

СПЕКТРОСКОПИЯ ЦИРКОНА ИЗ ЯСТРЕБЕЦКОГО Zr-REE
МЕСТОРОЖДЕНИЯ УКРАИНСКОГО ЩИТА**Мачевариани М.М.¹ (wmdmaria@gmail.com), Левашова Е.В.²**Санкт-Петербургское отделение.¹ Санкт-Петербургский горный университет, ² Институт геологии и геохронологии докембрия РАНRAMAN SPECTROSCOPY OF ZIRCON FROM THE YASTREBETSKOYE Zr-
REE DEPOSIT, UKRAINIAN SHIELD**Machevariani M.M.¹, Levashova E.V.²**Saint-Petersburg branch.¹ Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia, ² Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

Широко известно, что параметры пиков в спектре комбинационного рассеяния (КР) циркона чутко реагируют на метамиктный распад в решетке минерала (Nasdala et al., 1995; Marsellos et al., 2010 и др.). В данной работе приводится попытка проследить как влияние структурных изменений, так и изменение состава примесей на конфигурацию рамановских спектров циркона. Характерной особенностью циркона Ястребецкого Zr-REE месторождения является его гетерогенное строение, отчетливо проявленное на BSE-изображениях. Зоны изменения в цирконе имеют достаточно четкие границы, иногда очень резкие, повторяющие огранку кристаллов. Исследованию подвергались два наиболее представительных кристалла с зонами потемнения в BSE и ярко выраженной зональностью (образец 20 из рибекит-эгиринового сиенита) и с пористой структурой (образец 19 из лейкократового сиенита). Данные зерна циркона характеризуются аномальным количеством элементов-примесей, особенно Y (до 80400 ppm), REE (до 36000 ppm), Ca (до 12800 ppm), Nb (10300 ppm), а также структурной воды (4-5 %).

Спектры КР циркона были получены на Рамановском спектрометре Renishaw InVia (ЦКП Горного университета). Источником возбуждения служил полупроводниковый красный лазер (785 нм), интенсивность лазера была снижена до 10%, повреждений поверхности кристалла из-за длительного облучения не наблюдалось. Разрешение прибора составляло ~1 мкм, с каждой точки проводился пятикратный сбор спектра с установленным временем накопления спектра – 50 с. Съемка спектров проводилась как в широком диапазоне 100- 2000 см⁻¹, так и в узком 900-1050 см⁻¹ (без снижения интенсивности лазера). Спектры калибровались по эталонной линии кремния – 520.5 см⁻¹.

На полученных волнообразных и относительно конформных спектрах, снятых в широком диапазоне, практически не проявлены пики, характерные для высококристаллического циркона (Nasdala et al., 1995; Marsellos et al., 2010 и др.). Тем не менее, на спектрах, снятых в узком диапазоне частот без снижения мощности лазера, проявлены два широких пика, соответствующих модам внутренних валентных колебаний связей Si-O кремнекислородных тетраэдров:

$\nu_1(\text{SiO}_4) - 975 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_3(\text{SiO}_4) - 1008 \text{ cm}^{-1}$. В целом, положения проявленных рамановских пиков определяются пониженными значениями рамановского сдвига относительно соответствующих линий в спектре эталонного кристаллического циркона (смещение до 16 cm^{-1}), низкой интенсивностью и существенным уширением вплоть до полного нивелирования, что, по мнению некоторых авторов, характерно для спектров комбинационного рассеяния метамиктного циркона (Nasdala et al., 1995; Zhang et al., 2000; Marsellos et al., 2010). А в некоторых случаях митамиктизация может приводить к полному редуцированию линий КР циркона и появлению самостоятельных фаз ZrO и SiO_2 (Zhang et al., 2000).

Наиболее узкие пики в спектрах зерна 19 прослеживаются в краевой области кристалла, но и в данном случае FWHM полосы $\nu_3(\text{SiO}_4)$ достигают и даже превышают 30 cm^{-1} , что также не позволяет определить краевую зону циркона как высококристаллическую (Nasdala et al., 1995). В рамановских спектрах, снятых по профилю в зерне 20 (рис.) наиболее узкими пиками характеризуется центральная область кристалла, наименьше обогащенная Y, REE и другими элементами-примесями. Тогда как в волнообразных спектрах краевых зон с аномальным содержанием примесей и структурной воды пики практически отсутствуют. Значение FWHM полосы $\nu_3(\text{SiO}_4)$ в ядре кристалла составляет 11.6 cm^{-1} , что по некоторым данным (Nasdala et al., 1995) свидетельствует о частичной аморфизации структуры циркона.

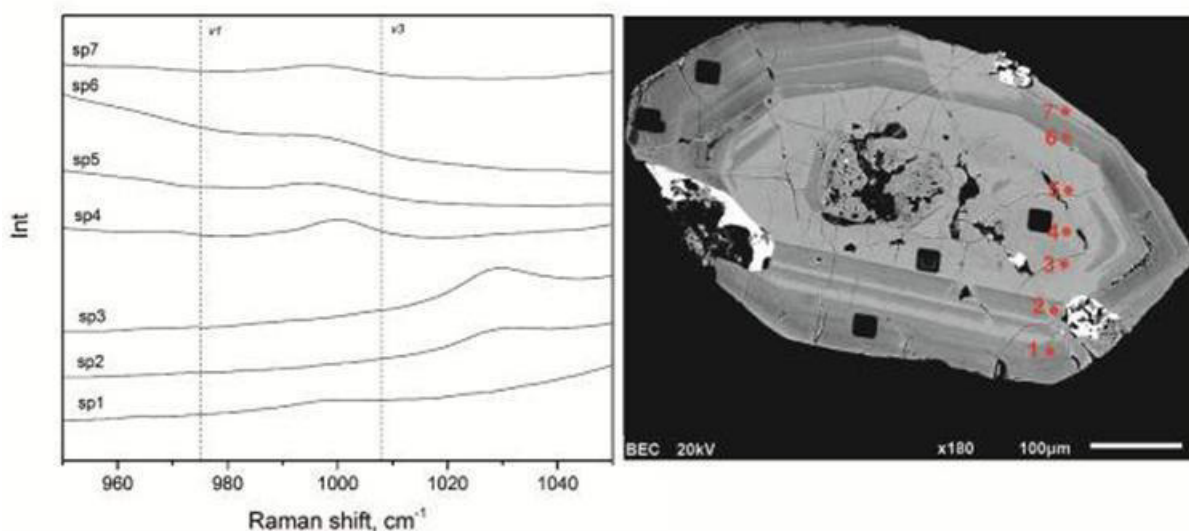


Рис. 1. Профиль регистрации спектров КР поперек зерна циркона (образец 20); пунктирные линии обозначают положение характеристических пиков колебаний SiO_4 в цирконе: $\nu_1(\text{SiO}_4) - 975 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{SiO}_4) - 1008 \text{ cm}^{-1}$.

Практически полное отсутствие узких характеристических пиков в полученных спектрах вызывают затруднение в выявлении зависимости параметров полос от особенностей состава циркона. Однако стоит отметить, что на снижение интенсивности собственных полос циркона также значительное влияние оказывает наличие дополнительных пиков люминесценции и повышенный люминесцентный фон (Nasdala et al., 2003), возникающие из-за

присутствия примесей-люминофоров в решетке минерала, главным образом Y и REE, что и могло послужить главной причиной отсутствия узких характеристических пиков в цирконе.

Marsellos A.E., Garver J.I. Radiation damage and uranium concentrations in zircon as assessed by Raman spectroscopy and neutron irradiation // *American Mineralogist*. 2010. V.95. P. 1192-1201.

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

Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al. Spectroscopic methods applied to zircon // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. V. 53. P. 427-467

Zhang M., Salje E.K., Farnan I. et al. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. V. 12. P. 1915-1925.