

УДК 549.514.81:548.734.3 (477.4)

Олена Гречановська, Олексій Гречанівський, Лідія Канунікова

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАНУ,
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 01142,
e.grechanovskaya@gmail.com*

МЕТАМІКТНІСТЬ ЦИРКОНУ ЯСТРУБЕЦЬКОГО РУДОПРОЯВУ ТА АЗОВСЬКОГО Zr-REE РОДОВИЩА (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ) ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНІВСЬКОГО АНАЛІЗУ

Виконано комплексні дослідження ступеня метаміктності зерен циркону з біотитових, гастингсит-фероєденіт-біотитових і біотит-гастингситових сієнітів головної розшарованої серії Яструбецького рудопрояву та ізоморфних елементів-домішок у їхній структурі методами рентгенівського аналізу та електронно-зондового мікроаналізу. За ступенем кристалічності f_c та умовами утворення зерна циркону можна розділити на дві групи. Перша група представлена напівметаміктними гетерогенними зернами з $f_c = 30\text{--}50\%$, що містять змінені ділянки й, імовірно, утворилися на завершальній стадії формування рудопрояву. До другої групи належать слабо метаміктні гомогенні зерна магматичного циркону з $f_c = 42\text{--}60\%$ та співвідношенням Th/U у межах 0,74–1,17.

Дослідження циркону з Азовського Zr-REE родовища засвідчили, що тільки незначна кількість зерен перебуває в напівметаміктному стані, значення f_c дуже низьке – до 22–33%. Особливістю зерен є їхня мікрогетерогенність, що пов'язано з наявністю в них мікророзключень кварцу. Найвірогідніше, він міститься в мікротріщинах або нанопорах і має вторинне походження.

Ключові слова: циркон, метаміктність, рентгенівський аналіз, електронно-зондовий мікроаналіз, елементи-домішки, сієніти, Яструбецький рудопрояв циркону, Азовське цирконій-рідкісноземельне родовище, Український щит.

Циркон $Zr[SiO_4]$ – поширений акцесорний мінерал магматичних, метаморфічних та осадових порід, він є концентратом ізоморфних домішок гафнію, рідкісноземельних елементів (REE), ітрію, радіоактивних урану й торію, радіогенного свинцю, завдяки чому циркон найчастіше використовують під час ізотопних датувань. У процесі α -розпаду радіоактивних домішок (ізоотопів U) унаслідок радіаційного опромінення мінералу відбувається розупорядкування його структури аж до її аморфізації (метаміктизації) [8] та наступної реструктуризації під дією вторинних післямагматичних процесів за участю водних флюїдів [5–7]. Дослідженню циркону присвячено безліч публікацій, проте остаточно не вирішено питання, пов'язані з механізмом входження елементів-домішок у структуру мінералу та розробкою критеріїв збереження U-Th-Pb-системи.

На Українському щиті значні концентрації циркону виявлено в рідкіснометалевих рудах Азовського Zr-REE родовища та Яструбецького рудопрояву циркону [1, 3], які генетично належать до диференційованих розшарованих інтрузій сієнітів, подібних за

мінеральним складом. Це типові штоки гіперсольвусних сієнітів, яким притаманна ритмічна і прихована розшарованість [3].

У межах Азовського родовища визначено три морфологічні типи циркону, які відрізняються за умовами утворення і мають різний ступінь метаміктності (за даними рентгенівського аналізу). Найбільш метаміктними є зерна циркону типу I, найменш метаміктними – типу III [1]. Циркон яструбецьких сієнітів морфологічно відповідає типу II циркону Азовського штока. Цим зернам притаманна тонкозональна будова – чергування ізотропних і анізотропних зон. Найчастіше ізотропними бувають внутрішні зони та ядро кристалів.

Методи дослідження. Методом рентгенівського аналізу досліджено циркон із біотитових і гастингсит-фероєденіт-біотитових середньо-крупнозернистих до пегматоїдних сієнітів (свердловина 23°, інтервал 603,7–673,5 м) та біотит-гастингситових сієнітів (св. 23°, інт. 814,8–1 382,5 м) головної розшарованої серії Яструбецького рудопрояву (колекція С. Кривдіка). На Азовському родовищі досліджено понад 50 взірців циркону з меланократових польовошпат-гастингситових та пегматоїдних гастингситових сієнітів (колекція В. Мельникова), і тільки вісім з них (св. 2, взірець ПА-112/89; св. 6, інт. 132–134 м; св. 19, інт. 237,5–239,5 м, взірці ПА-85/91, ПА-87/91; св. 67, глибина 177 м; св. 81, гл. 209 м) виявились частково метаміктні. Ступінь кристалічності циркону обчислювали з використанням програми Fituk [9].

Рентгенівський дифракційний аналіз циркону виконано на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М, мідне випромінювання ($\text{CuK}\alpha = 0,154178$ нм), інтервал кутів – $16\text{--}38^\circ 2\theta$, крок сканування – $0,05$ град/сек. Ступінь кристалічності f_c циркону обчислювали за такою формулою:

$$f_c = I_{\text{cryst}} / (I_{\text{cryst}} + I_{\text{am}}),$$

де I_{cryst} – інтегральна інтенсивність брегівських рефлексів, I_{am} – інтегральна інтенсивність дифузного розсіяння.

Для обчислення значень I_{cryst} та I_{am} виконано розділення “складних” рефлексів на рентгенограмах з використанням програми Fituk [9].

Електронно-зондовий мікроаналіз чотирьох взірців циркону з Яструбецького рудопрояву (св. 23°, взірці: 1 – гл. 1 285 м, 2 – 836,7, 3 – 830,0, 4 – 1 008,2 м) виконано на рентгенівському мікроаналізаторі JXA-733 (JEOL, Japan), прискорювальна напруга – 20 кВ, струм – 20 мА, діаметр зонда – 1 мкм.

Результати досліджень. Обчислення значення f_c циркону з біотитових і гастингсит-фероєденіт-біотитових сієнітів Яструбецького рудопрояву засвідчили його значну варіацію у верхній (інт. 600–900 м, поле I) та нижній (інт. 1 000–1 500 м, поле II) частинах розрізу родовища (рис. 1). На діаграмі залежності f_c від глибини залягання сієнітових порід (див. рис. 1) виділено два поля: поле I – для циркону з низьким значенням f_c , яке змінюється в межах 30–50 %, та поле II – для слабо метаміктних зерен, у яких f_c становить 42–60 %.

Для сірих відмін циркону значення f_c низьке – не перевищує 30–35 %, на відміну від рожевих.

На рис. 2 наведено рентгенограми найбільш метаміктних зерен з обох об’єктів.

У зернах з Азовського родовища виявлено дуже низьке значення f_c (не перевищує 22–33 %), проте це тільки в окремих взірцях. Загалом же їм притаманні високі значення f_c . Особливістю азовського циркону є мікрогетерогенність зерен, що пов’язано з наявністю в них мікрровключень кварцу. Найвірогідніше, він міститься в мікротріщинах або нанопорах і має вторинне походження [2].

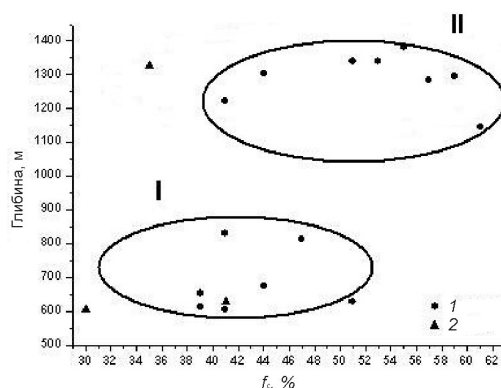


Рис. 1. Діаграма залежності ступеня кристалічності f_c циркону (1 – рожевий, 2 – сірий) Яструбецького рудопрояву від глибини залягання.

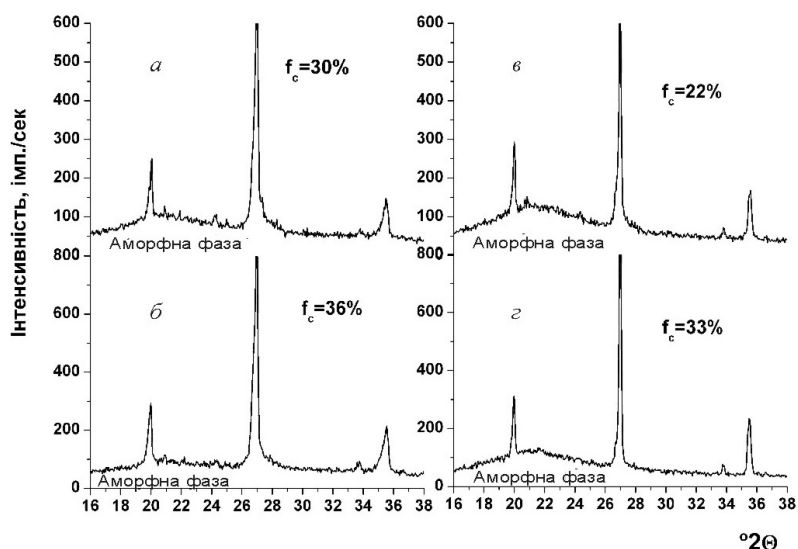


Рис. 2. Рентгенограми циркону з сієнітів Яструбецького рудопрояву (св. 23°: а – гл. 603,7 м, б – 814,8 м) та Азовського родовища (в – св. 19, взірець ПА-87/91; г – св. 67, гл. 177 м).

За даними електронно-зондового мікроаналізу зерен яструбецького циркону визначено, що вони містять ізоморфні домішки Hf, P, Y, легких і важких рідкісноземельних елементів, Ca, Fe, радіоактивних U і Th, які розподілені нерівномірно. Спектр рідкісних земель у цирконі суттєво ітрієвий. Зазначимо про підвищений вміст U і Th у взірцях 1 і 3 та співвідношення Th/U, яке у взірці 1 становить 0,74–1,17, у взірці 2 – 2,61–3,58, що свідчить про магматичне походження мінералу [4]. У межах зерна кількість U і Th змінна (0,002–0,004 формульної одиниці (ф. о.)). Взірці 3 і 4 гетерогенні, містять змінні ділянки з домішками Ca (0,06–0,07 ф. о.) і Fe (0,04 ф. о.). Імовірно, вони утворились на завершальній стадії формування рудопрояву, коли підвищилася роль флюїдів, багатих на ітрії та рідкісні землі [4].

Висновки. Комплексні дослідження ступеня метаміктності зерен циркону Яструбецького рудопрояву та елементів-домішок в їхній структурі засвідчили, що за ступенем кристалічності й умовами утворення зерна можна розділити на дві групи. Перша представлена напівметаміктними гетерогенними зернами з $f_c = 30\text{--}50\%$, вони містять змінені ділянки й, імовірно, утворилися на завершальній стадії формування рудопрояву. До другої групи належать слабо метаміктні гомогенні зерна магматичного циркону з $f_c = 42\text{--}60\%$ та співвідношенням Th/U в межах 0,74–1,17.

Серед досліджених зерен циркону з Азовського родовища тільки незначна частина перебуває в напівметаміктному стані, значення f_c дуже низьке – до 22–33%. Їхньою особливістю є мікрогетерогенність, що пов'язано з наявністю в них мікрровключень кварцу. Найвірогідніше, він міститься в мікротріщинах або нанопорах і має вторинне походження.

Висловлюємо подяку С. Кривдіку за колекцію циркону з Яструбецького рудопрояву.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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. Дипірамідальні макрокристали циркону із лужних порід Приазов'я / В. М. Квасниця, О. А. Вишневський, І. В. Квасниця, І. В. Гурненко // Мінерал. журн. – 2016. – Т. 38, № 3. – С. 9–23.
3. *Кривдик С. Г.* Петрологія щелочних порід Українського щита / С. Г. Кривдик, В. І. Ткачук. – Київ : Наук. думка, 1990. – 408 с.
4. Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребецкого Zr-REE-Y месторождения (Украинский щит) / Е. В. Левашова, С. Г. Скублов, Ю. Б. Марин и др. // Геохимия. – 2015. – № 6. – С. 568–576.
5. *Ewing R. C.* Radiation effects in zircon / R. C. Ewing, W. J. Weber, L. R. Corrales // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry : eds. J. M. Hanchar, P. W. O. Hoskin. – Washington : The Mineralogical Society of America, 2003. – Vol. 53. – P. 387–425.
6. *Geisler T.* Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts / T. Geisler, U. Schaltegger, F. Tomaschek // Elements. – 2007. – Vol. 3, N 1. – P. 43–50.
7. Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon: a Raman spectroscopic study / T. Geisler, R. T. Pidgeon, W. Van Bronswijk, R. Pleysier // European Journal of Mineralogy. – 2001. – Vol. 13. – P. 1163–1176.
8. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage / L. Nasdala, M. Wenzel, G. Vavra et al. // Contrib. Mineral. Petrol. – 2001. – Vol. 141. – P. 25–144.
9. *Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr // J. Appl. Cryst. – 2010. – Vol. 43. – P. 1126–1128.

*Стаття: надійшла до редакції 26.07.2018
прийнята до друку 06.08.2018*

Olena Hrechanovska, Oleksii Hrechanivskiy, Lidiia Kanunikova

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., Kyiv, Ukraine, 03680,
e.grechanovskaya@gmail.com*

**METAMICT STATE OF ZIRCON
FROM YASTRUBETSKYI ORE OCCURRENCE
AND AZOVSKЕ Zr-REE DEPOSIT (UKRAINIAN SHIELD)
BY X-RAY ANALYSIS DATA**

We performed complex research of metamict state and isomorphic admixture elements of zircon from biotite, hastingsite-ferroedenite-biotite and biotite-hastingsite syenites of Yastrubetskyi ore occurrence main layered series by means of X-ray diffractometry and electron-probe microanalysis.

By the degree of crystalline f_c and conditions of formation investigated grains of zircon can be divided into two groups. The first one is represented by partially metamict, heterogeneous grains with $f_c = 30\text{--}50\%$, which contain the altered sites and, presumably, have been formed at the final stage of ore occurrence formation. The second group is represented by weakly metamict homogeneous grains of magmatic zircon with $f_c = 42\text{--}60\%$ and Th/U-ratio 0.74–1.17.

Investigation of zircon from the Azovske Zr-REE deposit showed that only a small amount of grains is in the semi-metamict state, the value of f_c is very low – up to 22–33%. The peculiarity of the grains is their microheterogeneity, which is due to the presence of quartz microinclusions in them. Most likely, quartz is contained in microcracks or nanopores and has a secondary origin.

Key words: zircon, metamict state, X-ray diffractometry, electron-probe microanalysis, admixture elements, syenites, Yastrubetskyi ore occurrence of zircon, Azovske Zr-REE deposit, Ukrainian Shield.