

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛА ЦИРКОНА  
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОМОГРАФИИ И СПЕКТРОСКОПИИ  
КР

**Петров Д.А.<sup>1</sup>, Васильев Е.А.<sup>1</sup>, Жерлыгин А.Г.<sup>1</sup>, Левашова Е.В.<sup>2</sup>,  
Скублов С.Г.<sup>1,2</sup>**

Санкт-Петербургское отделение.<sup>1</sup> Горный Университет, <sup>2</sup> ИГГД РАН

INVESTIGATION OF ZIRCON CRYSTAL INNER STRUCTURE BY  
METHODS OF X-RAY TOMOGRAPHY AND RAMAN SPECTROSCOPY

**Petrov D.A.<sup>1</sup>, Vasilyev E.A.<sup>1</sup>, Zherlygin A.G.<sup>1</sup>, Levashova E.V.<sup>2</sup>,  
Skublov S.G.<sup>1,2</sup>**

Saint Petersburg branch.<sup>1</sup> Mining university, <sup>2</sup> IGGD RAS

Представленная работа проводилась с целью детального изучения кристаллов циркона, их зональности и степени метамиктности методами рентгеновской томографии и спектроскопии КР. Материалом для исследований послужило зональное зерно циркона из рибекит-эгириновых кварцевых сиенитов Ястребецкого REE-Zr месторождения (Украинский щит) размером около 0.6 мм. Томографическое исследование циркона проводилось на рентгеновском микротомографе SkyScan1272 в лаборатории кафедры ИДГ Горного университета, при напряжении источника 60 КВ (ток = 166 мА), номинальном пространственном разрешении 2.5 мкм, выдержке 1.5 с, с угловым шагом 0.2 градуса. Реконструкция проведена для угла поворота 192.0 градуса, без осреднения, с коррекцией увеличения жесткости излучения 15%. Регистрацию спектров КР проводили на спектрометре Renishaw InVia Reflex с лазерами 785 и 514 нм по профилям вдоль и поперек удлинения зерна в диапазоне 200-4000 см<sup>-1</sup>. Содержание REE и редких элементов в этом зерне предварительно определили на ионном микрозонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН, аналитики С.Г. Симакин, Е.В. Потапов) по стандартной методике. Центральная часть зерна представляет собой сильно трещиноватую однородную область с низким содержанием LREE и других неформульных элементов (Ca, Ti, Sr, Nb, Ba), содержание HREE и Y также невысоко. Концентрически зональная кайма зерна циркона, темная в BSE и отраженном свете, отличается от центральной части аномально высоким содержанием REE, Y и неформульных элементов (табл.1).

На радиографических срезах в ядре изученного зерна наблюдается полость сложной формы, размером около 30-40 мкм, от которой отходят несколько извилистых трещин. В периферии зерна чередуются относительно выдержанные зоны пониженной и повышенной плотности шириной 20-30 мкм. Кроме того, вблизи вершины зерна наблюдается небольшое включение (около 20 мкм) с заметно большей плотностью.

Таблица 1

Распределение редких и редкоземельных элементов в зерне циркона из Ястребецкого месторождения, ppm

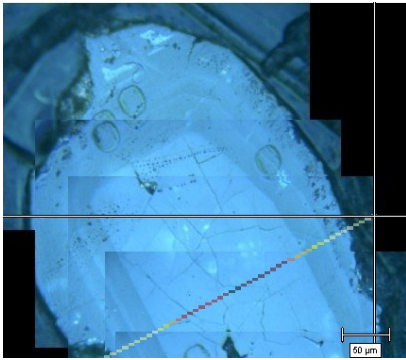
Элемент	№ точки				Элемент	№ точки			
	1	2	3	4		1	2	3	4
La	0,17	334	513	327	Li	8,26	3,08	3,95	11,6
Ce	12,0	2915	3623	1883	P	74,6	1242	640	265
Pr	0,47	517	736	312	Ca	45,9	10221	12815	6330
Nd	5,21	3931	5538	1787	Ti	5,95	122	107	111
Sm	8,64	2904	2889	477	Sr	1,17	764	881	262
Eu	0,45	169	154	20,5	Y	2881	80437	69587	12488
Gd	43,0	4698	4155	632	Nb	53,0	9967	10368	3670
Dy	224	6352	4594	940	Ba	2,82	276	261	73,5
Er	561	6508	4090	1550	Hf	8878	12971	11291	8192
Yb	1084	6736	4121	2677	Th	167	996	1080	582
Lu	166	903	608	378	U	491	3494	5511	2814

Точка 1 – центр зерна, точки 2-4 – темная кайма.

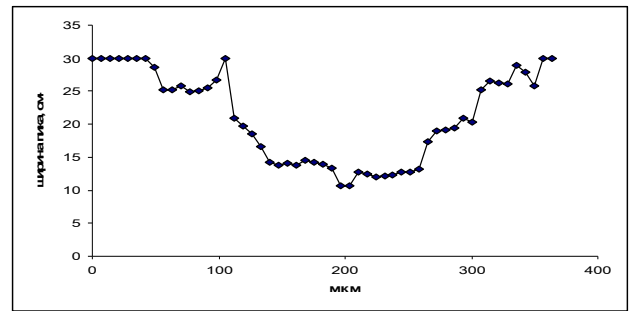
Метамиктный распад цирконов сопровождается уширением и сдвигом полос в спектрах КР, наиболее контрастно проявляется на самой интенсивной полосе валентной моды  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  с частотой  $1008 \text{ см}^{-1}$  (Nasdala et al., 1995). В крайних случаях митамиктизация приводит к полному исчезновению линий КР циркона, появлению самостоятельных фаз ZrO и SiO<sub>2</sub> (Zhang et.al.,2000), а иногда проявляется в спектре КР как суперпозиция узкой и сильно уширенной линии от соответственно аморфизованных и упорядоченных областей. При исследовании с лазером 785 нм выделяются четыре независимых системы люминесценции, соответствующие отдельным элементам, на фоне которых анализ параметров линий КР циркона затруднен. При исследовании с лазером 514 нм линии КР почти не перекрываются с люминесценцией и доминируют в спектре.

Изменение спектров КР по профилям имеет следующие особенности: При возбуждении лазером 785 нм, в спектре КР доминируют несколько систем люминесценции с максимумами при 801,893 нм; 876, 885 нм; 860, 862 нм; 876, 880, 881, 887 нм; 865,869 нм, их интенсивность изменяется по профилям в соответствии с изменением концентрации REE, для систематизации результатов необходимы дальнейшие более детальные исследования.

При возбуждении лазером 514 нм в спектре регистрируются полосы при 543.3, 544.3, 544.9, 546, 549.7, 552.1, 555.5 нм. Часть полос люминесценции соответствуют  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ . (Friis H., 2009). Положение максимума линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  изменяется от  $990 \text{ см}^{-1}$  в зональной кайме зерна до  $999 \text{ см}^{-1}$  в его центральной части. Ширина пика на половине высоты  $10\text{-}15 \text{ см}^{-1}$  в центре зерна и  $20\text{-}30 \text{ см}^{-1}$  в кайме. В области каймы аппроксимация выявляет второй компонент с шириной до  $100 \text{ см}^{-1}$ , что показывает сосуществование областей с разной степенью митамиктизации. Выделяемые по спектрам зоны совпадают с выявленными рентгеновской томографией, и визуализируемыми в BSE и отраженном свете.

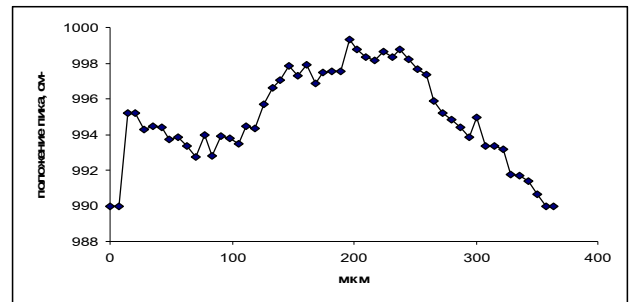


а



б

Рисунок 1. Профиль регистрации спектров КР поперек зерна циркона (а), изменение ширины (б) и положения максимума (в) полосы в интервале 990-1008 см<sup>-1</sup>.



в

Зональность в нарушении кристаллической структуры исследованного кристалла коррелирует с содержанием редкоземельных элементов. Степень этих изменений меньше в незональном ядре и больше в кайме зерна, где сосуществуют области различной упорядоченности.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, тема № 5.2115.2014/К.*

*Nasdala, L., Wolf, D., Irmer, G. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study // European Journal of Mineralogy. 1995, 7, 471–478.*

*Zhang, M., Salje, E.K.H., Ewing, R.C., Farnan, I., Ríos, S., Schluter, J., Leggo, P. Alpha-decay damage and recrystallization in zircon: evidence for an intermediate state from infrared spectroscopy. Journal of Physics Condensed Matter // 2000. Vol. 12, No. 24, pp. 5189-5200.*

*Friis H., Finch A.A., Williams C.T., Hanchar J.M. Photoluminescence of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) doped with REE 3+ (REE = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) // Phys Chem Miner. 2009. Vol. 37, p.333 – 342*