

УДК 549.514.81:543.42(477)

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЦИРКОНУ З СІЄНІТІВ РОЗШАРОВАНИХ ІНТРУЗІЙ АЗОВСЬКОГО І ЯСТРУБЕЦЬКОГО Zr, REE та Y РОДОВИЩ

**Т. Лупашко, К. Ільченко, О. Гречановська, Д. Возняк,
С. Кривдік, Г. Кульчицька**

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03142 Київ, Україна
E-mail: Ilchenko@igmof.gov.ua*

Наведено результати вивчення кристалохімічних особливостей циркону з Азовського і Яструбецького Zr, REE і Y родовищ, що ґрунтуються на використанні методів фотолюмінесценції, інфрачервоної спектроскопії та рентгенівського аналізу разом з дослідженням включень мінералоутворювального середовища. Доведено, що кристалізація циркону відбувалася на магматичному етапі формування цих родовищ. Виявлена для циркону послідовна зміна складу й концентрації власних дефектів структури, водневмісних дефектів (гідроксильних груп та/або молекулярної води) (ІЧ-спектроскопія), ступеня кристалічності і параметрів кристалічної ґратки (a і c) відображає кристалізаційну диференціацію сієнітів у вертикальному розрізі цих родовищ.

Ключові слова: циркон, кристалохімія, люмінесценція, ІЧ-спектроскопія, структура, включення, леткі компоненти, розшаровані інтрузії, родовища рідкісних металів, Український щит.

Для основної маси родовищ рідкісних металів, що генетично пов'язані з лужними породами, циркон та евідаліт є головними цирконієвими мінералами [1, 8, 15, 20 та ін.]. На території Українського щита (УЩ) два родовища багатих руд Zr, REE і Y – Азовське та Яструбецьке – генетично і просторово пов'язані з сієнітами, які, на думку деяких дослідників [3, 15], утворилися внаслідок сієнітового тренду анортозит-рапаківігранітних плутонів. Сієніти Азовського та Яструбецького штоків, у межах яких сформовані ці родовища, пов'язують, відповідно, з Коростенським плутоном (1,75 млрд років, Волинський мегаблок УЩ) та Південнокальчицьким масивом (1,8 млрд років, Приазовський мегаблок) [10, 11]. Південнокальчицький масив вважають суттєво сієнітовим аналогом анортозит-рапаківігранітного плутону.

Структурно-геологічна позиція і мінералого-геохімічна характеристика Азовського та Яструбецького родовищ уже досить добре вивчені та для них запропоновано генетичну модель [1, 3, 6, 11 та ін.]. Виявлено, що за генезисом та структурою це диференційовані розшаровані інтрузії, однойменні сієніти яких подібні або ідентичні за мінеральним складом. Для родовищ характерні як ритмічна, так і прихована розшарованість. Перша розшарованість, незважаючи на меншу глибину вивченого розрізу (300 м), ліпше виявлена на Азовському родовищі, друга – на Яструбецькому (1 500 м). Друга розшарованість відображена в спрямованій зміні складу мінералів, зокрема: піроксенів – від геден-

бергіту до егірину; амфіболів – від ганстингситу до рибекіту; від високозалізного біотиту підвищеної глиноземистості до аніту тощо. Кінцевими диференціатами розшарованої серії в Азовському і Яструбецькому масивах є біотитові кварцові крупнозернисті та пегматоїдні лужні сієніти й граніти, проте в геологічному розрізі Яструбецького штока ці породи мають більшу потужність (центральне ядро, приповерхнева частина). Окрім того, генетичну специфіку Азовського масиву відображають розвинуті у верхній його частині так звані мікросієніти, що, ймовірно, є менш диференційованими різновидами сієнітів, які могли б сформуватися за умов швидкого охолодження розплаву. У Яструбецькому штоці мікросієніти й порфіроподібні сієніти наявні в ендоконтактовій частині інтрузії.

На Азовському родовищі сформовані два горизонти багатих цирконієвих (циркон) і рідкісноземельно-цирконієвих (циркон, бритоліт, ортит) руд, а на Яструбецькому – вісім горизонтів багатих цирконієвих (циркон) руд, що залягають згідно з зональністю диференційованих магматичних тіл. Наголосимо на постійній наявності в асоціації з цирконом флюориту, який утворює вкраплення, гнізда, прожилки і глобули в сієнітах [12, 13].

Відомо [8, 9, 17 та ін.], що на процеси диференціації природних магм і кристалізації кумулятивних горизонтів циркону впливає збагачення первинного силікатного розплаву леткими компонентами – CO_2 , H_2O , F і Cl. Упродовж тривалої кристалізації мінералу з диференційованої магми за різних значень T й P склад і концентрації летких компонентів, зазвичай, змінюються. Це позначається на їхній акумуляції у захоплених флюїдних включеннях та призводить до заміщень в аніонній підґратці структури кристалів з утворенням на тетрадрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (головних структурних мотивах циркону) різних за складом та концентрацією власних вакансійних і зарядових дефектів. Чітким підтвердженням цього є виявлений факт зміни якісного складу йон-радикальних центрів типу $[\text{SiO}_m]^{n-}$ у цирконі залежно від основно-лужно-кислотних властивостей вмісних порід [5, 14].

Наша мета – порівняти кристалохімічні особливості циркону з мелано- і лейкократових сієнітів Азовського та Яструбецького родовищ на підставі результатів, одержаних методами фотолюмінесценції (ФЛ), інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії і рентгенівського аналізу та дослідження включень мінералоутворювального середовища в його кристалах. Передбачали отримати незалежну інформацію щодо динаміки зміни складу летких компонентів у флюїдах під час кристалізації циркону.

Ми розуміємо, що ця інформація далеко не повна і не характеризує всі параметри окисно-відновного режиму флюїдів у процесі кристалізаційної диференціації магматичних розплавів.

Взірці та методи дослідження. У мелано-, мезо- і лейкократових мінеральних парагенезисах Азовського та Яструбецького родовищ циркон утворює ідіоморфні кристали, що відрізняються за кольором, зональністю, блоковою будовою і складом включень.

На кристалах циркону обох досліджуваних об'єктів переважає тетрагональна призма $\{110\}$, залежно від її розвитку обрис кристалів коротко- і видовженопризматичний. На головках кристалів розвинуті біпіраміди $\{111\}$ і $\{331\}$, серед яких $\{331\}$ особливо специфічна для циркону Азовського родовища та дуже слабо розвинута (у вигляді вузьких смужок) на кристалах з Яструбецького родовища. У яструбецьких сієнітах нерідко трапляються ізометричні біпірамідальні кристали циркону. Крім того, в ендоконтактових дрібнозернистих відмінах яструбецьких сієнітів наявні дрібні й видовженіші кристалики. Це пояснюють швидким охолодженням розплаву в ендоконтактах інтрузії.

Вивчали кристали циркону Азовського родовища (середній розмір – 2–3 мм, трапляються уламки кристалів розміром до 10–15 мм) зі шлірових виділень у меланократових амфіболових сієнітах, а також із краплень у лейкократових біотитових кварцових сієніт-пегматитах, кварцових та флюоритових глобулах по розрізу свердловин 6, 19, 67. У лейкократових породах кристали дуже тріщинуваті й озалізнені. Циркон здебільшого прозорий та напівпрозорий, забарвлений у рожево-фіолетовий, червоний, зрідка помаранчевий з червонуватим відтінком колір. Інколи трапляються безбарвні кристали. Циркон збагачений ізоморфними домішками Th, Y і REE_y, а вміст Hf становить 1–2 мас. %. Мінерал насичений твердофазовими та флюїдними включеннями.

На Яструбецькому родовищі вивчали циркон з егірин-рибекітових (з анітом), амфібол-біотитових і біотитових сієнітів та граносієнітів по розрізу свердловин 23с, 3 113 та 249. Верхня розшарована група (потужність – 100–200 м), яку формують лейкократові сієніти та сієніти кварцового ядра (350–450 м), збіднена цирконом. Сієніти головної розшарованої серії (близько 1 000 м), у якій ритмічно чергуються мезо- і лейкократові сієніти, здебільшого ним збагачені. У дрібнозернистих сієнітах розмір кристалів, зазвичай, становить частки міліметра (0,1–0,3 мм, не перевищує 1,5 мм), а в середньо- та крупнозернистих відмінах порід він значно зростає – до 5–10 мм. Трапляються безколірні, жовто-бурі та темно-коричневі різновиди циркону. Деяким індивідам властивий закономірний розподіл темного і світлого забарвлення, що формує структуру “пісочного годинника”. Часто трапляються повністю або частково ізотропні кристали. Вміст Hf, Y та Yb – 1,0–2,0; 0,8 і 0,16 мас. %, відповідно. У цирконі обох об’єктів виявлено нерівномірний розподіл Th у площині кристалів (наприклад, від 0,02 до 0,07 мас.% для кристалів циркону зі структурою “пісочного годинника” з Яструбецького родовища), який інколи утворює власну мінеральну фазу – торит [15, 20].

Реєстрація спектрів ФЛ окремих кристалів природного і відпаленого на повітрі (1 173 К, 20 хв) циркону відбувалась у діапазоні 400–700 нм за УФ-збудження ($\lambda = 365$ нм) і температури 300 К на мікроспектрофотометрі, який складається з люмінесцентного мікроскопа “Люмам-1” і монохроматора МУМ-1 з дифракційною ґраткою 600 штр/мм. Лінійна дисперсія приладу – 3,2 нм/мм.

ІЧ-спектри дрібних (від 0,1–0,3 до 1 мм) монокристалів циркону з обох об’єктів досліджено в спектральному діапазоні 1 400–3 800 см⁻¹, у якому розташовані смуги поглинання обертонів і комбінаційних тонів коливань зв’язків Si–O структури циркону (так званих двофононних коливань) та смуги поглинання водневмісних дефектів його структури (води або ОН-груп). Один взірець циркону з лейкосієнітів Яструбецького штока (св. 249) досліджено у вигляді тонкої (< 0,1 мм) плоскопаралельної пластинки, вирізаної з кристала паралельно до осі *c*. ІЧ-спектри одержані на ІЧ Фур’є-спектрометрах Bruker (Центр геологічних досліджень, м. Потсдам, Німеччина) та IFS 66 Nicolet 6700 FTIR (ЦККНП “СЕММА”, Інститут надтвердих матеріалів, м. Київ), оснащених ІЧ-мікроскопом (300 сканувань, роздільна здатність – 4 см⁻¹, діаметр світлового променя – 50 мк, спектральний діапазон – 8 000–650 см⁻¹). Деякі кристали відпалені на повітрі (1 173 та 1 473 К, 60 хв).

Рентгенівський дифракційний аналіз порошкових взірців циркону виконано на дифрактометрі ДРОН-2 (мідне випромінювання, $\text{CuK}_\alpha = 0,15418$ нм), швидкість сканування – 0,25 град/хв. Область сканування для метаміктивних взірців – 35–67°, для кристалічних –

80–100° 2 θ . Параметри елементарної комірки обчислювали за методом МНК (програма X-ray).

Для дослідження ступеня кристалічності циркону використано метод апроксимацій дифракційного профілю досліджуваного взірця [16], унаслідок чого отримано профілі дифракційних ліній від досліджуваного (B) й еталонного (b) взірців та обчислено їхні напівширини. За еталон взято германій. Розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) і ступеня кристалічності визначали за формулою Селякова–Шерера [16].

Флюїдні включення у цирконі досліджували різними методами – кріометричним, визначення температури гомогенізації, експериментального загартування вмісту включень і отриманням стекол для аналізу їхнього хімічного складу, який виконано в ЦТО НАН України (м. Київ) на мікроаналізаторі типу WD/ED JXA-8200 (JEOL, Японія). У тексті для опису флюїдних включень використано двочленну генетичну класифікацію включень Г. Леммлейна та В. Калюжного.

Фотолюмінесценція. У спектрах ФЛ окремих індивідів циркону кожного з досліджуваних об'єктів зафіксовано дві–три смуги випромінювання, що пов'язані [5, 7, 18, 19, 21] з власними дефектами на кремнекисневих тетраедрах з $\lambda_{\text{max}} = 440\text{--}450$ (центри SiO_4^{3-} з гідроксильною компенсацією, далі позначені як $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$), 540 (центри SiO_2^- – дивакансії кисню з компенсацією вакансіями Zr^{4+}) і 600 нм (центри SiO_3^{3-} – вакансії кисню, стабілізовані йонами Y^{3+} , що заміщують Zr^{4+}), та лінії випромінювання домішкових іонів REE, а саме – Dy^{3+} (в інтервалах 470–490 і 565–582 нм), Tb^{3+} (450–465) і Er^{3+} (554 нм). Високі, зазвичай, інтенсивності ліній Dy^{3+} , Tb^{3+} і Er^{3+} у спектрах циркону свідчать про підвищений вміст REE в їхній структурі.

Детальний аналіз таких спектральних параметрів, як наявність ліній випромінювання йонів REE та їхня інтенсивність, кількість смуг випромінювання власних дефектів структури та співвідношення їхньої інтенсивності, засвідчив, що циркон двох різних об'єктів, а також у межах геологічного розрізу кожного з них досить чітко відрізняє. Типові ФЛ-спектри показані на рис. 1, а, б.

Циркон з меланократових сієнітів *Азовського родовища* має однотипні люмінесцентні характеристики. Йому властиве яскраво-жовте випромінювання. У спектрах фіксують інтенсивні смуги двох дефектів – SiO_2^- і SiO_3^{3-} (співвідношення їхньої інтенсивності – $\text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$) та лінії йонів Dy^{3+} і Tb^{3+} (див. рис. 1, а, 1). Чітка структура ліній REE, майже однакових за інтенсивністю в спектрах природних і відпалених кристалів, свідчить про високий ступінь кристалічності циркону.

Кристали циркону з лейкократових сієнітів та пізніших утворень – силікатних і флюоритових глобул – досить чітко відрізняються від описаних вище (див. рис. 1, а, 2, 3). Це пов'язано з наявністю в їхніх спектрах ФЛ різних за інтенсивністю смуг випромінювання усіх трьох власних дефектів структури – $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$, SiO_2^- і SiO_3^{3-} . Наприклад, у цирконі з лейкократових сієнітів інтенсивність смуги центрів $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ досить помірна ($\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$) (див. рис. 1, а, 2). Вона поступово зростає і домінує над смугами SiO_2^- і SiO_3^{3-} ($\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$) у спектрах циркону з силікатних і флюоритових глобул (див. рис. 1, а, 3). Кристали циркону з глобул випромінюють яскраво голубим кольором.

Характерною ознакою циркону з *Яструбецького родовища*, на відміну від кристалів з Азовського, є постійна наявність у спектрах ФЛ усіх трьох смуг випромінювання власних дефектів на кремнекисневих тетраедрах (див. рис. 1, б) та голубі відтінки ФЛ. За-

лежно від мінерального складу та глибини залягання вмісних порід, їм усе ж властиві певні особливості люмінесценції. Зокрема, жовто-голубі відтінки випромінювання та переважна інтенсивність смуги SiO_2^- ($\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$) у спектрах ФЛ (див. рис. 1, б; 1–3) характерні для циркону з меланократових сієнітів головної розшарованої серії. У спектрах циркону з центрального кварцового ядра найінтенсивнішою є смуга $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, а співвідношення інтенсивності всіх трьох смуг власних дефектів схематично позначають так: $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$ (див. рис. 1, б; 4). Аналогічні співвідношення інтенсивності смуг у спектрах притаманні й циркону з прошарку лейкократових сієнітів на глибині близько 1 500 м.

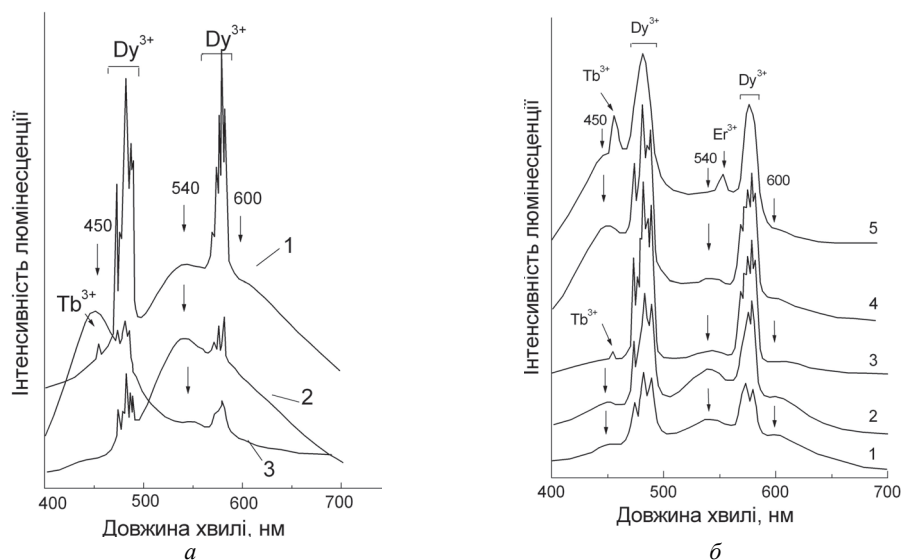


Рис. 1. Спектри ФЛ циркону (300 К):

a – з мелано- (1) і лейкократових (2) сієнітів та силікатних глобул (3) Азовського родовища; *б* – з мелано- (1–3) і лейкократових (4, 5) сієнітів Яструбецького родовища.

Для всіх досліджуваних нами кристалів циркону з сієнітів Яструбецького масиву, відмінних за глибиною залягання, виявлено досить значне за інтенсивністю випромінювання йонів REE (Dy^{3+} та Tb^{3+} , інколи Er^{3+}), причому особливо високі інтенсивності ліній REE характерні для циркону з егірин-рибекітових метасоматитів (св. 23с, гл. 299–300 м; див. рис. 1, б; 3). Для деяких кристалів (св. 3 113, гл. 341–342 м; див. рис. 1, б; 5) простежено спрощення структури лінійчастого спектра REE. Наприклад, у кожній з груп ліній випромінювання Dy^{3+} , що відповідають різним електронним переходам зі збудженого рівня $^4\text{F}_{9/2}$ на вищі рівні основного $^6\text{H}_j$ -мультиплету в діапазонах 470–490 і 565–582 нм [19], зменшується кількість ліній, вони зливаються, розширюються тощо. Це, вірогідно, пов'язано з процесами концентраційного гасіння внаслідок високого вмісту домішок REE (за [2], сумарний вміст REE та Y становить від 1 до 4 мас. %).

Зростання майже на порядок інтенсивності ліній Dy^{3+} та Tb^{3+} в спектрах прожарених зразків циркону з яструбецьких сієнітів свідчить про низький ступінь кристалічності природних кристалів та активний перебіг процесів рекристалізації їхньої структури під час відпалювання. Зазначимо, що навіть короткочасна (20 хв) дія високої температури (1 173 К) на циркон обох досліджуваних рідкіснометалевих об'єктів, зазвичай, зумовлює

повне руйнування киснево-вакансійних іон-радикальних центрів – SiO_2^- і SiO_3^{3-} унаслідок високої активності процесів термостимульованої дифузії кисню з повітря.

ІЧ-спектроскопія. Наявність у діапазоні $1\,450\text{--}2\,090\text{ см}^{-1}$ ІЧ-спектрів циркону з меланократових сієнітів *Азовського родовища* (наприклад, з глибини 164,4 м св. 67 та 132–134 м св. 6) двох груп порівняно вузьких і добре розділених між собою смуг поглинання двофоновних коливань зв'язків Si–O кристалічної ґратки (рис. 2, а, 1, 2) свідчить про досить високий ступінь кристалічності їхньої структури [25, 26].

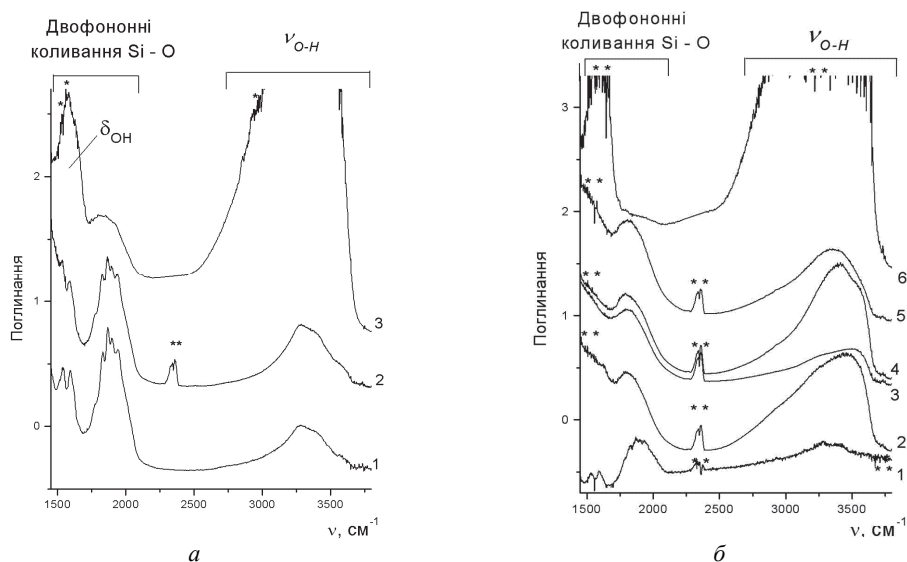


Рис. 2. ІЧ-спектри циркону з Азовського (а) та Яструбецького (б) родовищ у діапазоні $1450\text{--}3800\text{ см}^{-1}$:

а – циркон з меланократових (1, 2) та лейкокатових (3) сієнітів; б – циркон з мезократових (1 – св. 23с, гл. 1 109 м; 2 – св. 23с, гл. 586,9 м) та лейкокатових (3, 4 – кристали зі структурою “пісочного годинника”, колекція Н. Міцкевич; 5 – св. 23с, гл. 1 440,0–1 445,5 м; 6 – св. 249, взірць № 1 279 [15], колекція Н. Безпалько) сієнітів. Зірочками позначено паразитні смуги.

У спектрах циркону з лейкокатових сієнітів окремі смуги поглинання в діапазоні $\sim 1\,700\text{--}2\,090\text{ см}^{-1}$ зливаються в одну широку смугу, що практично не розділена на окремі компоненти. Проте на ній зі збільшенням масштабу часто ще можна розрізнити окремі слабкі максимуми, які незначно зміщені в низькочастотний бік щодо відповідних смуг у спектрах поглинання висококристалічного циркону. Такий характер спектра свідчить про помірну метаміктизацію структури мінералу [25, 26]. У спектрі циркону з силікатних глобул (див. рис. 2, а; 3) слабкі та, ймовірно, теж погано розділені смуги в діапазоні $\sim 1\,480\text{--}1\,680\text{ см}^{-1}$ перекриті значно потужнішою смугою поглинання $\sim 1\,575\text{ см}^{-1}$, яка не пов'язана з двофоновними коливаннями зв'язків Si–O.

У діапазоні $3\,270\text{--}3\,580\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах усіх вивчених взірців з мелано- і лейкокатових сієнітів цього родовища наявна широка смуга поглинання з кількома максимумами, що належать валентним коливанням зв'язків O–H водневмісних дефектів (найчастіше представлених OH-групами [23–26]). Інтенсивність цієї смуги в цирконі з меланократових сієнітів (гл. 164,4 м, св. 67) збільшується зі зменшенням ступеня кристалічності взірця, а смуг відповідних деформаційних коливань, які звичайно слабші від валентних

коливань, у їхніх спектрах нема (див. рис. 2, а; 1, 2). У цирконі з лейкосієнітів виявлено набагато вищий, ніж у кристалах з меланократових утворень, вміст водневмісних дефектів. Зокрема, у цирконі з силікатних глобул (див. рис. 2 а; 3) він настільки високий, що кристал у діапазоні поглинання валентних коливань стає практично непрозорим, а інтенсивність відповідної смуги деформаційних коливань зв'язків О–Н ($\sim 1\,575\text{ см}^{-1}$) настільки висока, що повністю маскує ті двофононні смуги, які вона перекриває. Наголо-симо, що включень води в цьому цирконі не виявлено.

Усі вивчені взірці циркону з **Яструбецького родовища** за характером ІЧ-спектрів різною мірою метаміктні. Найнижчий ступінь радіаційного пошкодження структури мають кристали з мезократових сієнітів головної розшарованої серії з глибини 1 109 м св. 23с (див. рис. 2, б; 1). У двофононному інтервалі $1\,450\text{--}2\,090\text{ см}^{-1}$ їхніх спектрів, зазвичай, наявні обидві групи смуг поглинання, кожна з яких ще зберігає розділення на окремі вузькі смуги, що притаманно кристалічному циркону [25, 26]. Наголосимо, що подібне розділення смуг поглинання в спектрах азовських кристалів з меланократових сієнітів є виразнішим. Структура кристалів циркону з мезократових сієнітів Яструбецького родовища значно відновлюється уже після відпалювання за $1\,173\text{ К}$ (60 хв).

У спектрі іншого циркону з мезократових сієнітів з глибини 586,9 м св. 23с (див. рис. 2, б; 2) також ще фіксують дві широкі смуги $\sim 1\,480\text{--}1\,680$ та $\sim 1\,700\text{--}2\,090\text{ см}^{-1}$, проте вони вже не розділяються на окремі компоненти, що свідчить про дещо більшу метаміктизацію цього кристала.

Дуже високий ступінь метаміктності структури притаманний кристалом циркону зі структурою “пісочного годинника” з центральної частини масиву (зразки Н. Міцкевич, див. рис. 2, б; 3, 4) та кристалом з прошарку лейкократових сієнітів у нижній частині головної розшарованої інтрузії (гл. $1\,440\text{--}1\,445,5$ м св. 23с; див. рис. 2, б; 5). У їхніх спектрах у діапазоні двофононних коливань $1\,450\text{--}2\,090\text{ см}^{-1}$ наявна лише одна дуже широка дифузна слабка смуга поглинання $\sim 1\,820\text{ см}^{-1}$ [25, 26]. Структура цих кристалів суттєво, однак не повністю, відновлюється лише після відпалювання за $1\,473\text{ К}$ (60 хв).

В інтервалі валентних коливань $3\,000\text{--}3\,800\text{ см}^{-1}$ спектри яструбецького циркону відмінні між собою (див. рис. 2, б). Навіть однакові за розмірами кристали, відібрані з однієї проби (наприклад, кристали циркону зі структурою “пісочного годинника”, див. рис. 2, б; 3, 4), відрізняються між собою як за формою смуги поглинання (різний ступінь метаміктності [26]), так і за її інтенсивністю (різна концентрація водневмісних дефектів). Слабка інтенсивність смуги поглинання з кількома максимумами в діапазоні $3\,250\text{--}3\,580\text{ см}^{-1}$, що притаманна циркону з мезократових сієнітів з глибини 1 109 м св. 23с (див. рис. 2, б; 1), свідчить про низьку концентрацію водневмісних дефектів у ньому.

Важливі результати отримано для взірця циркону з лейкосієнітів верхньої частини розрізу св. 249 Яструбецького родовища (взірець 1 279 Н. Безпалько [2]), для ІЧ-спектроскопічного дослідження якого використано тонку плоскопаралельну пластинку, вирізану з кристала паралельно до осі *c*. У його спектрі широка двофононна смуга поглинання $\sim 1\,700\text{--}2\,090\text{ см}^{-1}$ має дуже низьку інтенсивність (див. рис. 2, б; б), порівняно з відповідними смугами решти взірців із сієнітів Яструбецького штока. Завдяки малій товщині пластинки ($< 0,1\text{ мм}$) ця смуга виявляється лише в разі значного збільшення масштабу ІЧ-спектра. Навпаки, дві широкі смуги поглинання $\sim 1\,600$ та $\sim 3\,400\text{ см}^{-1}$ у спектрі цього циркону настільки інтенсивні, що мінерал стає непрозорим у близьких до них діапазонах. Наявність слабкої смуги $\sim 5\,180\text{ см}^{-1}$ комбінаційного коливання молекулярної води [24] у ближній ІЧ-ділянці дає змогу співвіднести дві інтенсивні смуги

$\sim 1\,600$ та $\sim 3\,400\text{ см}^{-1}$ з, відповідно, деформаційними і валентними коливаннями молекулярної води у включеннях. Зазначимо, що інтенсивна смуга $\sim 1\,575\text{ см}^{-1}$, яка перебиває ділянку двофононних коливань у спектрі азозовського циркону з силікатних глобул (див. рис. 2, а; 3), дуже схожа, на перший погляд, на інтенсивну смугу $\sim 1\,600\text{ см}^{-1}$ у спектрі яструбецького циркону з лейкосієнітів (див. рис. 2, б; 6). Проте смугу $\sim 1\,575\text{ см}^{-1}$ через нижче значення її частоти та відсутність смуги $\sim 5\,180\text{ см}^{-1}$ у ближньому ІЧ-діапазоні спектра зачислено до деформаційних коливань ОН-груп, а не молекулярної води, як у згаданому вище взірці. Після відпалювання за $1\,173\text{ К}$ взірця циркону з лейкосієнітів Яструбецького родовища смуга $\sim 3\,400\text{ см}^{-1}$ стає значно слабшою внаслідок видалення молекулярної води, а в тому ж діапазоні спектра циркону значно слабша широка смуга поглинання ОН-груп, що подібна до смуг, характерних для спектрів слабкометаміктного циркону.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів засвідчує, що циркон із сієнітів Азовського родовища має впорядкованішу структуру та дещо менший вміст водневмісних структурних дефектів, найвірогідніше, ОН-груп, ніж циркон із сієнітів Яструбецького родовища.

Рентгенівський аналіз. Циркон меланократових сієнітів *Азовського родовища* має досить високий ступінь кристалічності – 55–68 %. Лише незначна частина кристалів, що містяться у складі лейкократових парагенезисів (верхня частина розрізу масиву), у тім числі кристали, знайдені в силікатних і флюоритових глобулах, є напівметаміктними: їхній ступінь кристалічності не перевищує 34–38 %. Рентгенограми циркону з різним ступенем кристалічності зображені на рис. 3. Метаміктному циркону властиві дуже низька інтенсивність дифракційних ліній та значне збільшення їхньої напівширини (див. рис. 3, а). На рентгенограмах висококристалічного циркону, навпаки, фіксують вузькі та інтенсивні лінії (див. рис. 3, б, в).

Для кристалів циркону з меланократових сієнітів Азовського штока виявлено варіабельність значень параметра елементарної комірки a – від $0,6608$ до $0,6616\text{ нм}$ та стабільність параметра c – $0,598$ – $0,599\text{ нм}$ (рис. 4, а, б). Обидва параметри циркону з лейкократових сієнітів зростають: a – до $0,6653\text{ нм}$, c – до $0,6039\text{ нм}$. Відомо (картотека PCPDFWIN, PDF-2, карточка 06-0266), що значення параметра a для еталонного циркону не перевищує $0,6604\text{ нм}$. На рис. 4, а, б показано зміни параметрів елементарної комірки циркону з сієнітів Азовського родовища і ступеня їхньої кристалічності.

Завдяки аналізу рентгенограм взірців циркону з *Яструбецького родовища* в межах геологічного розрізу св. 23с дав змогу виявити зміни ступеня кристалічності (рис. 5). Наприклад, у його верхній частині (гл. 40–400 м), де розвинуті лейкократові сієніти верхньої розшарованої групи та кварцові сієніти центрального ядра, переважають кристали у напівметаміктному стані зі ступенем кристалічності не вище 46–50 %. Зазначимо, що на глибині $1\,300\text{ м}$ (прошарки лейкократових сієнітів) також трапляються напівметаміктні різновиди (52–53 %). З глибиною ступінь кристалічності циркону, який міститься у мезократових сієнітах головної розшарованої серії, помітно зростає до 56–60 %.

Розрахунок параметрів елементарної комірки яструбецького циркону засвідчив, що взірці з низьким ступенем кристалічності мають найвищі структурні параметри (див. рис. 4, а, б). У кварцових сієнітах центрального ядра (200–400 м) для напівметаміктних кристалів з лейкократових сієнітів значення a змінюється від $0,6618$ до $0,6636\text{ нм}$. У цирконі з мезо- і меланократових сієнітів головної розшарованої серії воно помітно зменшується і наближається до еталонного – $0,6608$ – $0,6610\text{ нм}$.

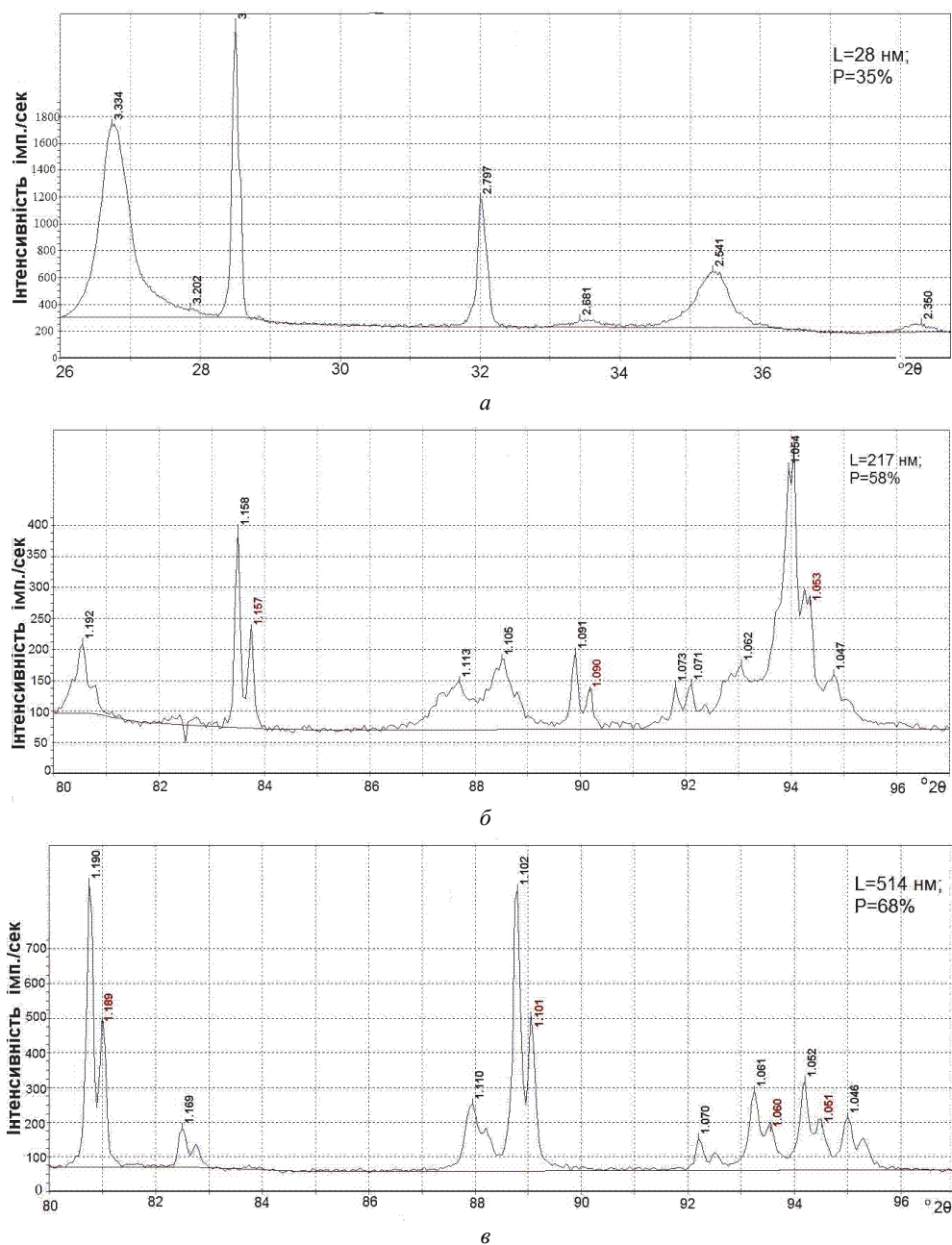


Рис. 3. Дифрактограми циркону з різним ступенем кристалічності, Азовське родовище:
 а – метамікний циркон вишневого кольору з лейкократових (св. 19, гл. 79 м) сієнітів; б, в – кристалічний циркон – рожевий (св. 6, гл. 132–134 м) і безбарвний (св. 67, гл. 180,5 м) – з меланократових сієнітів.

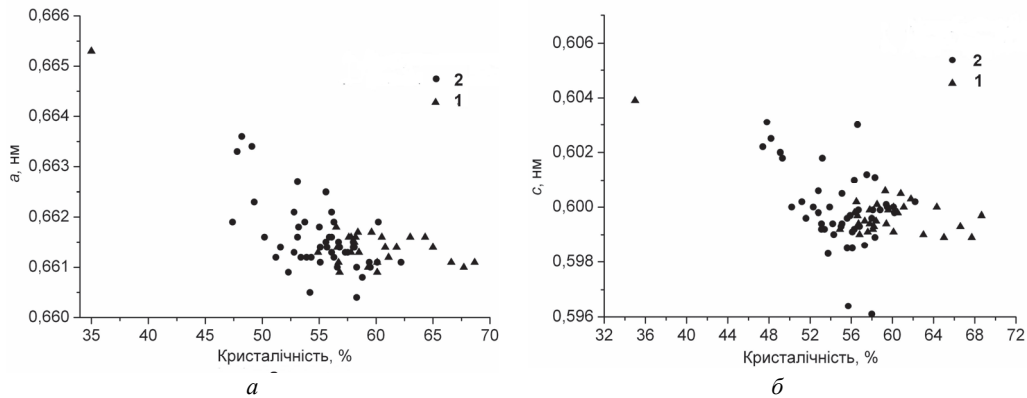


Рис. 4. Варіабельність параметрів елементарної комірки a (a) та c (b) і ступеня кристалічності циркону з сієнітів Азовського (1) і Яструбецького (2) родовищ.

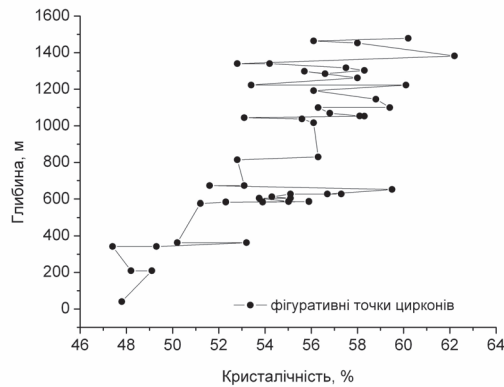


Рис. 5. Зміна кристалічності циркону Яструбецького родовища з глибиною (за розрізом св. 23с).

Термобаричні умови та хімічний склад флюїдів. Циркон належить до найбільш ранніх мінералів Азовського та Яструбецького родовищ. Він кристалізувався з магми. Її температура, визначена за первинними вклученнями в цирконі *Азовського родовища*, змінювалася від дещо більшої за 1 270–1 300 до 1 150–1 200 К. Знахідки в цирконі бритоліту (фосфато-силікат рідкісноземельних елементів) у вигляді: а) сингенетичних вклучень і фаз мінералу-супутника в первинних магматичних вклученнях (Азовське родовище); б) протогенетичних вклучень (Азовське і Яструбецьке родовища), свідчать про те, що мінералоутворювальне середовище, у якому ріс циркон, містило рідкісноземельні елементи. Хімічний склад магми в процесі формування Азовського родовища, за результатами аналізу стекол природного й експериментального загартування вмісту первинних вклучень у цирконі, дещо змінювався, зокрема, за вмістом SiO_2 , F, Cl, ZrO_2 . Наприклад, за хімічним складом більш ранні вклучення скла (магматичного розплаву) в цирконі містять 58,92–60,27 % SiO_2 , а пізніші – 49,42–50,18 % [3]. У становленні родовища могли брати участь процеси ліквідації силікатної магми. Виявлено також незмішуваність сольового (зокрема, “флюоритового”) і силікатного розплавів.

Вивчення включень у кристалах циркону дає змогу відтворювати й пізніші накладені процеси мінералоутворення. Зокрема, у формуванні Азовського родовища брали участь високотемпературні короткотривалі потоки CO_2 -флюїду [22]. Вони надходили в уже сформовану тверду породу, що містила кристали циркону з розкристалізованим вмістом магматичних включень. Їхня температура перевищувала температуру кристалізації циркону, про що свідчать розтріскані включення з природно загартованим склом. Окрім того, фазу CO_2 виявлено у вторинних (?) включеннях висококонцентрованих сольових розчинів і вторинних включеннях водного розчину.

Циркон *Яструбецького родовища* містить сингенетичні включення фторбастнезиту, що, ймовірно, утворився з магматичного розплаву (продукт заміщення первісного бризоліту?), а в анортоклаз-пертиті й високотемпературному флюориті трапляються включення кальциту. Такі знахідки є ознакою значного вмісту CO_2 у магмі в період формування родовища. Карбонатна спеціалізація виявляється й у складі водних розчинів.

Системне експериментальне вивчення циркону Азовського та Яструбецького Zr, REE та Y родовищ дало змогу виявити зміну складу та концентрації власних дефектів його структури (ФЛ), водневмісних дефектів (гідроксильних груп та/або води) (ІЧ-спектроскопія) та ступеня кристалічності й параметрів кристалічної комірки (a і c) (рентгенівський аналіз).

На трикутній діаграмі в координатах концентрації центрів ФЛ на власних дефектах структури – $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$, SiO_2^- і SiO_3^{3-} (рис. 6) фігуративні точки циркону з обох об'єктів досить чітко відокремлені. На рис. 6 у напрямі, вказаному стрілкою, кристали з меланократових сієнітів, у яких домінують за концентрацією дефекти киснево-вакансійної природи – SiO_2^- і SiO_3^{3-} , змінені кристалами з лейкократових сієнітів, для яких характерне поступове зростання вмісту дефектів з гідроксильною компенсацією – $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$. Максимальну концентрацію $\text{SiO}_4^{3-}\cdot\text{OH}^-$ зафіксовано для азовських кристалів з силікатних глобул. Від циркону з меланократових сієнітів до лейкократових збільшуються також ступінь метаміктності кристалів та значення параметрів кристалічної комірки a і c . Параметри метаміктного циркону, зазвичай, вищі, ніж кристалічного.

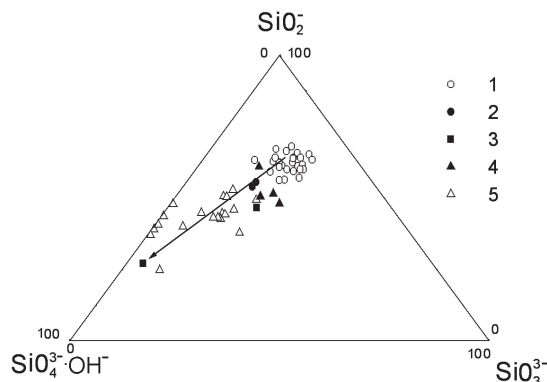


Рис. 6. Співвідношення концентрації центрів випромінювання на власних дефектах кремнекисневих тетраедрів у структурі циркону Азовського (1–3) та Яструбецького (4, 5) родовищ:

1 – меланократові сієніти; 2, 5 – лейкократові сієніти; 3 – флюоритові й силікатні глобули; 4 – мезократові сієніти.

Виявлений розподіл фігуративних точок, що відповідають циркону з геологічних розрізів обох досліджуваних об'єктів (див. рис. 6), відображає закономірну зміну складу та співвідношень концентрації власних дефектів $\text{SiO}_4^{3-}\text{-OH}^-$, SiO_2^- і SiO_3^{3-} залежно від еволюційного розвитку процесів кристалізаційної диференціації лужних розплавів, різною мірою збагачених леткими компонентами. У цьому разі виявлено, що за люмінесцентними параметрами циркон з меланократових сієнітів (більше поширений в Азовському масиві) відповідає "сухим" системам силікатних розплавів і аналогічний до циркону з основних порід (габро тощо [14 та ін.]). Зафіксовані в цирконі переважні концентрації дефектів SiO_2^- (дивакансія кисню в тетраедрі $[\text{SiO}_4]^{4-}$) свідчать про низькі значення фугітивності кисню ($f\text{O}_2$) за відновного режиму флюїдів. Циркон із лейкократових сієнітів (більше поширений в Яструбецькому масиві) подібний до мінералу з порід зон гранітизації (з високим вмістом SiO_2). Унаслідок ізоморфного входження гідроксильних груп у структуру цього циркону під час кристалізації утворюються високі концентрації дефектів $\text{SiO}_4^{3-}\text{-OH}^-$, що підтверджене даними ІЧ-спектроскопічних досліджень. Це пов'язано з тривалою еволюцією хімічного складу флюїдів (від безводних сольових до водовмісних).

Дослідження газОВО-рідких включень у мінералах (циркон, флюорит та ін. [4, 12, 13]), засвідчують, що CO_2 та інші сполуки вуглецю є важливою складовою частиною глибинних флюїдів. Не менш важливу роль у процесах генерації і диференціації магматичних розплавів відіграють вода і фтор [8, 9, 17 та ін.]. Саме вода визначає можливість перенесення величезної кількості силікатного матеріалу в верхні горизонти земної кори [17]. Одержані нами дані добре узгоджуються з тенденцією накопичення води в залишкових розплавах. Зокрема, кристали циркону з лейкократових сієнітів Яструбецького родовища, силікатних і флюоритових глобул Азовського родовища (див. рис. 6) формуються на найпізніших стадіях кристалізації сієнітів за найбільшого накопичення води у складі летких компонентів флюїдів. Порівняння отриманих експериментальних даних (ФЛ, ІЧ-спектроскопія) стосовно водневмісних дефектів у цирконах дало змогу припустити, що насиченість водою флюїдів упродовж кристалізації циркону в сієнітах Азовського масиву була порівняно меншою, ніж Яструбецького. З огляду на це можна зробити висновок про різний склад висхідних потоків флюїдів, які визначили деякі відмінності у фракціонуванні магм на цих двох об'єктах та забезпечили потужніший лейкократовий склад кінцевих диференціатів Яструбецького масиву. До того ж, у яструбецьких сієнітах фемічні мінерали (амфіболи, піроксени) мають вищий вміст Fe_2O_3 (егірін, рибекіт, гастінгсит), ніж однойменні мінерали в сієнітах Азовського масиву. Також у яструбецьких сієнітах не виявлено фаяліту (характерного для деяких рудовмісних сієнітів Азовського родовища). Все це може свідчити про дещо вищу фугітивність ($f\text{O}_2$) кисню в процесі формування яструбецьких сієнітів (більш диференційованих, ніж азовські).

Як наслідок, у диференційованому залишковому флюїді силікатних розплавів Яструбецького родовища, порівняно з Азовським, накопичується більше рідкісних (U, Th, REE і Y) та летких компонентів (OH^- , H_2O), що входять до структури кристалів циркону в процесі кристалізації. Це зумовлює вищу дефектність структури циркону з яструбецьких лейкократових сієнітів – вищий ступінь метаміктизації, більшу інтенсивність гідроксидної й гідратацій та підвищені значення параметрів елементарної комірки a і c .

Отже, методами люмінесценції, ІЧ-спектроскопії та рентгенівського аналізу вивчено циркон з мелано- і лейкократових сієнітів Азовського та Яструбецького Zr, REE і Y родовищ та виявлено зв'язок його кристалохімічних особливостей з фізико-хімічними

умовами утворення, визначеними за флюїдними й твердими включеннями. З'ясовано, що циркон кристалізувався на магматичному етапі формування цих родовищ і його кристалохімічні властивості відворюють якісну зміну складу летких компонентів (CO_2 , O_2 , H_2O та ін.) у флюїдах у процесі кристалізаційної диференціації сієнітових інтрузій.

Використання типоморфних особливостей структурно-хімічного стану циркону за спектроскопічними й люмінесцентними параметрами дає змогу з меншими затратами часу оцінювати умови формування рідкіснометалевих родовищ.

Автори вшановують світлу пам'ять Н. Безпалько та В. Мельникова, чий взірці циркону були серед досліджених, а також висловлюють подяку М. Тарану і В. Гаращенко за знімання ІЧ-спектрів та Н. Міцкевич за кристали циркону зі структурою "пісочного годинника".

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности / В. С. Мельников, Д. К. Возняк, Е. Е. Гречановская [и др.] // Минерал. журн. – 2000. – Т. 22, № 1. – С. 42–61.
2. Безпалько Н. А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині / Н. А. Безпалько. – К. : Наук. думка, 1970. – 164 с.
3. Вміст цирконію і рідкісних земель у природно і експериментально загартованих стеклах первинних магматичних включень у цирконі рудної зони Азовського Zr-REE родовища (Приазовський мегаблок Українського щита) / Д. К. Возняк, В. Б. Соболев, Г. О. Кульчицька [та ін.] / Доп. АН України. – 2012. – № 3. – С. 110–117.
4. Возняк Д. К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення / Д. К. Возняк. – К. : Наук. думка, 2007. – 279 с.
5. Вотяков С. Л. Проблемы прикладной спектроскопии минералов / С. Л. Вотяков, А. А. Краснобаев, В. Я. Крохалев. – Екатеринбург : Наука, 1993. – 235 с.
6. Геологическое строение и характер оруденения Азовского месторождения / С. Н. Стрекозов, В. В. Васильченко, Д. С. Гурский [и др.] // Мін. ресурси України. – 1998. – № 3. – С. 6–9.
7. Замятин Д. А. Структурное моделирование кислородно-вакансионных дефектов в цирконе / Д. А. Замятин, Ю. В. Шапова, С. Л. Вотяков // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : междунар. науч. конф. : материалы. – Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2007. – С. 42–44.
8. Когарко Л. Н. Щелочной магматизм в истории Земли и эволюция флюидного режима мантии / Л. Н. Когарко // Докл. РАН. – 1996. – Т. 348, № 5. – С. 665–667.
9. Когарко Л. Н. Летучие компоненты в магматических процессах / Л. Н. Когарко, И. Д. Рябчиков // Геохимия. – 1978. – Т. 9. – С. 1293–1321.
10. Кривдик С. Г. Платформний магматизм Українського щита / С. Г. Кривдик // Геохімія та рудоутворення. – 2009. – № 27. – С. 29–34.
11. Кривдик С. Г. Петрологія щелочных пород Украинского щита / С. Г. Кривдик, В. И. Ткачук. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
12. Кульчицька Г. Генетичні типи флюориту з сієнітів Яструбецького масиву (Український щит) / Г. Кульчицька, В. Мельников // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 52–63.

13. Кульчицька Г. О. Флюїдні включення у флюориті з сієнітів Азовського штока (Східне Приазов'я) / Г. О. Кульчицька // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2007. – Т. 4. – С. 49–66.
14. Петрологическая информативность спектроскопических свойств циркона из кристаллических пород Среднего Приднепровья / Т. Н. Лупашко, Г. В. Артеменко, Г. В. Легкова [и др.] // Минерал. журн. – 2005. – Т. 27, № 3. – С. 116–127.
15. Рідкіснometалеві сієніти Українського щита: перспективи пошуків багатих руд цирконію та лантанодів / С. Г. Кривдік, В. М. Загнітко, С. М. Стрекозов [та ін.] // Минерал. журн. – 2000. – Т. 22, № 1. – С. 62–72.
16. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 469 с.
17. Рябчиков И. Д. Геохимическая эволюция мантии Земли // И. Д. Рябчиков // 27 Чтения им. В. И. Вернадского. – М. : Наука, 1988. – 37 с.
18. Солнцев В. П. Радикалы SiO_2^- , SiO_3^{3-} в структуре ZrSiO_4 по данным электронного парамагнитного резонанса / В. П. Солнцев, М. Я. Щербакова, Э. В. Дворников // Журн. структурной химии. – 1974. – Т. 15, № 2. – С. 216–221.
19. Таращан А. Н. Люминесценция минералов / А. Н. Таращан. – Киев : Наук. думка, 1978. – 296 с.
20. Цирконы из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) – индикатор условий их кристаллизации / С. В. Нечаев, С. Г. Кривдик, В. М. Крочук [и др.] // Минерал. журн. – 1986. – Т. 8, № 2. – С. 45–56.
21. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона / Н. М. Гайнуллина, Л. А. Евграфова, Н. М. Низамутдинов, В. М. Винокуров // Физика минералов. – 1971. – Вып. 3. – С. 3–13.
22. Influence of CO_2 -fluid flows on forming of Azov Zr-REE deposit (Ukrainian Shield) / D. K. Voznyak, V. S. Melnikov, D. S. Chernysh, S. S. Ostapenko // ACROFI-III and TBG-XIV Abstracts Volume : 3rd Bienal Conf. on Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI-III) and 14th Intern. Conf. on Thermobarogeochemistry (TBG-XIV). – Novosibirsk : Publishng House of SB RAS, 2010. – P. 260–261.
23. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO_4) / L. Nasdala, A. Bearn, E. Libowitzky, D. Wolf // Amer. J. Sci. – 2001. – Vol. 30, N 10. – P. 831–857.
24. Woodhead J. Hydrous species in zircon / J. Woodhead, G. R. Rossman, A. P. Thomas // Amer. Miner. – 1991. – Vol. 76, N 9–10. – P. 1533–1546.
25. Woodhead J. The metamictisation of zircon: radiation dose-dependent structural characteristics/ J. Woodhead, G. R. Rossman, L. T. Silver // Amer. Mineral. – 1991. – Vol. 76, N 1. – P. 74–82.
26. Zhang M. Infrared spectra of Si–O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization / M. Zhang, E. K. H. Salje, R. C. Ewing // J. Phys. : Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 3333–3352.

Стаття: надійшла до редакції 10.05.2012
прийнята до друку 29.05.2012

**CRYSTALOCHEMICAL PECULIARITIES OF ZIRCON
FROM SYENITES OF LAYERED INTRUSIONS
OF Zr, REE and Y AZOVIAN AND YASTRUBETSKE DEPOSITS**

**T. Lupashko, K. Ilchenko, O. Grechanovska, D. Voznyak,
S. Kryvdik, H. Kulchytska**

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03142 Kyiv, Ukraine
E-mail: Ilchenko@igmof.gov.ua*

The results of investigation of zircon from Zr, REE and Y Azovian and Yastrubetske deposits crystal chemical peculiarities by means of Photoluminescence, Infrared Spectroscopy and X-Ray analysis together with the mineral-forming medium inclusions study are reported. Zircon was ascertained to crystallize in course of magmatic stage of these deposits formation. The consecutive change of composition and concentration of the own structure defects (PhL), hydrogen species (hydroxyl groups and/or water) (IR-spectroscopy), the crystallinity state, cell parameters (X-Ray) reflects the syenites crystal differentiation in the vertical cut of these deposits.

Key words: zircon, crystal chemistry, luminescence, IR-spectroscopy, structure, inclusions, volatiles, layered intrusions, rare-metal deposits, Ukrainian Shield.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНА
ИЗ СИЕНИТОВ РАССЛОЕННЫХ ИНТРУЗИЙ
АЗОВСКОГО И ЯСТРЕБЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

**Т. Лупашко, Е. Ильченко, Е. Гречановская, Д. Возняк,
С. Кривдик, А. Кульчицкая**

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03142 Киев, Украина
E-mail: Ilchenko@igmof.gov.ua*

Приведено результати изучения кристаллохимических особенностей циркона из Азовского и Ястребецкого Zr, REE и Y месторождений методами фотолюминесценции, ИК-спектроскопии и рентгеновского анализа совместно с исследованием включений минералообразующей среды. Выявлено, что кристаллизация циркона происходила на магматическом этапе становления этих месторождений. Обнаружено последовательное изменение состава и концентрации собственных дефектов структуры циркона, водородсодержащих дефектов (гидроксильных групп и/или молекулярной воды), степени кристалличности и параметров кристаллической решетки, что отражает кристаллизационную дифференциацию сиенитов в вертикальном разрезе месторождений.

Ключевые слова: циркон, кристаллохимия, люминесценция, ИК-спектроскопия, структура, включения, летучие компоненты, расслоенные интрузии, месторождения редких элементов, Украинский щит.