

## МІНЕРАЛОГІЧНІ НОТАТКИ

УДК 549.61.530

### МЕТАМІКТНІСТЬ ЦИРКОНУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА ТА ЇЇ ВИВЧЕННЯ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Л. Дерський

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

За допомогою електронного парамагнітного резонансу на прикладі циркону Українського щита зроблено спробу визначити кількість метаміктної фази у зрізці. Під час вивчення циркону методом ЕПР помічено таку закономірність: дірковий центр  $O^-$ , локалізований на йоні кисню біля ближнього оточення ітрію, несе інформацію про метаміктність циркону. Виявлено, що за допомогою радіоспектроскопічного методу ЕПР можна визначити, наскільки зрізець циркону, який вивчають, метаміктний, чи наявна, крім кристалічної фази, метаміктна фаза та її кількість.

*Ключові слова:* циркон, метаміктність, електронний парамагнітний резонанс, ЕПР-центри, рентгеноструктурний аналіз, Український щит.

Метаміктність мінералів – це часткове або цілковите руйнування кристалічної структури та перехід в аморфний або склоподібний стан речовини зі збереженням зовнішнього вигляду мінералу. Вивчення метаміктності може дати відповіді на деякі питання формування мінералів, руд і порід, у складі яких є метаміктні мінерали. Дослідженню цього процесу в мінералах присвячено багато праць [4]. Учені запропонували своє бачення переходу мінералів із кристалічного в метаміктний стан. Зокрема, 1890 р. В. Бреггер, а потім 1933 р. В. Гольдшмідт по-своєму пояснили метаміктність мінералів. Явище метаміктного розпаду вивчали О. Поваренних (1956), Г. Барсанов (1957) та ін. Кількісному визначенню ступеня метаміктності циркону присвятив праці Ю. Полежаєв (1974). Метаміктність мінералів радіоспектроскопічними методами вивчали А. Краснобаєв, С. Вотяков, А. Калініченко, Л. Дерський та ін. [2, 5, 6].

Багато дослідників пояснює метаміктність мінералів руйнуванням структури внаслідок  $\alpha$ -бомбардування радіоактивними елементами всередині кристала. Якщо цей процес відбувається достатньо довго, то кристалічна ґратка руйнується майже повністю й переходить в аморфний стан з утворенням кількох фаз, таких як  $Zr[SiO_4]$ ,  $ZrO_2$  і  $SiO_2$ .

Наша мета – знайти радіоспектроскопічні критерії, які характеризують метаміктність циркону Українського щита, а також вивчити ступінь метаміктності.

Як метаміктний мінерал вибрано циркон  $Zr[SiO_4]$ . Він має тетрагональну сингонію, дитетрагонально-біпірамідальний вид симетрії:  $D_{4h} - 4/mmm (L_44L_25PC)$ . Просторова група:  $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ ;  $a_0 = 6,62$ ,  $c_0 = 6,02$ , а структурна комірка цього мінералу містить

$Zr_4Si_4O_{16}$ . Кристалічна структура складається з катіонів  $Zr^{4+}$  та аніонних груп  $[SiO_4]^{4-}$ . Катіон  $Zr^{4+}$  перебуває у восьмигранній координації йонів кисню [4, 8].

Монофракції циркону вивчали за допомогою радіоспектроскопічних методів, таких як електронно-парамагнітний резонанс (ЕПР) і рентгеноструктурний аналіз.

Роботу виконано на серійному спектрометрі ЕПР "ЕПР-1306", у трисантиметровому діапазоні ( $\lambda = 3$  см) з частотою  $\approx 9,33$  ГГц за температури 300 К. ЕПР-дослідження проводили за стандартних умов запису  $E_1$ -центра в кварці ( $P = 0,2$  мВт,  $f_m = 100$  кГц,  $H_M = 0,2 \times 10^{-4}$  Тл), а також за інших умов для інших парамагнітних центрів у цирконі. У записах спектрів ЕПР застосовано еталон –  $Mn^{2+}$  у кристалі  $MgO$ . Для дослідження на ЕПР-спектрометрі використано взірці циркону масою  $10 \pm 1$  мг і немагнітну монофракцію розміром 0,1 мм. Також для вивчення метамікстності циркону залучали рентгеноструктурний аналіз, який проводили на серійному спектрометрі ДРОН-1 на фільтрованому мідному випромінюванні (Cu- $K_\alpha$ , Ni-фільтр).

Для вивчення радіоспектроскопічних характеристик циркону Українського щита підібрано відповідну колекцію. Вивчали циркон немагнітної фракції розміром 0,1 мм.

Нижче наведено тільки ті дані щодо взірців, які використано як реперні. Крім ЕПР-даних, застосовували допоміжний метод – рентгеноструктурний аналіз. Для вивчення взято стандартний взірець циркону СТЦ, підготовлений в Інституті геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (ІГМР НАНУ) і використаний для датування уран-свинцевим методом. Геологічні відомості щодо цього взірця детально вивчені Є. Бартницьким, О. Бібіковою та ін. [3]. Циркон СТЦ виділений з граніту рапаківі Коростенського плутону в кар'єрі Київбуд.

Взірець циркону за номером 2 180 – із граніту Новоград-Волинського блока біля р. Случ. Аналіз хімічного складу проби 2 180 виконаний в ІГМР НАНУ. До хімічного складу входять такі компоненти, %:  $SiO_2$  – 72,71,  $TiO_2$  – 0,14,  $Al_2O_3$  – 14,00,  $Fe_2O_3$  – 1,08,  $FeO$  – 0,25,  $MnO$  – сліди,  $MgO$  – 0,50,  $CaO$  – 0,85,  $Na_2O$  – 2,49,  $K_2O$  – 7,36,  $P_2O_5$  – 0,17,  $S$  – 0,02,  $CO_2$  – 0,10,  $H_2O$  – 0,23, інші компоненти мають 0,14 % [1].

Інші взірці циркону відібрані в Росинсько-Тікицькому районі Українського щита. Перший (1) взірець цього району – КН-2-1/82. Його відібрано в кар'єрі на лівому березі р. Ірпінь за 1,5 км на північний захід від м. Корнин. Хімічний склад цієї проби такий, %:  $SiO_2$  – 72,38,  $TiO_2$  – 0,94,  $Al_2O_3$  – 13,76,  $Fe_2O_3$  – 1,61,  $FeO$  – 0,67,  $MnO$  – 0,04,  $MgO$  – 1,06,  $CaO$  – 1,40,  $Na_2O$  – 2,87,  $K_2O$  – 4,48,  $S$  – сліди,  $P_2O_5$  – 0,43,  $CO_2$  – 0,23,  $H_2O$  – немає.

Другий взірець – К-1-2/81. Цю пробу відібрано на лівому березі р. Тікич біля с. Корсунка. Хімічний склад її такий, %:  $SiO_2$  – 74,10,  $TiO_2$  – 0,10,  $Al_2O_3$  – 13,27,  $Fe_2O_3$  – 0,65,  $FeO$  – 0,85,  $MnO$  – 0,09,  $MgO$  – 0,70,  $CaO$  – 1,40,  $Na_2O$  – 2,60,  $K_2O$  – 5,80,  $S$  – 0,07,  $P_2O_5$  – 0,04,  $CO_2$  – 0,06,  $H_2O$  – 0,06.

Третя проба БГ-2-3/80 – це діорит. Вихід діоритів зафіксований на правому березі р. Тікич біля Бужанської ГЕС. Текстура породи масивна з елементами розсланцювання.

Четверта проба – ПМ-8-1/80 (кварцовий діорит). Породи залягають на правому березі р. Тікич біля м. Звенигородка. Текстура масивна з елементами розсланцювання. Хімічний склад породи, %:  $SiO_2$  – 61,03,  $TiO_2$  – 0,80,  $Al_2O_3$  – 15,47,  $Fe_2O_3$  – 4,90,  $FeO$  – 3,14,  $MnO$  – 0,01,  $MgO$  – 2,90,  $CaO$  – 6,16,  $Na_2O$  – 3,60,  $K_2O$  – 1,00,  $S$  – немає,  $P_2O_5$  – 0,60,  $CO_2$  – 0,07,  $H_2O$  – 0,03. Вивчено й інші взірці гранітоїдів Росинсько-Тікицького району Українського щита, їх близько 23.

Дослідженню циркону методом ЕПР присвячено багато праць [2, 5–7]. Відомо, що у структурі природного циркону є різні елементи, їхня кількість – від 1 до 10 % і більше.

Якщо ці домішкові елементи парамагнітні, то вони можуть виявитись під час дослідження методом ЕПР. У ході вивчення циркону методом ЕПР на спектрах зафіксовано електронно-діркові центри, які детально досліджено й описано в літературі [2, 5]. Ми наведемо найпоширеніші авторадіаційні центри у природному цирконі. Основну увагу приділено чотирьом центрам, природу яких детально описано в літературі.

У вивчених взірцях на спектрах ЕПР завжди наявні  $\text{SiO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{5-}$ ,  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ , подекуди –  $\text{Ti}^{3+}$ . Кількість цих центрів у взірцях різна, що зумовлено геологічною історією. Характерно, що сигнали від  $\text{SiO}_3^{3-}$ - і  $\text{SiO}_4^{5-}$ -центрів накладені один на одного, ці центри мають близькі ЕПР-характеристики. Радіоспектроскопічні характеристики – головні значення g-тензорів  $\text{SiO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{5-}$ ,  $\text{SiO}_2^-$  та  $\text{O}^-$  – наведені в таблиці.

Головні значення g-тензорів центрів у цирконі

Центр	$g_1$	$g_2$	$g_3$
$\text{SiO}_3^{3-}$	2,0053	2,0012	1,9993
$\text{SiO}_4^{5-}$	2,0015	2,0003	2,0030
$\text{SiO}_2^-$	2,0053	1,9953	1,9920
$\text{O}^-$	2,0168	2,0033	2,0076

Під час вивчення ЕПР-спектрів виявилось, що концентрація парамагнітних центрів  $\text{O}^-$  у взірцях змінюється в широких межах, а концентрація  $\text{O}^-$ -центру перебуває в прямій кореляції зі ступенем метаміктності циркону. Що вища концентрація  $\text{O}^-$ -центру в цирконі, то більший ступінь метаміктності вивченого взірця, а відомі центри  $\text{SiO}_3^{3-}$  та  $\text{SiO}_4^{5-}$  у цирконі мають зворотну кореляцію.

Для контролю за метаміктністю циркону використовували рентгеноструктурний аналіз і на підставі його даних за взірцем СТЦ (еталоном) нормували й інші. Наприклад, у взірці СТЦ вміст метаміктної фази не перевищує 10–15 %. Другий взірець (2 180) має 20 % кристалічної і 80 % метаміктної фази. Взірець КН-2-1/81 має 25 % метаміктної фази і 75 % кристалічної, а К-1-2/81 – дуже метаміктний. Цей циркон містить усього 10 % кристалічної фази. Взірець БГ-2-3/80 має 50 % кристалічної і 50 % аморфної фази. Для циркону ПМ-8-1/80 характерно 60 % кристалічної і 40 % метаміктної фази.

Отже, згідно з дослідженнями ЕПР, можливе вивчення кристалічної і метаміктної фаз взірця циркону щодо еталонного. У цирконі діє механізм як накопичення, так і руйнування йон-радикалів, пов'язаних з розпадом урану. Порівняно малі дози спричиняють появу й накопичення ЕПР-центрів, а інші чинники – руйнування структури, збільшення ЕПР-центрів та їхні рекомбінації.

1. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой / Н. П. Щербак, Г. В. Артеменко, И. М. Лесная, А. Н. Пономаренко, Л. В. Шумлянский. – Киев : Наук. думка, 2008. – 240 с.
2. Дерский Л. С. Фаза  $\text{SiO}_2$  в малаконе / Л. С. Дерский, В. Я. Прошко // Минерал. журн. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 83–85.
3. ИГМР-1 Международный стандарт циркона для уран-свинцовых изотопных исследований / Е. Н. Бартницкий, Е. В. Бибилова, В. М. Верхогляд [и др.] // Геохимия и рудообразование. – 1995. – Вып. 21. – С. 3–13.
4. Краснобаев А. А. Спектроскопия цирконов, свойства, геологические приложения / А. А. Краснобаев, С. Л. Вотяков, В. Я. Крохмалев. – М. : Наука, 1988. – 150 с.

5. Солнцев В. П. Радикалы  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{5-}$  в структуре  $\text{ZrSiO}_4$  по данным электронного парамагнитного резонанса / В. П. Солнцев, М. Я. Щербакова, Э. В. Дворников // Журн. структ. химии. – 1974. – Т. 15, № 2. – С. 217–221.
6. Характеристики авторадіаційних дефектів у цирконі за ЕПР порошкоподібних зразків / І. В. Матяш, О. Б. Брик, Л. С. Дерський [та ін.] // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1990. – № 3. – С. 8–10.
7. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона / Н. М. Гаймулина, Л. А. Егорова, Н. М. Низамутдинов, В. М. Винокуров // Физика минералов. – 1971. – Вып. 3. – С. 3–13.
8. Hanchar J. M. Zircon / John M. Hanchar & Paul W. O. Hoskin // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2003. – Vol. 53.

### METAMICT PHASES IN ZIRCON OF THE UKRAINIAN SHIELD AND THEIR STUDY BY EPR-METHOD

L. Derskyi

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

An attempt to define the amount of metamict phase in zircon crystals from the Ukrainian Shield by electronic paramagnetic resonance has been carried out. It is found out such conformity to the law: the hole center  $\text{O}^-$ , which is non-communicative on the oxygen ion near the nearest surroundings of yttrium, carries an information about metamict state of mineral. It is possible to define through the radiospectroscopic method of EPR whether the studied sample of zircon is metamict and whether a metamict phase is present, except for a crystalline phase, and its amount.

*Key words:* zircon, metamict phase, electron paramagnetic resonance, EPR-centres, X-ray-structural analysis, Ukrainian Shield.

### МЕТАМИКТНОСТЬ ЦИРКОНА УКРАИНСКОГО ШИТА И ЕЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Л. Дерский

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03142 г. Киев, просп. акад. Палладина, 34  
E-mail: cuba@igmof.gov.ua*

С помощью электронного парамагнитного резонанса на примере циркона Украинского щита осуществлено попытку определить количество метамиктной фазы в образце. При исследовании циркона методом ЭПР замечено такую закономерность: дырочный центр  $\text{O}^-$ , который локализован на ионе кислорода возле ближайшего окружения иттрия, несет информацию о метамиктности минерала. Оказалось, что с помощью радиоспек-

троскопического метода ЭПР можно определить, насколько изучаемый образец циркона метамиктен, присутствует ли, кроме кристаллической фазы, метамиктная фаза и ее количество.

*Ключевые слова:* циркон, метамиктность, электронный парамагнитный резонанс, ЭПР-центры, рентгеноструктурный анализ, Украинский щит.

Стаття надійшла до редколегії 22.05.2012

Прийнята до друку 29.05.2012