором расположены полосы поглощения обертонов и комбинационных тонов колебаний связей Si—O структуры циркона (двухфононных колебаний) и полосы поглощения водородсодержащих дефектов  $\text{OH}_n$  (воды или OH-групп). ИК-спектры отдельных кристаллов сняты в диапазоне 3800–7000  $\text{см}^{-1}$ . Некоторые кристаллы отжигали на воздухе при температуре 973, 1173 и 1473 К (60 мин).

Интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах цирконов приведена в относительных единицах, поскольку измерить толщину большинства исследованных кристаллов было невозможно из-за их очень мелкого размера, трещиноватости и повышенной хрупкости. Интенсивность полос поглощения двухфонон-

ных колебаний цирконов, близких по степени метамиктности, пропорциональна толщине кристаллов.

Особенности внутреннего строения индивидуальных циркона с контролем наличия в них включений минеральных фаз исследованы в режиме композиционного контраста (*BSE*) на растровом электронном микроскопе *JEOL JSM-6510LA* с ЭД-спектрометром *JED-2200* (ИГГД РАН, аналитик О.Л. Галанкина). Содержание редкоземельных и редких элементов-примесей определено на ионном микрозонде *Cameca IMS-4f* (ЯФ ФТИАН, аналитики С.Г. Симакин, Е.В. Потапов) по методике [28]. Размер анализируемого участка циркона, свободного от микровключений других минералов, не превышал в диаметре 20 мкм. Относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 10–15 %; порог обнаружения элементов — в среднем 10 pb. При построении спектров распределения REE состав циркона нормировали к составу хондрита С1 [32].

**Результаты эксперимента. Фотолюминесценция и ИК-спектроскопия.** Спектры ФЛ цирконов состоят из узких линий излучения центров ионов REE в позиции  $\text{Zr}^{4+}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ , диапазоны излучения 470–490 и 565–582 нм;  $\text{Tb}^{3+}$ , 450–465 нм;  $\text{Er}^{3+}$ , 554 нм) и широких бесструктурных полос излучения (полуширина 0,4–0,5 эВ) центров на собственных дефектах  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров. Последние приписаны ион-радикалам  $\text{SiO}_4^{3-}$  (с гидроксильной компенсацией заряда, полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм, далее обозначены как  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ),  $\text{SiO}_2^-$  (дивакансии кислорода, с компенсацией заряда вакансиями  $\text{Zr}^{4+}$ , полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 540$  нм) и  $\text{SiO}_3^{3-}$  (вакансии кислорода, стабилизированные ионами  $\text{Y}^{3+}$  в позициях  $\text{Zr}^{4+}$ , полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм) [6, 7, 25, 27].

Характерной особенностью природных кристаллов циркона из эгирин-арфведсонитовых кварц-полевошпатовых пород *Катугинского месторождения* служит яркая светло-желтая ФЛ, обусловленная наличием высокоинтенсивных полос центров  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  и линий  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в спектрах ФЛ (рис. 1, а). В них полоса  $\text{SiO}_2^-$  всегда интенсивнее полосы  $\text{SiO}_3^{3-}$  (что схематически можно обозначить как  $\text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$ ), а значения параметра  $\text{SiO}_2^-/\text{SiO}_3^{3-}$  (соотношение значений интенсивности соответствующих полос) меняется мало — от 3 до 4.

Одинаковая интенсивность линий центров излучения ионов REE в спектрах природных и

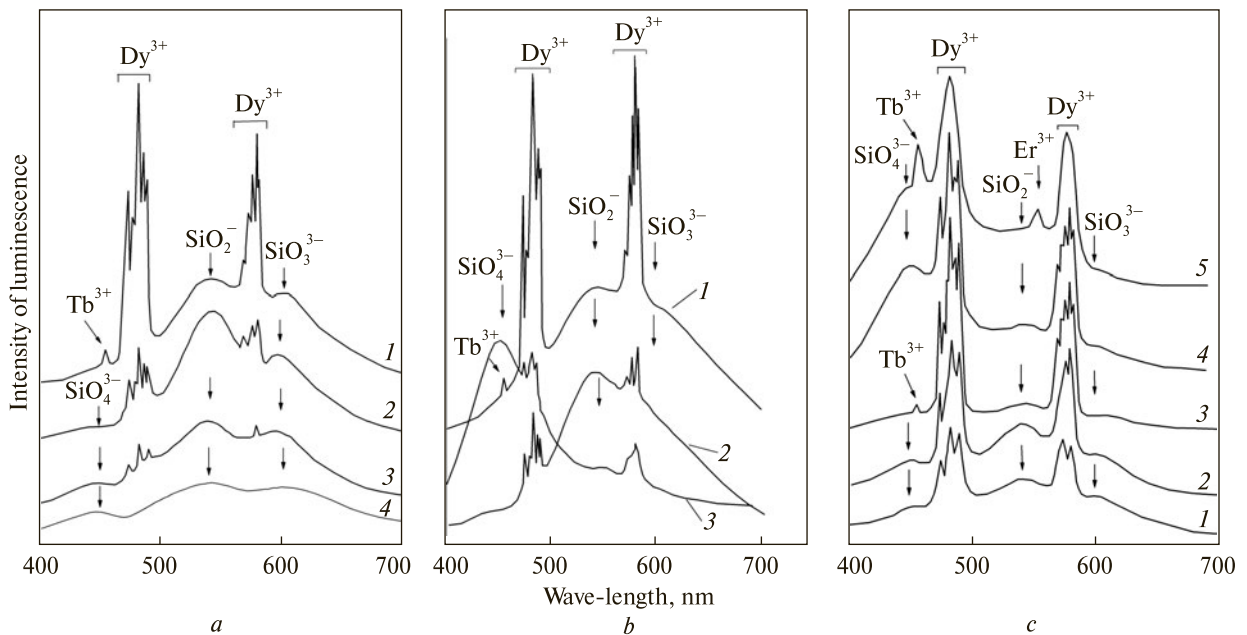


Рис. 1. Спектры ФЛ (300 К) исходных цирконов из: а — Катугинского месторождения: 1 — эгирин-амфиболовые (обр. 13/136) и 2 — биотит-амфиболовые (обр. К 5/9) кварц-полевошпатовые породы, 3 — зоны перекристаллизации пород (обр. К 2/80), 4 — кварц-полевошпатовые прожилки (обр. 8/35); б — Азовского месторождения: 1 — мелано- (скв. 67, гл. 189,5 м), 2 — лейкократовые (обр. 162/71) сиениты, 3 — силикатные глобулы (обр. Па 34/91); с — Ястребецкого месторождения: 1, 2 — мелано- (скв. 23с, гл. 1277 и 958,5–959 м) и 3 — мезократовые (скв. 3113, гл. 341–342 м) сиениты, 4 — лейкократовые (скв. 23с, гл. 5–8 м) и 5 — эгирин-рибекиитовые кварцевые пегматоидные сиениты (скв. 23с, гл. 299–300 м)

Fig. 1. PhL-spectra of natural zircons (300 K) from: a — Katugin Nb-Ta-Zr-TR deposit: 1 — aegirine-amphibole (sample 13/136) and 2 — biotite-amphibole (sample K 5/9) quartz-feldspar rocks, 3 — zones of rocks recrystallization (sample K 2/80), 4 — quartz-feldspar veinlets (sample 8/35); b — Azov deposit: 1 — melano- (the well 67, depth 189.5 m) and 2 — leucocratic (sample 162/71) syenites, 3 — silicate globules (sample Па 34/91); c — Yastrubetske deposit: 1, 2 — melano- (the well 23c, depth 1277 and 958.5–959 m) and 3 — mesocratic (the well 3113, depth 341–342 m) syenites, 4 — leucocratic (the well 23c, depth 5–8 m) and 5 — aegirine-riebeckite-quartz pegmatoid syenites (the well 23c, depth 299–300 m)

отожженных цирконов из этих пород указывает на высокую степень их кристалличности. После отжига кристаллы люминесцируют ярко-зеленым цветом, а в их спектрах остается только одна полоса с максимумом 540 нм центров  $\text{SiO}_2^-$  (рис. 2), с интенсивностью примерно в два раза ниже, чем в спектрах природных образцов. Высокая термическая стабильность центров  $\text{SiO}_2^-$  объясняется их локальной зарядовой компенсацией [10].

Желтая, янтарно- или коричнево-желтая ФЛ свойственна природным образцам циркона из биотит-амфиболсодержащих кварц-полевошпатовых пород, кварцевых прожилков и гнезд в участках перекристаллизации. От описанных выше их отличает весьма малоинтенсивная, но четко проявленная в коротковолновой области спектра полоса 450 нм центров  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  (рис. 1, а). Наиболее интенсивными, по-прежнему, остаются полосы  $\text{SiO}_2^-$  и

$\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \ll \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}; \text{SiO}_2^- / \text{SiO}_3^{3-} = 3-4$ ). Линии излучения  $\text{Dy}^{3+}$  в спектрах очень слабые или отсутствуют. После отжига образцов их интенсивность значительно увеличивается, а иногда проявляются и линии  $\text{Tb}^{3+}$ . Такой характер изменения конфигурации спектра REE, как правило, свойственен метамиктным кристаллам. При этом важно подчеркнуть, что термическая стабильность дефектов  $\text{SiO}_2^-$  — характерная особенность цирконов как из эгирин-арфведсонитовых пород щелочно-гранитоидного состава, так и биотит-амфиболовых, а также из кварцевых прожилков и гнезд в зонах перекристаллизации, отожженных при одинаковых условиях. Об этом свидетельствуют их зеленая ФЛ и лишь одна полоса центров  $\text{SiO}_2^-$  (540 нм) в спектрах, хотя иногда она в три–пять раз менее интенсивна, чем в спектрах природных кристаллов. Вероятно, в структуре этих цир-

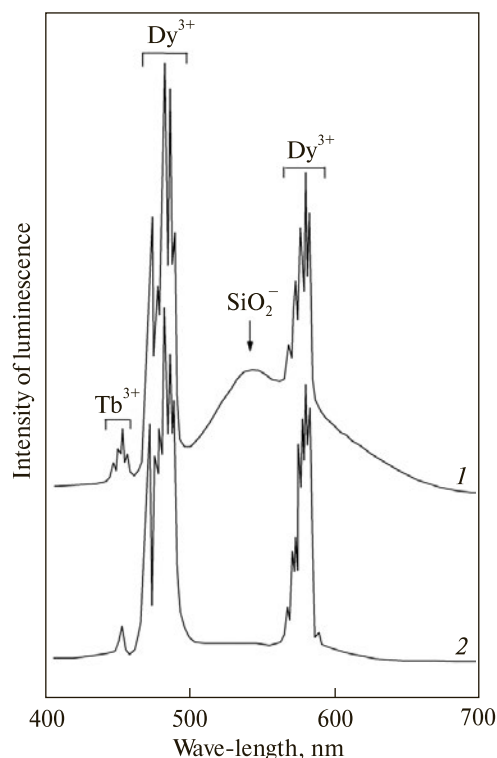


Рис. 2. Спектры ФЛ (300 К) отожженных кристаллов циркона (1173 К, 20 мин) из щелочных гранитоидов Катугинского (1) и сиенитов Азовского (2) месторождений

Fig. 2. PhL-spectra (300 K) of annealed zircon crystals (1173 K, 20 min) from Katugin (1) and Azov (2) deposits

конов значительная часть дивакансий кислорода также обладает локальной зарядовой компенсацией.

На высокую степень кристалличности катугинских цирконов из эгирин-арфведсонитсодержащих гранитоидов (обр. 13/136) указывает наличие в ИК-спектрах их природных и отожженных кристаллов в области двухфононных колебаний связей Si—O циркона (1450–2090  $\text{cm}^{-1}$ , дальше — двухфононная область) двух групп узких и хорошо разрешенных между собой полос поглощения (рис. 3, а, кривые 1, 2). Незначительное их сужение и увеличение интенсивности в спектрах отожженных цирконов из биотит-амфиболсодержащих гранитоидов (обр. К 5/9) также свидетельствует о высокой кристалличности природных образцов (рис. 3, а, кривые 3, 4) [31, 36, 37]. Замечено, что зерна циркона из эгирин-арфведсонитовых и биотит-амфиболовых пород щелочногранитоидного состава по совершенству структуры все же несколько различны, в целом, первые из них оказываются более совершенными.

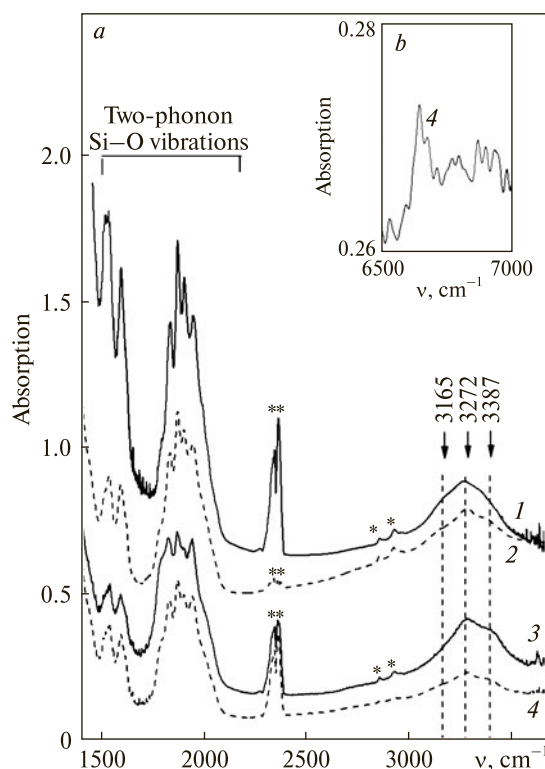


Рис. 3. ИК-спектры природных (сплошная кривая) и отожженных при 1173 К (пунктирная) кристаллов циркона Катугинского месторождения в области 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  (а) и в ближней ИК-области 6500–7000  $\text{cm}^{-1}$  (б). 1, 2 — эгирин-рибекитовые (обр. 13/136) и 3, 4 — биотит-амфиболовые (обр. К 5/9) кварц-полевошпатовые породы; \*\* на рис. 3–6 — паразитные полосы

Fig. 3. IR-spectra of natural (solid curve) and annealed at 1173 K (dashed curve) zircon crystals from Katugin deposit in 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  (a) and NIR 6500–7000  $\text{cm}^{-1}$  (b) spectral ranges. 1, 2 — aegirine-riebeckite (sample 13/136) and 3, 4 — biotite-amphibole (sample K 5/9) quartz-feldspar rocks; \*\* on Fig. 3–6 — parasitic bands

Сложная полоса с максимумами в области 3150–3450  $\text{cm}^{-1}$  связана с валентными колебаниями ОН-групп, по всей вероятности, занимающих несколько структурно неэквивалентных позиций в решетке циркона [9, 18, 33, 35–37].

Слабая полоса поглощения ОН-групп (без изменения ее формы) наблюдается и после их отжига при температуре 1473 К, хотя ее интенсивность постепенно падает с повышением температуры (рис. 3, а, кривые 2, 4). Полосы обертонов молекулярной воды в ИК-спектрах цирконов из эгирин- и биотит-амфиболсодержащих парагенезисов не установлены.

В двухфононной области ИК-спектров циркона, выполняющего гнезда совместно с пироксеном в зонах перекристаллизации (обр. К 2/80,

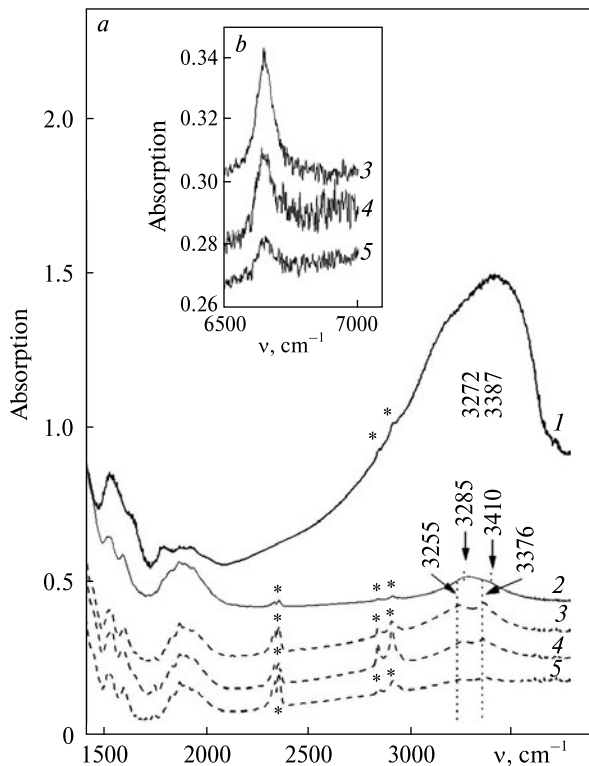


Рис. 4. ИК-спектры природных (сплошная кривая) и отожженных при 1173 К (пунктирная) кристаллов циркона (пр. К 2/80) из гнездовых образований зоны перекристаллизации Катугинского месторождения в области 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  (а) и в ближней ИК-области 6500–7000  $\text{cm}^{-1}$  (б). 1, 2 — природные зерна; 3–5 — разные точки отожженного зерна

Fig. 4. IR-spectra of natural (solid curve) and annealed at 1173 K (dashed curve) zircon crystals from aggregations in zones of recrystallization of Katugin deposit (sample K 2/80) in 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  (a) and NIR 6500–7000  $\text{cm}^{-1}$  (b) spectral ranges. 1, 2 — natural crystals; 3–5 — different points of annealed crystal

рис. 4, а), сохраняются две группы полос поглощения. Однако более высокочастотная из них представляет собой одну широкую полосу с рядом более или менее четких максимумов, окончательно не разрешающихся даже после отжига при 1273 К. Более низкочастотная группа состоит либо из двух хорошо разрешенных полос, либо из перекрытых между собою и несколько уширенных полос, сужающихся в результате отжига. Такой характер полос двухфонного поглощения указывает на умеренную степень метамиктизации этих цирконов. Полосы поглощения водородсодержащих дефектов ( $\text{OH}_n$ ) (рис. 4, а) для примерно половины исследуемых кристаллов этой пробы настолько интенсивны, что они становятся практически непрозрачными в области  $\nu_{\text{OH}^-}$ . После

отжига кристаллов содержание  $\text{OH}_n$  уменьшается, а их полосы поглощения становятся аналогичными таковым в спектрах высококристаллических цирконов (рис. 4, а).

В ближней ИК-области спектров прокаленных катугинских цирконов обнаруживаются слабые полосы поглощения с частотой 6668  $\text{cm}^{-1}$ , которые с повышением температуры отжига кристаллов становятся более узкими и интенсивными (рис. 3, б; 4, б).

Спектры природных образцов в этой области мы не исследовали. М. Жанг с соавторами [37] аналогичную полосу в спектрах умеренно метамиктных отожженных цирконов из Шри Ланка относит к поглощению ионов  $\text{U}^{5+}$  (в природных кристаллах  $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ). Ранее подобные полосы поглощения ионов  $\text{U}^{5+}$  зарегистрированы после отжига и в ИК-спектрах других минералов [30].

Люминесцентные характеристики природных цирконов из меланократовых (с гасдингситом, геденбергитом, иногда с фаялитом) сиенитов Азовского месторождения (рис. 1, б, кривая 1) и эгирин-арфведсонитсодержащих кварц-полевошпатовых пород Катугинского (рис. 1, а, кривая 1) весьма близки между собой. Это — ярко-желтый цвет ФЛ и высокая концентрация центров  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$ ;  $\text{SiO}_2^-/\text{SiO}_3^{3-} = 2,5\text{--}4,3$ ),  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ .

Практически неизменная интенсивность линий излучения REE в спектрах ФЛ природных и отожженных кристаллов указывает на высокую степень кристалличности их структуры.

Спектры цирконов из лейкократовых лепидомелансодержащих сиенитов и их пегматоидных разновидностей отличаются от описанных выше наличием интенсивных полос излучения всех трех ион-радикальных центров —  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > > \text{SiO}_3^{3-}$ ) (рис. 1, б, кривая 2). Полоса  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  доминирует и в спектрах цирконов из ликвационных силикатных и флюоритовых глобул ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$ ) (рис. 1, б, кривая 3), обладающих ярко-голубой ФЛ.

Залечивание собственных дефектов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров в этих кристаллах, в отличие от катугинских, происходит уже при их 20-минутном отжиге (рис. 2).

Характер двухфонной области ИК-спектров указывает на достаточно высокую степень кристалличности структуры азовских цирконов из меланократовых сиенитов (рис. 5, а).

Некоторые ее вариации выявлены для цирконов в геологическом разрезе скв. 67 (кристалличность растет в интервале 164–178 м, а затем немного уменьшается на глубине 189,5 м) и даже в разных точках одного зерна (рис. 5, а, б, кривые 3-*I* и 3-*II*). Сужение и улучшение разрешения отдельных полос в двухфоновной области спектра после часового отжига даже при 973 К указывает на полное восстановление весьма незначительно поврежденной структуры природных цирконов.

Цирконы из лейкократовых сиенитов и их пегматоидных разновидностей слабо метамиктны, хотя и сохраняют еще признаки кристалличности (рис. 6, кривые 2-*I*, 2-*II*, 3-*I*, 3-*II*). Наиболее метамиктными среди азовских цир-

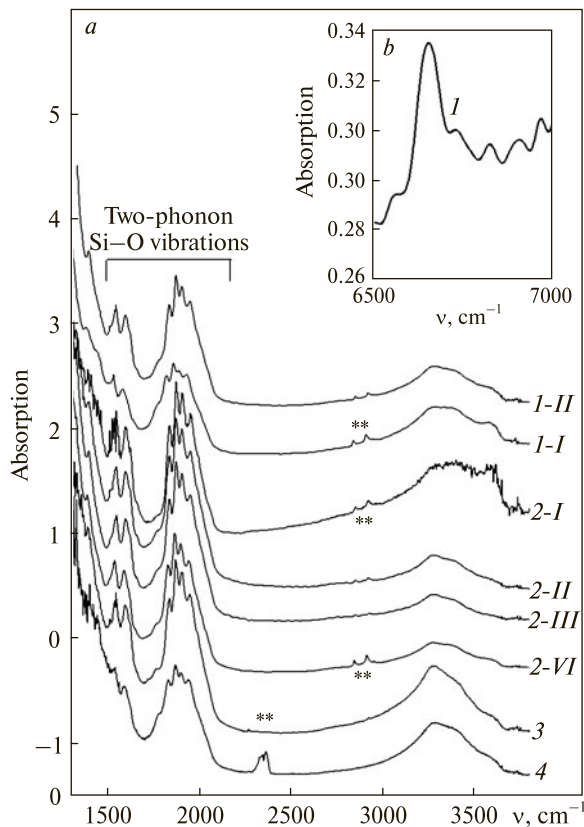


Рис. 5. ИК-спектры природных кристаллов циркона из меланократовых сиенитов Азовского месторождения в области 1400–3800 см<sup>-1</sup> (а) и ближней ИК-области 6500–7000 см<sup>-1</sup> (б); а — скв. 67: 1 — гл. 189,5 м; 2 — 178, 3 — 176, 4 — 164 м, I–IV — разные области одного кристалла; б: 1 — обр. 116/91

Fig. 5. IR-spectra of natural zircon crystals from melanocratic syenites of Azov deposit in 1400–3800 cm<sup>-1</sup> (a) and NIR 6500–7000 cm<sup>-1</sup> (b) spectral ranges. a — the well 67, depth: 1 — 189.5 m; 2 — 178, 3 — 176, 4 — 164 m, I–IV — different zones of one the same crystal; b: 1 — sample 116/91

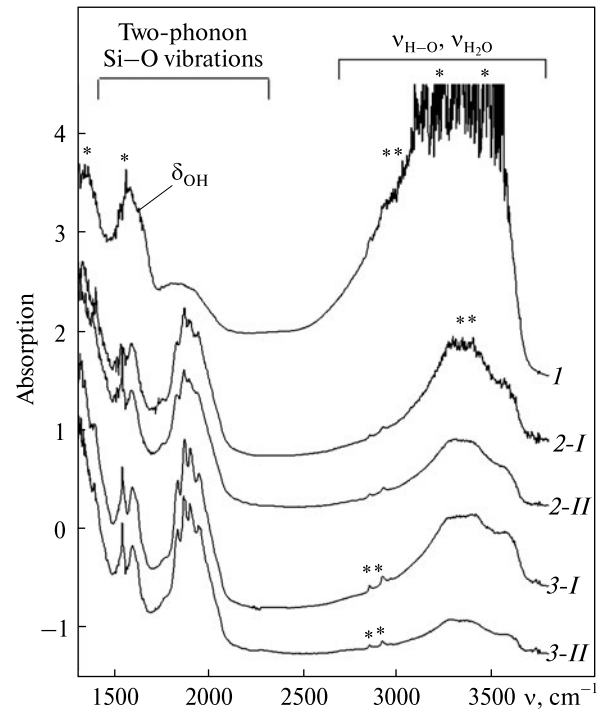


Рис. 6. ИК-спектры природных кристаллов циркона из Азовского месторождения в области 1350–3800 см<sup>-1</sup>: 1 — силикатные глобулы (обр. Па 34/91), 2 — крупнозернистый амфибол-полевошпатовый пегматит (обр. 99/71), 3 — лейкократовый сиенит (обр. 162/71); I, II — разные области одного кристалла

Fig. 6. IR-spectra of natural zircon crystals from Azov deposit in 1400–3800 cm<sup>-1</sup> spectral range: 1 — silicate globules (sample Па 34/91), 2 — coarse-grained amphibole-feldspar pegmatite (sample 99/71), 3 — leucocratic syenite (sample 162/71); I, II — different zones of one the same crystal

конов оказались поздние их генерации — кристаллы из силикатных глобул. Отдельные полосы поглощения более высокочастотной группы двухфоновных колебаний в их ИК-спектрах сливаются в одну широкую, практически не разрешенную на отдельные компоненты, полосу. Увеличивая масштаб, на ней можно различить слабые максимумы, незначительно смещенные в низкочастотную область относительно соответствующих полос поглощения в спектрах высококристаллических цирконов. Низкочастотная группа полос в двухфоновной области спектра (рис. 6, кривая 1) перекрыта достаточно интенсивной полосой с частотой 1578 и плечом ~1630 см<sup>-1</sup>, отсутствующей в спектрах других цирконов этого месторождения. Она представляет собой деформационные колебания δ<sub>ОН</sub> дефектов ОН<sub>n</sub>, в области валентных колебаний которых



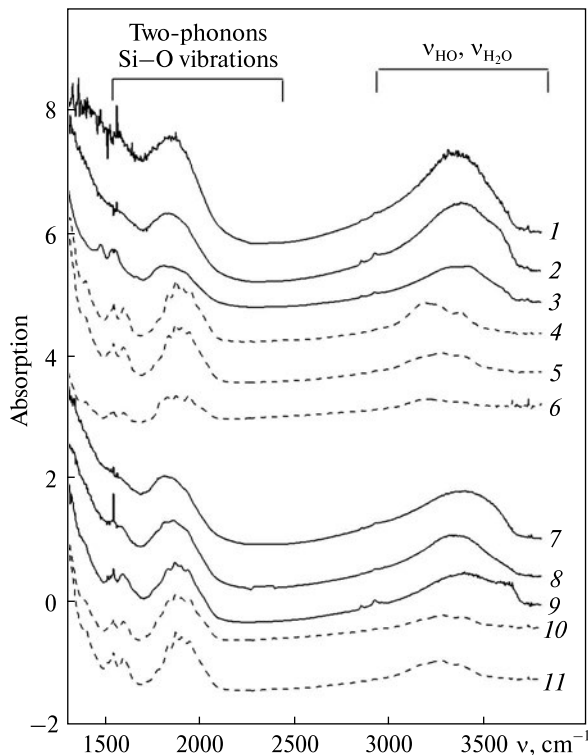


Рис. 7. ИК-спектры природных (сплошная кривая) и отожженных при 1173 К (пунктирная) кристаллов циркона из меланократовых сиенитов скв. 23с Ястребецкого месторождения в области 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$ : 1–6 – гл. 958,5–959; 7–11 – 1277–1278 м

Fig. 7. IR-spectra of natural (solid curve) and annealed at 1173 K (dashed curve) zircon crystals from melanocratic syenites of Yastrubetske deposit (the well 23c) in 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  spectral range: 1–6 – depth 958.5–959 m; 7–11 – depth 1277–1278 m

этот образец становится практически непрозрачным из-за мощной полосы поглощения с частотой около 3330  $\text{cm}^{-1}$ . Слабые уширенные полосы составных колебаний ОН-групп и молекул воды в ближней ИК-области ~4400 и 5150  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно, свидетельствуют о том, что дефекты ОН<sub>n</sub>, которыми существенно обогащены зерна циркона из глобул, по-видимому, представлены ОН-группами и структурно связанными молекулами воды [29, 33, 36]. Сильное уширение полос  $\nu_{\text{OH}}$  подтверждает радиационное повреждение их структуры [37].

Содержание дефектов ОН<sub>n</sub> в цирконах из пегматоидных образований и лейкократовых сиенитов (рис. 6, кривые 2-I, 2-II, 3-I, 3-II) близко к таковому в кристаллах из меланократовых сиенитов (рис. 5, a) и значительно ниже, чем в цирконах из глобул (рис. 6, кривая 1). В спектрах азовских цирконов из сиенитов (рис. 5, b), подобно катугинским (рис. 3,

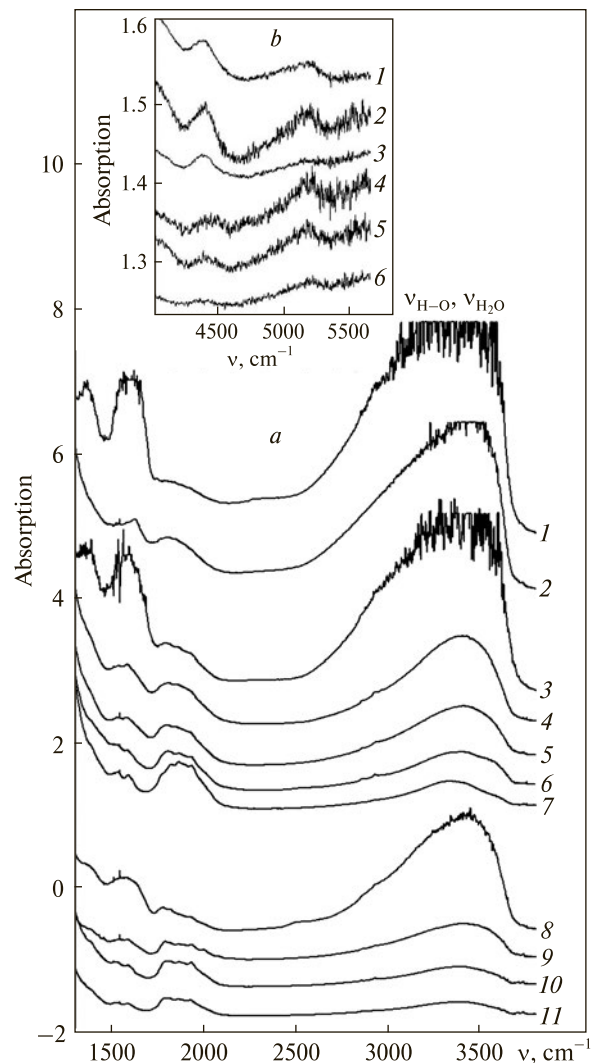


Рис. 8. ИК-спектры природных кристаллов циркона скв. 23с Ястребецкого месторождения в области 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  (a) и в ближней ИК-области 4000–6000  $\text{cm}^{-1}$  (b): 1, 2 – рибекит-эгириновый кварцевый пегматит, гл. 299–300 м; лейкократовые сиениты: 3–6 – гл. 5–8 м; 7–9 – 183–185; 10–11 – 1479 м

Fig. 8. IR-spectra of natural (solid curve) and annealed at 1173 K (dashed curve) zircon crystals from Yastrubetske deposit (the well 23c) in 1350–3800  $\text{cm}^{-1}$  (a) and NIR 4000–6000  $\text{cm}^{-1}$  (b) spectral ranges. 1, 2 – riebeckite-aegirine-quartz pegmatite, depth 299–300 m; leucocratic syenite: 3–6 – depth 5–8 m, 7–9 – depth 183–185 m, 10–11 – depth 1479 m

b; 4, b), после отжига фиксируются слабые полосы 6668  $\text{cm}^{-1}$ , связанные с ионами  $\text{U}^{5+}$  [37].

Размытые голубые оттенки на общем фоне желтого излучения кристаллов, а также наличие полос всех трех ион-радикальных центров присущи цирконам из сиенитов Ястребецкого месторождения, спектры ФЛ которых в породах разного минерального состава и глубины

залегания заметно различаются между собой только вариациями в соотношениях их интенсивности (рис. 1, с). Интенсивность полосы  $\text{SiO}_2^-$  доминирует в спектрах цирконов (рис. 1, с, кривые 1–3) из мезократовых сиенитов главной расслоенной серии ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$ ), а полосы  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  — в спектрах цирконов (рис. 1, с, кривая 4) из центрального кварцевого ядра и прослоев лейкокатовых сиенитов ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- >> \text{SiO}_2^- > > \text{SiO}_3^{3-}$ ) в верхней и нижней частях штока, — более поздних и конечных его дифференциатов.

Излучение  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , а иногда и  $\text{Er}^{3+}$ , зафиксировано в спектрах цирконов практически всех разновидностей сиенитов. Для цирконов из щелочных сиенитов (скв. 23с, гл. 299–300 м; скв. 3113, гл. 341–342 м) установлено упрощение структуры линейного спектра REE (рис. 1, с, кривые 3, 5). Например, в каждой из групп узких линий излучения ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в диапазонах 470–490 и 565–582 нм, обусловленных разными электронными переходами с возбужденного уровня  $^4\text{F}_{9/2}$  на более высокие уровни основного  $^6\text{H}_j$ -мультиплета, отмечается заметное уменьшение количества линий с сильным их уширением (рис. 1, б, кривая 5). За это ответственны, вероятнее всего, процессы концентрационного тушения [27], т. к. увеличение концентрации излучающих центров в структуре минерала приводит к уменьшению среднего расстояния между ними и возрастанию обменного взаимодействия.

Кратковременный отжиг на воздухе ястребецких цирконов, так же как и азовских, приводит к полному разрушению их собственных кислородно-вакансионных дефектов (рис. 2). Увеличение практически на порядок значения интенсивности линий ионов REE в спектрах прокаленных кристаллов указывает на метамиктизированную структуру их природных индивидов, обусловленную, по-видимому, процессами аутометасоматоза.

Анализ двухфононной области ИК-спектров цирконов, вскрытых на разной глубине скв. 23с, позволил сделать вывод, что цирконы из меланократовых сиенитов могут быть охарактеризованы как слабо (рис. 7, кривые 3, 9) или умеренно метамиктные (рис. 7, кривые 1, 2, 7, 8). Часовой отжиг при 1173 К приводит только к частичному восстановлению их структуры (рис. 7, кривые 4–6, 10, 11). В зависимости от степени повреждения структуры цирконов из меланократовых сиенитов в ИК-спект-

рах установлена изменчивость формы и интенсивности полос поглощения дефектов  $\text{OH}_n$  (рис. 7, кривые 1–3, 7–9). Наблюдаемый после отжига рост кристалличности циркона сопровождается ослаблением интенсивности этих полос (связанным с потерей некоторой части  $\text{OH}_n$ ), низкочастотным смещением и уменьшением их полуширины (рис. 7, кривые 4–6, 10, 11). По данным [36, 37], это — следствие упорядочения структуры минерала.

По степени метамиктности и содержанию дефектов  $\text{OH}_n$  кристаллы циркона из лейкокатовых сиенитов (рис. 8, а, кривые 4–11) близки к цирконам из меланократовых (рис. 7, кривые 3, 8, 9). Значительная их часть (например, наиболее поздние генерации цирконов из сиенитов верхней расслоенной серии и кварцевого ядра) (рис. 8, а, кривые 1–3) в большей степени метамиктизированы и имеют очень высокое содержание  $\text{OH}_n$ . В ближней ИК-области их спектров присутствуют полосы поглощения с частотами ~4400 и 5150–5175  $\text{cm}^{-1}$  составных колебаний  $\text{OH}$ -групп и молекул воды соответственно (рис. 8, б) [29, 36].

**Исследования цирконов на растровом электронном микроскопе и ионном микрозонде.** Общей характерной особенностью внутреннего строения кристаллов цирконов в составе разных пород *Катугинского месторождения* служит их зональное строение. В режиме *BSE* в разрезе отдельных индивидов отчетливо выделяется светло-серая центральная часть (ядро) переменной мощности, содержащая значительное количество микровключений других минералов, и темно-серая, свободная от них, кайма, мощностью от 100 до 20 мкм (рис. 9).

Кайма циркона из эгирин-арфведсонитовых гранитоидов (рис. 9, а, обр. 13/136) обеднена, по сравнению с ядром, почти всеми проанализированными элементами (за исключением Ca, Sr и ряда HREE). Содержание Li понижается с 146 до 16 ppm, P — с 117 до 40, Ti — с 38 до 1, Y — с 1154 до 409, Nb — с 533 до 134, Hf — с 8042 до 5248, Th — с 1053 до 54, U — с 390 до 39 ppm. Содержание легких и средних REE уменьшается примерно на два порядка, но подобие их спектров и величина отрицательной Eu-аномалии сохраняются (рис. 9, а). Твердые включения представлены кварцем, калиевым полевым шпатом, Nd-бастнезитом, криолитом, гагаринитом, хлоритом.

Такая же тенденция обеднения каймы примесными элементами отмечается и для зерна

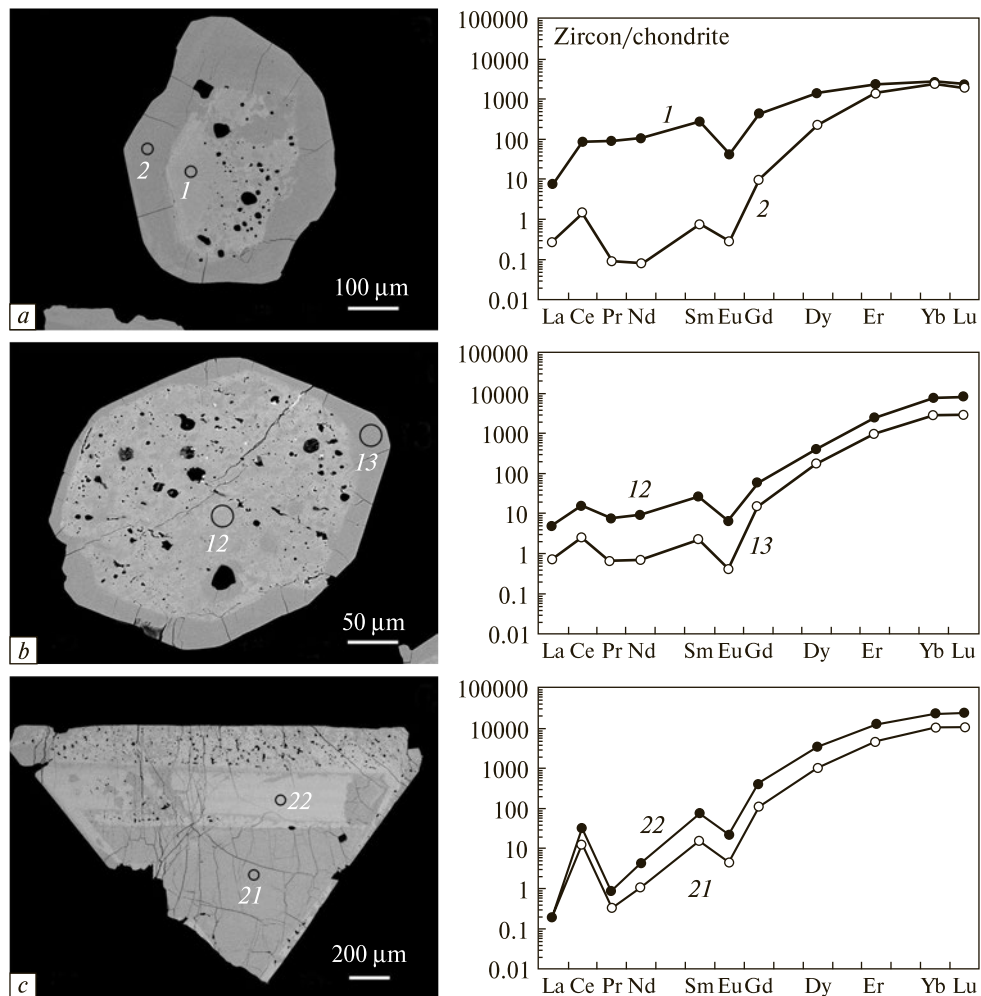


Рис. 9. Изображение в обратно-отраженных электронах (BSE) и спектры распределения REE в цирконе Катугинского месторождения: *a* — эгирин-рибекитовые (обр. 13/136) и *b* — биотит-амфиболовые кварц-полевошпатовые (обр. К 5/9) породы, *c* — зоны перекристаллизации пород (обр. К 2/80). Номера точек анализа на фото в BSE соответствуют нумерации спектров REE

Fig. 9. Back-scattered electron images and REE distribution in zircon from Katugin deposit: *a* — aegirine-riebeckite (sample 13/136) and *b* — biotite-amphibole (sample K 5/9) quartz-feldspar rocks, *c* — zones of rocks recrystallization (sample K 2/80). The numbers of analyzed points on the BSE images are the same as the REE spectra numbers

циркона из биотит-амфиболового парагенезиса гранитоидов (рис. 9, *b*, обр. К 5/9), за исключением Hf, содержание которого меняется с 10178 до 10511 ppm. Следует отметить, что в центральной части этого циркона, по сравнению с ядром циркона из эгирин-арфведсонитовых гранитоидов, установлен менее высокий уровень содержания ряда этих элементов — Ti (8 ppm), Nb (119 ppm), LREE (в сумме 16 ppm). В его кайме содержание этих элементов понижается до тех же значений, что и в кайме циркона обр. 13/136. Для циркона из биотитамфиболсодержащего парагенезиса пород отмечено наибольшее минеральное разнообразие включений редкоземельных минералов (ит-

трофлюорит, монацит, торит, флюоцерит, Себастнезит, синхизит и др.).

На растровом электронном микроскопе в кристалле циркона из гнезд в участках перекристаллизации (обр. К 2/80) четко фиксируются ядро реликтового циркона, обильно насыщенное микровключениями, и свободные от микровключений светлые и темные в BSE участки. Последние составляют уже не каймы или обрастания, а целые зоны сложной конфигурации, занимающие почти всю его площадь (рис. 9, *c*). Включения в ядре реликтового циркона, размер которых, как правило, не превышает 10 мкм, представлены в основном Себастнезитом и флюоритом (обогащенным Y и

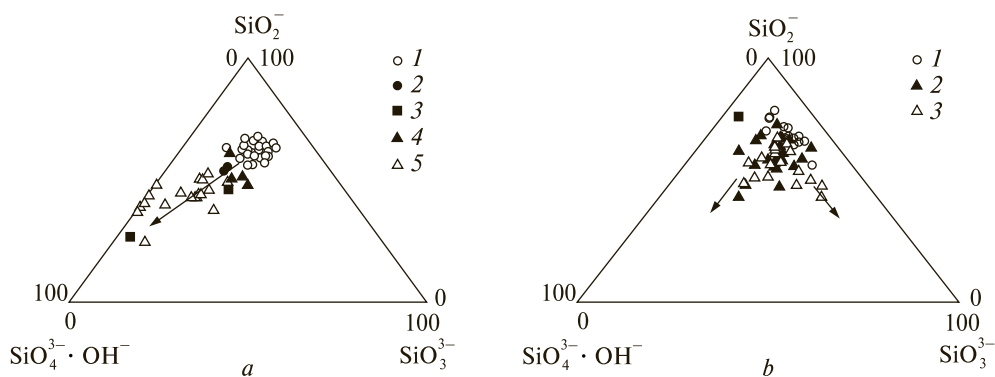


Рис. 10. Соотношение концентрации центров ФЛ в цирконах из: *a* — Азовского (1 — мелано-, 2 — лейкократовые сиениты, 3 — силикатные и флюоритовые глобулы) и Ястребецкого (4 — мезо- и 5 — лейкократовые сиениты) месторождений; *b* — Катугинского месторождения (1 — эгирин-, 2 — биотит-амфиболовые щелочные гранитоиды, 3 — зоны перекристаллизации пород и кварц-полевошпатовые прожилки)

Fig. 10. Concentration ratio of PhL centers in zircons from: *a* — Azov (1 — melanocratic, 2 — leucocratic syenites and 3 — silicate and fluorite globules) and Yastrebitskoye (4 — mezo- and 5 — leucocratic syenites) deposits; *b* — Katugin deposit (1 — aegirine-amphibole and 2 — biotite-amphibole alkaline granitoids, 3 — zones of rocks recrystallization and quartz-feldspar veinlets)

HREE), а также альбитом и калиевым полевым шпатом. В связи с тем, что насыщенность ядра кристалла микровключениями не позволяет выполнить измерения на ионном микрозонде (рис. 9, *c*), то содержание редких и редкоземельных элементов определялось и сравнивалось лишь для светлых и темных участков зон перекристаллизации. Светлые участки в *BSE* (точка 22), по всей вероятности, соответствуют этапу "очищения" циркона от микровключений в результате процессов перекристаллизации, а темные (точка 21) синхронны с образованием кайм в цирконах в более ранних парагенезисах. Сильно дифференцированные спектры REE весьма схожи между собой. Для них характерно увеличение содержания REE от легких к тяжелым с четко выраженными положительной Ce- и отрицательной Eu-аномалиями (рис. 9, *c*), что свойственно кристаллам магматических пород [24].

Содержание REE и Y в более позднем цирконе (точка анализа 21, кайма) в два–три раза меньше (2730 и 1172 ppm соответственно), чем в более раннем (6608 и 3410 ppm соответственно; точка анализа 22). В таком же диапазоне понижается содержание Li, P, Nb, Th. Содержание U уменьшается более значительно — с 1131 до 243 ppm. Содержание Hf несколько увеличивается с 9073 до 10493 ppm. На прежнем уровне остается содержание Ti — 2,9 и 2,6 ppm соответственно. По Ti-термометру в цирконе [34] для участков перекристаллизации (точка 21) и кайме (точка 22) рассчитана

температура ~913–918 К. Такие высокие значения температуры позволяют предположить участие регионального метаморфизма амфиболитовой фации в преобразовании щелочных пород Катугинского массива.

Сравнение содержания REE в ядрах кристаллов изученных щелочных гранитоидов растет в ряду: эгирин-арфведсонитовые (1464 ppm) → биотит-амфиболовые (1881 ppm) → зоны перекристаллизации (6608 ppm). В том же ряду в кристаллах накапливается U — от 389 до 889 и 1131 ppm соответственно. Значение Th/U уменьшается как в ядрах — от 2,7 до 0,76 и 0,24, так и во внешних оболочках — от 1,36 до 0,3 и 0,4 соответственно.

**Обсуждение результатов и выводы.** Характерная кристаллохимическая особенность цирконов трех изученных месторождений (Катугинского, Азовского и Ястребецкого) — повышенная концентрация примесных ионов HREE, отражающая общие геохимические закономерности накопления REE в цирконах редкометалльных щелочных и субщелочных пород [21]. В частности, для цирконов Катугинского месторождения это подтверждают результаты, полученные на ионном микрозонде (рис. 9), и интенсивное излучение некоторых ионов HREE ( $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) в спектрах ФЛ (рис. 1). Наиболее информативным в генетическом плане оказалось соотношение концентрации решеточных центров в цирконе, коррелирующее с изменением минерального состава вмещающих пород. На тройной диаграмме в коор-

динах концентрации центров  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  (рис. 10, *a*) фигуративные точки цирконов из меланократовых сиенитов Азовского и Ястребецкого массивов с максимальной концентрацией  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  в указанном стрелкой направлении сменяются точками кристаллов из лейкократовых сиенитов, для которых выявлен постепенный рост содержания  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ . По положению точек на рис. 10 цирконы этих двух объектов достаточно четко различаются. Азовские цирконы из меланократовых сиенитов с концентрацией  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  на пороге чувствительности прибора (рис. 1, *b*) образуют компактную группу точек, а ястребецкие, в которых содержание  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  изменяется в широких пределах, — вытянутое поле. Резкое увеличение концентрации водородсодержащих дефектов —  $\text{OH}^-$  групп и молекулярной воды в цирконах из лейкократовых сиенитов и ликвационных глобул, по сравнению с цирконами из меланократовых пород, выявлено и благодаря ИК-спектроскопическим исследованиям. От более ранних парагенезисов к более поздним растет и степень метамиктности кристаллов.

Изменение соотношения концентрации собственных дефектов  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  в структуре цирконов из сиенитов разного состава Азовского и Ястребецкого массивов (рис. 10, *a*) отражает эволюцию процессов кристаллизационной дифференциации силикатных расплавов, в разной степени обогащенных летучими компонентами. Преобладание  $\text{SiO}_2^-$  в цирконах из меланократовых сиенитов Азовского массива, по сравнению с цирконами Ястребецкого, указывает на низкое значение фугитивности кислорода и восстановительный режим флюидов при кристаллизации в высокотемпературных условиях "сухих" магм с формированием гиперсолвусных сиенитов [1]. Постепенный рост концентрации дефекта  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  в кристаллах циркона из лейкократовых сиенитов, более широко развитых в Ястребецком массиве, является следствием вхождения гидроксильных групп в их структуру в процессе кристаллизации из водосодержащей дифференцированной магмы. Кроме  $\text{OH}^-$  групп в этих кристаллах, по данным ИК-спектроскопии, установлено существенное содержание молекулярной воды.

На тройной диаграмме (рис. 10, *b*), построенной в тех же координатах (рис. 10, *a*), поле

фигуративных точек цирконов из эгирин-арфведсонитовых кварц-полевошпатовых пород Катугинского месторождения практически совпадает с полем азовских цирконов из геденбергит-гастингситовых сиенитов. Заметим, что эти цирконы одинаково ярко люминесцируют светло-желтым цветом, а собственные дефекты в их структуре представлены исключительно  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$ ).

Точки цирконов из биотит-амфиболовых кварц-полевошпатовых пород, гнезд в зонах перекристаллизации и гидротермальных прожилков (рис. 10, *b*) с весьма низкой, но уже хорошо заметной концентрацией гидроксилсодержащих дефектов —  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  (рис. 1, *a*) смещаются к краю общего скопления точек цирконов месторождения и распределяются в двух направлениях, показанных стрелками на рис. 10, *b*. В одном из них, традиционно отражающем рост содержания дефектов  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  в кристаллах и совпадающим с направлением распределения точек цирконов из украинских редкометалльных объектов, преимущественно сосредоточены точки цирконов из биотит-амфиболсодержащих гранитоидов ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$ ). В другом — точки цирконов из зон перекристаллизации и гидротермальных прожилков ( $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \ll \text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$ ), характеризующиеся относительно более высокой концентрацией дефектов  $\text{SiO}_3^{3-}$  (стабилизированных ионами  $\text{Y}^{3+}$ ), по отношению к  $\text{SiO}_2^-$ . Такое распределение собственных дефектов в структуре этих цирконов связано, по всей видимости, с процессами их автотерматической перекристаллизации. Напомним, что именно в этих цирконах зафиксировано максимальное содержание примеси иттрия (3410 ppm).

Важно отметить, что при проведении исследований на ионном микрозонде во внешних каймах автотерматически измененных цирконов из эгирин-рибекит-кварцевых сиенитов Ястребецкого массива было установлено аномально высокое содержание Y (80434 ppm).

Таким образом, для всех трех редкометалльных объектов прослеживается одинаковая направленность изменения состава и концентрации собственных дефектов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров в цирконах (концентрация кислородно-вакансионных дефектов уменьшается, а водородсодержащих растет), отражая разную степень водонасыщенности флюидов в процессе их кристаллизации от ранних к поздним парагенези-

сам (рис. 10). Наличие значительной концентрации дефектов  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  и практическое отсутствие  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ , а также характер ИК-спектров в области валентных колебаний водородсодержащих дефектов в цирконах из эгирин-арфведсонитовых пород Катугинского месторождения и геденбергит-гастингситовых Азовского, как и в цирконах из других интрузивных пород повышенной основности [10, 20], указывает на "сухие" условия их образования при магматических значениях температуры.

Высокая термическая стабильность центров  $\text{SiO}_2^-$  с локальной компенсацией во всех катугинских кристаллах циркона, независимо от минерального состава вмещающих их щелочных пород, включая зоны перекристаллизации и гидротермальные прожилки, свидетельствует об одинаковых условиях преобразования их исходной структуры на атомно-электронном уровне. Этот факт, на наш взгляд, весьма информативен в отношении эпигенетических процессов изменения всего массива пород месторождения, происходивших, вероятнее всего, в условиях длительного термического воздействия. Подтверждением такого воздействия служит высокая степень кристалличности цирконов из эгирин-арфведсонитовых и биотит-амфиболовых парагенезисов кварц-полевошпатовых пород, практически одинаковая для природных и отоженных кристаллов. Мнение о процессах перекристаллизации под воздействием длительного высокотемпературного прогрева высказывалось и ранее [3].

Следует подчеркнуть, что выявленное зональное строение кристаллов циркона (рис. 9) фиксируется повсеместно. По нашему мнению, формирование подобных свободных от включений внешних кайм на природных кристаллах циркона (рис. 9), скорее всего, связано с длительным процессом их регенерации, происходящим, как установлено, в высокотемпературных (913–918 К) условиях в разной степени истощенной, но обогащенной гафнием минералообразующей среде, что провоцирует его накопление в растущих каймах. В длительный посткристаллизационный период в результате процессов твердофазной диффузии [5] происходит устранение ростовых неоднородностей основной матрицы цирконов, в частности повышается степень кристалличности и термическая стабильность дефектов  $\text{SiO}_2^-$ .

Для циркона из гнезд в зонах перекристаллизации (пр. К 2/80) отмечается не только

формирование внешних кайм, но и преобразование внутренних его участков. Мы полагаем, что за интенсивную его перекристаллизацию (светлые зоны в *BSE*, точка 22, рис. 9, *c*) ответственны аутометасоматические процессы постмагматической стадии, происходящие в результате возрастания содержания воды в составе летучих компонентов в остаточных флюидах. Об этом свидетельствуют очень интенсивные полосы поглощения водородсодержащих дефектов ( $\text{OH}_n$ ) (рис. 4, *a*) в ИК-спектрах и умеренная степень метамиктизации структуры. На разрушение структуры с вторичной инкорпорацией в нее воды благоприятно влияют и процессы альфа-распада примеси радиоактивного урана. Заметим, что для внутренних зон перекристаллизации этого кристалла (точка 22) характерны наиболее высокие значения содержания примеси U, Y и REE (1131, 3410 и 6608 ppm соответственно), по сравнению с кристаллами из эгирин-арфведсонитсодержащих (390, 1154 и 1464 ppm соответственно) и биотит-амфиболсодержащих (889, 1035 и 1881 ppm соответственно) пород. Вхождение ионов урана в додекаэдрические позиции кристаллической решетки этого циркона ( $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ) фиксируется и в ИК-спектрах (рис. 4, *b*, кривые 3–5).

Диагностический признак амфиболитовой фации метаморфизма — это обогащенные водой флюиды, взаимодействие которых с кристаллами циркона в исходных породах приводит к диффузии воды в их структуру. Достоверность такого вывода подтверждается экспериментальным материалом по изучению методами ФЛ и ИК-спектроскопии кристаллохимических особенностей цирконов из магматических пород основного состава, претерпевших метаморфогенную перекристаллизацию в условиях амфиболитовой фации метаморфизма [8]. Из него следует, что качественно оценить степень метаморфогенного преобразования цирконов можно по: 1) возрастающей концентрации водородсодержащих дефектов —  $\text{OH}$ -групп, структурной молекулярной воды и вакуольной воды включений (ИК-спектроскопия), 2) большим значениям соотношения концентрации собственных дефектов  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  и  $\text{SiO}_2^-$  (соответственно новообразованных в кристаллах в процессе метаморфизма и ростовых при их кристаллизации в исходных породах) — параметра  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-/\text{SiO}_2^-$  (как правило,  $>10$ ); 3) формированию высокоэнерге-

тических дефектов  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  (ФЛ). В связи с этим мы полагаем, что наличие в кристаллах циркона главных парагенезисов гранитоидов (эгирин-арфведсонитовых и биотит-амфиболовых) Катугинского месторождения только гидроксилсодержащих дефектов при отсутствии молекулярной формы воды свидетельствует об ограниченном содержании  $\text{H}_2\text{O}$  в составе летучих компонентов не только в процессе их кристаллизации из дифференцированных силикатных расплавов, но и отражает "сухой" режим посткристаллизационных процессов их регенерации. При этом важную роль в составе летучих компонентов играл фтор. Это подтверждается широким развитием в щелочных породах этого объекта фторидов в частности криолита, который иногда становится породообразующим. Как известно [22], кристаллизация криолита происходила в закрытой системе с высоким флюидным давлением из "сухих" солевых пересыщенных щелочами растворов хлоридного и хлоридно-карбонатного состава.

Исследование флюоритов из всех рассматриваемых объектов [17, 19] также подтверждает выводы о постепенном изменении соотношения фтора и воды в составе летучих компонентов к концу процессов кристаллизации. Наибольшая вариабельность в содержании воды во флюидах, отражающаяся в соотношениях концентрации центров рентгенолюминесценции — тригональных  $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$  (линии 571 и 573 нм [16]) и тетрагональных  $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$  (673 и 759 нм [27]) в кристаллической решетке флюорита (изоморфные замещения  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ ), зафиксирована для его образцов в породах Ястребецкого массива как наиболее дифференцированного. Флюорит Катугинского месторождения практически не содержит дефектов  $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$ . Он образует вкрапленность и гнезда в породах приконтактовых зон и по люминесцентным характеристикам, в том числе и по величине параметра  $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^- / \text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$  ( $\sim 10^2$ ), аналогичен магматическому флюориту украинских объектов.

Следовательно, можно сделать вывод, что эпигенетические преобразования структуры катугинских кристаллов циркона, с учетом формирования кайм дорастания, происходили не в условиях амфиболитовой фации метаморфизма, а лишь под воздействием высокой температуры, близкой по значениям к температуре амфиболитовой фации метаморфизма.

**Заключение.** Таким образом, кристаллизация (и перекристаллизация) циркона в щелочных и субщелочных породах редкометалльных систем Катугинского, Азовского и Ястребецкого месторождений происходила в условиях разных концентраций летучих компонентов, в частности воды и фтора.

Более высокое содержание водородсодержащих дефектов — гидроксильных групп и воды, выявленное в ястребецких цирконах, по сравнению с азовскими, отражает особенности фракционирования магм и большую водонасыщенность их конечных дифференциатов [11, 12]. С этим связано образование более мощной толщи лейкократового состава (кварцевых сиенитов и гранитов с эгирином и рибекитом) при формировании Ястребецкого штока. Кроме того, в ястребецких сиенитах не обнаружен фаялит, характерный для азовских сиенитов, а фемические минералы (амфиболы, пироксены) характеризуются более высоким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гастингситы с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , эгирины, рибекиты), нежели одноименные минералы в сиенитах Азовского массива. Все это может свидетельствовать о более высокой фугитивности кислорода в процессе формирования ястребецких сиенитов, существенно дифференцированных, чем азовские.

Фемические минералы с высоким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (щелочные амфиболы и пироксены) характерны и для Катугинского месторождения, однако, согласно результатам выполненных спектроскопических исследований циркона и флюорита, содержание воды в расплаве и флюиде при кристаллизации различных парагенетических ассоциаций минералов этого месторождения было более низким, чем при формировании Ястребецкого сиенитового массива. Отметим, что для ястребецких и азовских сиенитов характерными и повсеместно присутствующими минералами являются железистые и бесфтористые слюды аннит-сидерофиллитовой серии, в структуре которых анионы практически полностью представлены  $\text{OH}^-$ -группами, тогда как в составе анионов железистых и литиевых слюд Катугинского массива гранитоидов наряду с  $\text{OH}^-$ -группами зафиксирован фтор [22].

Дифференцированные интрузии сиенитового состава Азовского и Ястребецкого массивов — это типичные представители анорогенного платформенного магматизма, которые не подвергались влиянию регионального метамор-

физма (в частности, его амфиболитовой фации) [1, 13]. Сравнительный анализ результатов спектроскопического исследования катугинских, азовских и ястребецких цирконов показал, что условия их кристаллизации были во многом подобны. Это позволяет предположить анорогенный характер интрузии и для Катугинского щелочно-гранитоидного массива.

Структурно-химическое преобразование катугинских цирконов, на наш взгляд, связано с поздне- (автометасоматоз) и постмагматическими (твердофазная диффузия и регенерация) процессами, происходящими в условиях высокотемпературных маловодных флюидов закрытой системы.

*Авторы весьма признательны А.Н. Таращану за консультацию и существенные замечания, а также В.А. Гаценко за полезную дискуссию.*

*Авторы с благодарностью отдадут дань светлой памяти Т.Н. Шуриги и Н.А. Беспалько, чьи образцы циркона и флюорита были исследованы в этой работе.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации) / Под ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анциферова. — Донецк: Ноулидж, 2012. — 374 с.
2. Архангельская В.В., Казанский В.И., Прохоров К.В., Собаченко В.Н. Геологическое строение, зональность и условия образования Катугинского Та-Nb-Zr месторождения (Чаро-Удоканский район, Восточная Сибирь) // Геология руд. месторождений. — 1993. — 35, № 2. — С. 115—131.
3. Архангельская В.В., Сумин Л.В. О длительности метасоматического процесса редкометалльного рудообразования в докембрии (по данным абсолютного возраста минералов метасоматитов) // Докл. АН СССР. — 1982. — 263, № 6. — С. 1451—1454.
4. Бескин С.М., Марин Ю.Б., Матиас В.В., Гаврилова С.П. Так что же такое "редкометалльный гранит"? // Зап. ВМО. — 1999. — № 6. — С. 28—40.
5. Воробьев Ю.К. Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. — М.: Наука, 1990. — 184 с.
6. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. — Екатеринбург: Наука, 1993. — 235 с.
7. Гайнуллина Н.М., Евграфова Л.А., Низамутдинов 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.
8. Гаценко В.О., Лупашко Т.М., Ильченко К.О. Петрогенетичні аспекти спектроскопічних особливостей циркону із амфіболітів Чемерпільської структури Середнього Побужжя // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 2. — С. 49—65.
9. Ильченко К.О., Лупашко Т.М., Возняк Д.К. Кристаллохімічні особливості та генезис мантіїного циркону // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2006. — 3. — С. 69—74.
10. 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: ИГГ УрО РАН, 2007. — С. 42—44.
11. Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. — М.: Наука, 1988. — 121 с.
12. Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Летучие компоненты в магматических процессах // Геохимия. — 1978. — № 9. — С. 1293—1321.
13. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
14. Крочук В.М. Кристалломорфология и генетические особенности минералов карбонатитов Приазовья: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1982. — 17 с.
15. Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Коваленко В.И., Ковач В.П., Яковлева С.З., Бережная Н.Г., Иванов В.Э. О возрасте Катугинского Та-Nb месторождения (Алдано-Становой щит): к проблеме выделения новой глобальной редкометалльной металлогенической эпохи // Докл. АН. — 2002. — 383, № 6. — С. 807—811.
16. Лукс Р.К., Ливанова Л.Д., Столов А.Л. Кислородные центры в системах  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2$ :  $\text{Dy}^{3+}$  // Физика твердого тела. — 1969. — 11, вып. 8. — С. 2241—2247.
17. Лупашко Т.М., Ильченко К.О., Кульчицька Г.О., Шурига Т.М. Два генетичні типи флюориту в породах з рідкіснометалльною мінералізацією // Геохімія та рудоутворення. — 2009. — № 27. — С. 77—80.
18. Лупашко Т., Ильченко К., Гречановська О., Возняк Д., Кривдик С., Кульчицька Г. Кристаллохімічні особливості циркону з сієнітів розшарованих інтрузій Азовського і Яструбецького Zr, REE і Y родовищ // Мінерал. зб. — 2012. — 2, № 62. — С. 158—172.
19. Лупашко Т.Н., Шурига Т.Н., Силаев В.И., Таращан А.Н., Багмут Н.Н., Калиниченко А.М., Таран М.Н. Распределения спектроскопически активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 3. — С. 82—92.
20. Лупашко Т.Н., Шурига Т.Н., Ильченко К.А., Возняк Д.К., Артеменко Г.В. Спектроскопические параметры циркона Катугинского криолит-редкометалльного месторождения (Россия) и их генетическая интерпретация // Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ "Геохимия магматических пород" (С.-Петербург, Россия, 23—26 мая 2008 г.). — СПб., 2008. — С. 99—100.



21. *Минеев Д.А.* Геохимия апогранитов и редкометалльных метасоматитов Северо-Западного Тарбагатай. — М.: Наука, 1968. — 183 с.
22. *Минералы щелочных редкометалльных метасоматитов и практические результаты их изучения*: Сб. науч. тр. — М.: ВИМС, 1989. — 198 с.
23. *Семенов Е.И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). — М., 2001. — 306 с.
24. *Скублов С.Г., Золотарева Г.С.* Геохимия циркона из коры выветривания гранитов Павловского выступа, Воронежский кристаллический массив // ЗРМО. — 2012. — № 1. — С. 115—121.
25. *Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В.* Радикалы  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^{3-}$  в структуре  $\text{ZrSiO}_4$  по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ. — 1974. — **15**, № 2. — С. 216—221.
26. *Сынгаевский Е.Д., Куприянова И.И., Шурига Т.Н., Шпанов Е.П.* Изотопный состав кислорода и серы редкометалльных месторождений — индикатор источников вещества // Руды и металлы. — 2003. — № 3. — С. 13—19.
27. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. — Киев: Наук. думка, 1978. — 296 с.
28. *Федотова А.А., Бибикина Е.В., Симакин С.Г.* Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия. — 2008. — № 9. — С. 980—997.
29. *Aines R.D., Rossman G.R.* Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. — 1984. — **89**. — P. 4059—4071.
30. *Burns P.C., Finch R.J.* Wyartite: Crystallographic evidence for the first pentavalent uranium mineral // Amer. Miner. — 1999. — **84**. — P. 1456—1460.
31. *Dawson P., Hargrave M.M., Wilkinson G.R.* The vibrational spectrum of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) // J. Phys. C. — 1971. — **4**, No 2. — P. 240—256.
32. *McDonough W.F., Sun S.-S.* The composition of the Earth // Chem. Geol. — 1995. — **120**. — P. 223—253.
33. *Nasdala L., Bearn A., Libowitzky E., Wolf D.* The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) // Amer. J. Sci. — 2001. — **30**, No 10. — P. 831—857.
34. *Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B.* Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contribs Mineral. and Petrol. — 2006. — **151**. — P. 413—433.
35. *Woodhead J., Rossman G.R., Silver L.T.* The metamictisation of zircon: radiation dose-dependent structural characteristics // Amer. Miner. — 1991. — **76**, No 1. — P. 74—82.
36. *Woodhead J., Rossman G.R., Thomas A.P.* Hydrous species in zircon // Amer. Miner. — 1991. — **76**, No 9—10. — P. 1533—1546.
37. *Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C.* Infrared spectra of Si—O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization // J. Phys. Condens. Matter. — 2002. — **14**. — P. 3333—3352.

Поступила 09.04.2014

## REFERENCES

1. Ponomarenko, O.M. and Antsiferov, A.V. (eds), (2012), *Azovskoe redkozemelnoe mectorozhdenie Priazovskogo megabloka Ukrainского shchita (geologia, mineralogia, geochimia, genesis, rudy, kompleksnye kriterii poiskov, problemy ekspluatatsii)*, Noulidzh, Donetsk, Ukraine.
2. Arkhangel'skaya, V.V., Prokhorov, K.V. and Sobachenko, V.N. (1993), *Geologia rudnykh mectorozhdeniy*, Vol. 35 No 2, pp. 115-131.
3. Arkhangel'skaya, V.V. and Sumin, L.V. (1982), *Doklady AN SSSR*, Vol. 263 No 6, pp. 1451-1454.
4. Beskin, S.M., Maryn, Yu.B., Matias, V.V. and Gavrilova, S.P. (1999), *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, No 6, pp. 28-40.
5. Vorobyov, Yu.K. (1990), *Zakonomernosty rosta I evolutsii kristallov mineralov*, Nauka, Moskva.
6. Votikov, S.L., Krasnobaev, A.A. and Krokhalev, B.Ya. (1993), *Problemy prikladnoy spektroskopiyi mineralov*, Nauka, Yekaterinburg.
7. Gainulina, N.M., Evgrafova, L.A., Nizamutdinov, N.M. and Vinokurov, V.M. (1971), *Fizika mineralov, Vypusk 3, Izdatelstvo Kazanskogo universiteta*, Kazan, pp. 3-13.
8. Gatsenko, V.O., Lupashko, T.M. and Ilchenko, K.O. (2011), *Mineralogical. Journal (Ukraine)*, Vol. 33 No 2, pp. 49-65.
9. Ilchenko, K.O., Lupashko, T.N. and Voznyak, D.K. (2006), *Zapysky Ukrainского mineralogichnogo tovarystva*, Vol. 3, pp. 69-74.
10. Zamiatin, D.A., Shchapova, Yu.V. and Votikov, S.L. (2007), *Proc. of Intern. sci. conf., Institute of Geology and Geochemistry UrO RAN*, Ekaterinburg, pp.42-44.
11. Kogarko, L.N., Lazutkina, L.N. and Krigman, L.D. (1988), *Usloviya kontsentrirovaniya tsirkoniya v magmaticheskikh protsessakh*, Nauka, Moskva.
12. Kogarko, L.N. and Riabchikov, I.D. (1978), *Geochimia*, No 9, pp. 1293-1321.
13. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologia shchelochnykh porod Ukrainского shchita*, Naukova dumka, Kiev.
14. Krochuk, V.M. (1982), *Krystallogofologiya i geneticheskie osobennosti mineralov karbonatitov Priazoviya*, Avtoref. dis. kand. geol.-mineral. nauk, Kiev.
15. Larin, A.M., Kotov, A.B., Salnikova, E.B., Kovalenko, V.I., Kovach, V.P., Yakovleva, S.Z., Berezhnaya, N.G. and Ivanov, V.E. (2002), *Doklady AN*, Vol. 383 No 6, pp. 807-811.
16. Luks, R.K., Livanova, L.D. and Ztolov, A.L. (1969), *Fizika tverdogo tela*, Vol. 11 No 8, pp. 2241-2247.
17. Lupashko, T.M., Ilchenko, K.O., Kulchytska, G.O. and Shuriga, T.M. (2009), *Geochimia ta rudoutvorennia*, No 27, pp. 77-80.
18. Lupashko, T.M., Ilchenko, K.O., Grechanovska, O.E., Voznyak D.K., Kryvdik, S.G. and Kulchytska, G.O. (2012), *Mineralogichny zbirnyk*, Vol. 2 No 62, pp. 158-172.
19. Lupashko, T.N., Shuriga, T.N., Silaev, V.I., Tarashchan, A.N., Bagmut, N.N. and Kalinichenko, A.V. (2007), *Mineralogical. Journal (Ukraine)*, Vol. 29 No 3, pp. 82-92.
20. Lupashko, T.M., Shuriga, T.N., Ilchenko, K.O., Voznyak, D.K. and Artemenko, G.V. (2008), *Materialy XXV Vserossiyskogo seminaru s uchastiem stran SNG "Geochimia magmaticheskikh porod"*, St.-Peterburg, Russia, 23-26 maya 2008, pp. 99-100.

21. Mineev, D.A. (1968), *Geokhimiya apogranitov I redko-metalnykh metasomatitov Severo Zapadnogo Tarbagataya*, Nauka, Moskva.
22. (1989), *Mineraly shchelochnykh redkometalnykh metasomatitov i prakticheskie rezultaty ikh izucheniya*, Sbornik nauchnykh trudov VIMS, Moskva.
23. Semenov, E.I. (2001), *Orudnenie i mineralizatsia redkikh zemel, toriya I urana (lantanidov i aktinidov)*, GEOS, Moskva.
24. Skublov, S.G. and Zolotareva, G.S. (2012), *Zapysky Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, No 1, pp. 115-121.
25. Solntsev, V.P., Shcherbakova, M.Ya. and Dvornikov, E.V. (1974), *Zhurnal strukturnoi khimii*, Vol. 15 No 2, pp. 216-221.
26. Syngaevsky, E.D., Kupriyanova, I.I., Shuriga, T.N. and Shpanov, E.P. (2003), *Rudy i metally*, No 3, pp. 13-19.
27. Taraschan, A.A. (1978), *Luminestsentsia mineralov*, Naukova dumka, Kyiv.
28. Fedotova, A.A., Bibikova, E.V. and Simakin, S.G. (2008), *Geokhimiya*, No 9, pp. 980-997.
29. Aines, R.D. and Rossman, G.R. (1984), *J. Geophys. Res.*, Vol. 89, pp. 4059-4071.
30. Burns, P.C. and Finch, R.J. (1999), *Amer. Miner.*, Vol. 84, pp. 1456-1460.
31. Dawson, P., Hargrave, M.M. and Wilkinson, G.R. (1971), *J. Phys. C.*, Vol. 4 No 2, pp. 240-256.
32. McDonough, W.F. and Sun, S.-S. (1995), *Chem. Geol.*, Vol. 120, pp. 223-253.
33. Nasdala, L., Bearn, A., Libowitzky, E. and Wolf, D. (2001), *Amer. J. Sci.*, Vol. 30 No 10, pp. 831-857.
34. Watson, E.B., Wark, D.A. and Thomas, J.B. (2006), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 151, pp. 413-433.
35. Woodhead, J., Rossman, G.R. and Silver, L.T. (1991), *Amer. Miner.*, Vol. 76 No 1, pp. 74-82.
36. Woodhead, J., Rossman, G.R. and Thomas, A.P. (1991), *Amer. Miner.*, Vol. 76 No 9-10, pp. 1533-1546.
37. Zhang, M.E., Salje, K.H. and Ewing, R.C. (2002), *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. 14, pp. 3333-3352.

Received 09.04.2014

Т.М. Лупашко<sup>1</sup>, К.О. Ильченко<sup>1</sup>,  
С.Г. Кривдик<sup>1</sup>, К.В. Левашова<sup>2</sup>, С.Г. Скублов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: k\_ilchenko@hotmail.com

<sup>2</sup> Федеральна державна бюджетна установа науки Інститут геології та геохронології докембрію РАН  
199034, Санкт-Петербург, Росія, наб. Макарова, 2

<sup>3</sup> Національний мінерально-сировинний університет "Горний"  
199106, Санкт-Петербург, Росія, В.О., 21 лінія, 2  
E-mail: skublov@yandex.ru

#### ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОХІМІЇ ЦИРКОНУ АЗОВСЬКОГО, ЯСТРУБЕЦЬКОГО (УКРАЇНА) ТА КАТУГІНСЬКОГО (РОСІЯ) РОДОВИЩ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ

Наведено результати порівняльного дослідження кристалохімічних особливостей цирконів із Zr, REE Азовського та Яструбецького (Україна) та Nb-Ta, Zr, REE

Катугінського родовищ (Росія) за допомогою методів фотолюмінесценції (ФЛ) та інфрачервоної спектроскопії (ІЧС). Лужні та сублужні породи протерозойського віку, що їх складають, близькі за геохімічною і металогенічною спеціалізацією, складом породотвірних і акцесорних мінералів. Магматична природа сієнітів Азовського та Яструбецького масивів не викликає сумнівів. Погляди на генезис Катугінського родовища — метасоматичний, метаморфогенний в умовах амфіболітової фації чи магматичний, багато в чому є дискусійними. Особливості внутрішньої будови індикаторів цирконів Катугінського родовища та контроль наявних у них включень мінеральних фаз досліджено на растровому електронному мікроскопі в режимі композиційного контрасту (*BSE*). Вміст рідкісних і рідкісноземельних елементів-домішок визначено на іонному мікрозонді. Послідовна зміна складу і концентрації власних дефектів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраєдрів (ФЛ), водень-вмісних дефектів (гідроксильних груп та/або молекулярної води) у структурі цирконів і ступеня їхньої кристалічності (ІЧС) відзеркалює еволюцію кристалізаційної диференціації розплавів, по-різному збагачених леткими компонентами, зокрема, водою і фтором. Епігенетичні перетворення кристалів циркону Катугінського родовища (твердофазна дифузія, підвищення ступеня кристалічності, регенерація з повсюдним формуванням збагачених гафнієм кайм доростання) відбувалися за високої температури (913—918 К, Ті-термометр), близької до значень температури амфіболітової фації метаморфізму, та призвели до змін енергетичного стану киснево-вакансійних дефектів  $\text{SiO}_2^-$ .

**Ключові слова:** циркон, кристалохімія, родовища рідкісних металів, фотолюмінесценція, інфрачервона спектроскопія.

Т.М. Lupashko<sup>1</sup>, К.О. Ilchenko<sup>1</sup>,  
S.G. Kryvdik<sup>1</sup>, E.A. Levashova<sup>2</sup>, S.G. Skublov<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,  
Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladina Pr., Kiev-142, Ukraine, 03680  
E-mail: k\_ilchenko@hotmail.com

<sup>2</sup> Institute of Precambrian Geology  
and Geochronology RAS  
2, Makarov emb., St. Petersburg, Russia, 199034

<sup>3</sup> National mineral resource University "Gorny"  
2, Vasilevskiy island, 21 Line, St. Petersburg,  
Russia, 199106  
E-mail: skublov@yandex.ru

#### CRYSTAL CHEMISTRY PECULIARITIES OF ZIRCON FROM AZOV AND YASTRUBETSKE (UKRAINE) AND KATUGIN (RUSSIA) RARE METAL DEPOSITS

Zircon is the main storage mineral of zirconium in rare-metal oars (Zr, REE) from Azov and Yastrubetske (Ukraine) and Nb-Ta, Zr, REE Katugin (Russia) deposits. Proterozoic alkaline and subalkaline rocks of these deposits are very similar by their geochemical and metallogenic specialization and composition of the main rock-forming and accessory minerals. Abyssal origin of rare-metal syenites of the Azov

and Yastrubetske massifs is not in doubt. The origin of Katugin deposit is still rather of debatable. Crystal chemical peculiarities of zircons from these deposits were studied by means of photoluminescence (PhL) and infrared spectroscopy (IRS). The features of the internal structure of zircon individuals from Katugin deposit and mineral inclusions in them were investigated by a scanning electron microscope in the back-scattered electron mode. The content of rare and rare-earth impurity elements were determined by ion micro analyzer. Similar content and concentration ratio of the own defects —  $\text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$  (PhL) and the IR-spectra character of hydrogen-bearing species stretching vibrations in zircons from Katugin aegirine-arfvedsonite and Azov gedenbergite-gastinstite rocks are the evidence of the dry conditions and magmatic temperatures of their formation. The consecutive increase of concentration of the own  $\text{SiO}_4^{3-}$  defects with hydroxyl compensation and hydrogen-

bearing species (hydroxyl groups and/or molecular water) content in zircon structure as well as gradual lost of zircon structure crystallinity reflect the evolution of crystal melts differentiation. Crystallization of zircon from alkaline and subalkaline rocks of rare-metals systems of Katugin, Azov and Yastrubetske deposits occurred under different regimes of volatile components, particularly of water and fluorine. Epigenetic transformation of Katugin deposit zircon crystals (solid-phase diffusion, increasing of the crystallinity degree and regeneration with widespread formation of hafnium enriched external crystal rims) occurred at high temperatures (913–918 K, Ti-thermometer), close to those of amphibolite metamorphism facies, and led to the change in the energy state of  $\text{SiO}_2^-$  own structure defects.

*Keywords:* zircon, crystal chemistry, deposits of rare metals, photoluminescence, infrared spectroscopy.