

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ОТЖИГ КАК «ИНСТРУМЕНТ» ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЗЕРЕН ЦИРКОНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Шапова Ю.В.

Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого, УрО РАН, г. Екатеринбург, zamyatin@igg.uran.ru

Циркон – минерал-геохронометр с высокой устойчивостью U-Th-Pb-системы и низкой емкостью матрицы к нерадиоактивному Pb. При распаде радионуклеидов минерал аккумулирует структурные повреждения (метамиктизируется), что понижает его «резистентность» к вторичным воздействиям, в частности, при метаморфизме. Вторичные преобразования сопровождаются нарушением изотопной системы минерала и изменением его микроэлементного состава; при повышенных р-Т-условиях они происходят более интенсивно. Для решения петрогенетических и геохронологических задач актуально изучение перераспределения примесных элементов, изменение фазового состава и внутреннего строения циркона в результате внешних высокотемпературных (высокобарических) воздействиях. Подобное исследование актуально и в связи с использованием матрицы циркона для создания керамик и покрытий, стабильных до 1900-2000 °С, а также эффективных люминофоров и диэлектрических материалов; термические характеристики последних являются определяющими при их техническом использовании. Несмотря на длительную историю изучения термоиндуцированной перестройки дефектной структуры и химической гетерогенности природных и синтетических цирконов

(см. например, [Ginster et al., 2019]), лишь в единичных работах рассматриваются температурные эффекты во вторично измененных цирконах, насыщенных водой, редкоземельными, радиоактивными и неформульными элементами [Vácsi et al., 2009; Pidgeon et al., 2017]. Подобные цирконы представляют собой достаточно специфическую и сложную разновидность, но интересную с позиций геохронологических и технических приложений. Настоящая работа продолжает авторские исследования особенностей метамиктного состояния природных цирконов с повышенными содержаниями примесных элементов [Вотяков и др., 2014] и посвящена изучению влияния высокотемпературного лабораторного отжига на их внутреннее строение, структурное состояние, примесный состав, люминесцентные и колебательные свойства.

Образцы и оборудование. Исследование химического состава зерен циркона K1098 из метаморфитов Талдыкского блока Мугоджар, Южный Урал (проба 98, согласно [Краснобаев, Давыдов, 1999]) выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100; зерна монтировались в шашку из эпоксидной смолы, шлифовались и полировались алмазными порошками, пастами и коллоидными

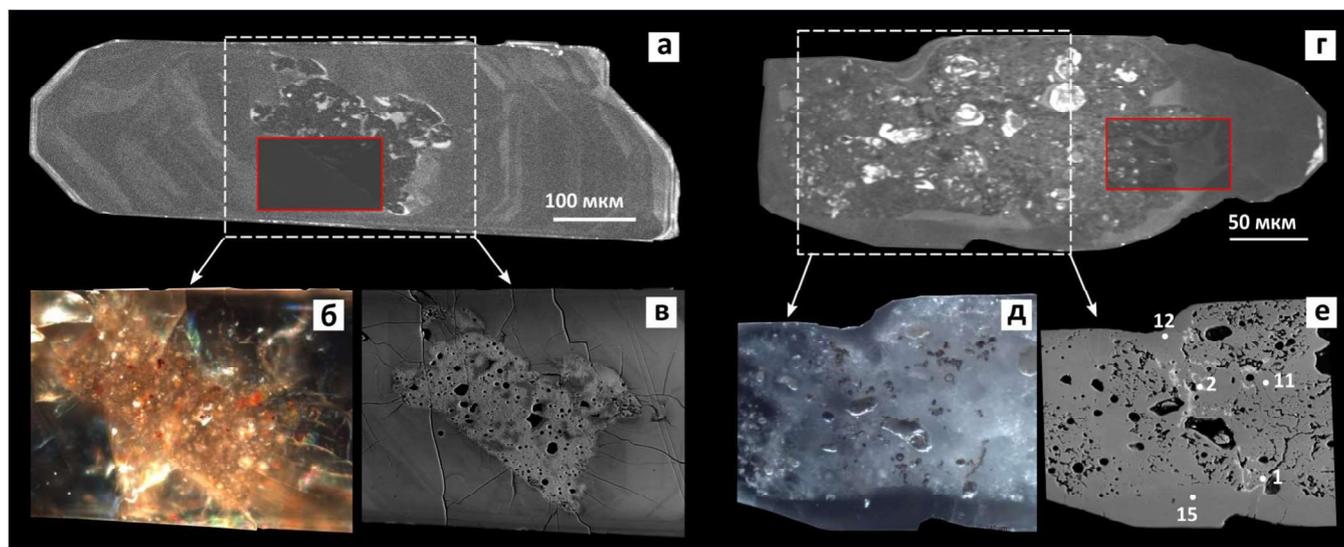


Рис. 1. CL- (а, г), BSE- (в, е) и оптические темнопольные изображения (рассеянный свет) (б, д) исходного (а-в) и отожженного (г-е) зерна циркона Мугоджар. Красным выделены участки, в которых «оптимизации» яркости и контраста CL не проводилось; 1-15 – точки регистрации рамановских спектров

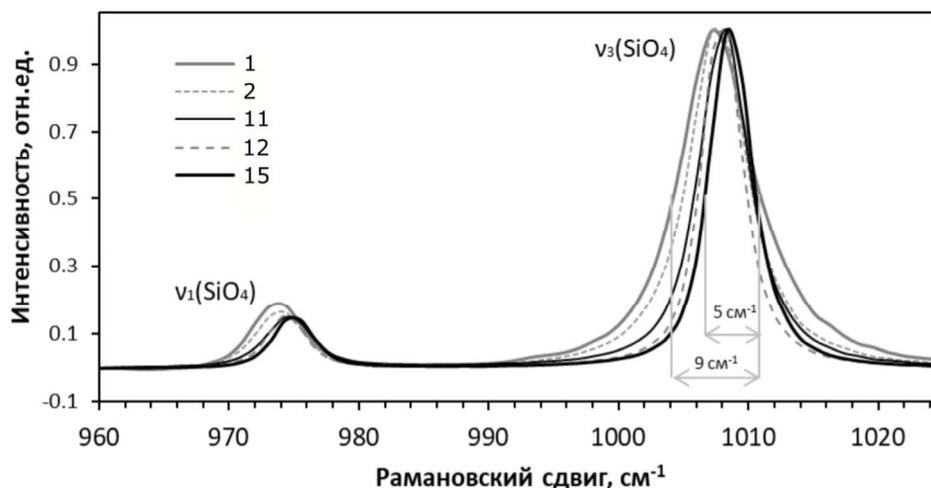


Рис. 2. Рамановские спектры в различных точках (1-15) зерна циркона Мугоджар после его высокотемпературного лабораторного отжига. 1-15 – положение точек регистрации спектров представлено на рис. 1е

жидкостями с размерностью абразива от 10 мкм до 50 нм. Люминесцентные и колебательные свойства проб изучены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution при возбуждении лазерными линиями 488 и 633 нм; внутреннее строение зерен – на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6390LV с приставкой дифракции отраженных электронов EBSD NordlysNano. Были изучены зерна цирконов как в исходном состоянии, так и после лабораторного отжига на воздухе при 1400 °С в течение 96 ч в керамических тиглях на основе Al_2O_3 .

Результаты и обсуждение. В исходном состоянии для зерен циркона (рис. 1а) характерно наличие внешней оболочки, практически стерильной от примесей, и ядра с повышенным содержанием Hf и U (до 1.6 и 4 мас. %), Y, Yb, тяжелых РЗЭ и неформульных элементов (Fe – до 8; Ca – до 0.31; Al – до 0.73; воды – до 6.43 и F – до 1.34 мас. %). Наличие последних в составе ядер является признаком преобразования этих зон зерна минерала под действием водного флюида [Geisler et al., 2007]. Внешние оболочки и ядра значимо различаются по степени метамиктности – она варьирует от низкой до высокой при переходе от оболочек к ядрам, на что указывают вариации от 5 до 35 $см^{-1}$ значений ширины линии $\Delta\nu_3(SiO_4)$ рамановского рассеяния (PP).

Высокотемпературный лабораторный отжиг практически полностью залечивает накопленные дефекты авторадикационной природы в ядрах зерен и существенно влияет на свойства циркона (см. например [Vácsi et al., 2009]): окраска ядра исследованных цирконов изменяется после отжига с коричневой на мутно-белую (рис. 1б, д), но при этом ядра сохраняют обильное количество минеральных включений (рис. 1в, е); яркость CL ядер возрастает

(рис. 1а, г); линии на спектрах PP и фотолюминесценции сужаются и сдвигаются в низкочастотную область. Отжиг приводит к изменению внутреннего строения ядер с перераспределением элементов в матрице и образованием новых фаз (?). В ядрах отожженных зерен (рис. 1е) фиксируется как основная фаза циркона, так и поры, минеральные включения, «червоточные» участки с повышенным содержанием O, проявляющиеся по слабой интенсивности на BSE-изображении, и яркие BSE-участки с крайне высоким содержанием РЗЭ (Dy-Lu до 3 мас. %) и Y (до 9 мас. %). Данные участки характеризуются спектром PP с линией $\nu_3(SiO_4)$ шириной до 9 $см^{-1}$ (в основной фазе циркона ширина составляет 4-5 $см^{-1}$, рис. 2); представляется, что наблюдаемое уширение обусловлено химическим разупорядочением матрицы циркона за счет повышенного содержания гетеровалентных примесей. По данным EBSD на участках с высокой BSE-интенсивностью, кроме насыщенного примесями циркона, фиксируется фаза субмикронного размера с моноклинной структурой, нехарактерной для минерала.

Авторы благодарны Краснобаеву А.А. за предоставленные образцы цирконов. Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке темы №0316-2019-0004 государственного задания ИГГ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотьяков С.Л., Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Доклады Академии Наук, 2014. Т. 457. № 3. С. 332–336.

2. Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар // Доклады Академии наук, 1999. Т. 366. № 1. С. 95–99.
3. Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of Zircon in Aqueous Fluids and Melts // *Elements*, 2007. V. 3. Iss.1. P. 43-50.
4. Ginster U., Reiners P.W., Nasdala L., Chanmuang N. C. Annealing kinetics of radiation damage in zircon // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019. V. 249. P. 225–246.
5. Pidgeon R.T., Chapman P.G., Danišik M., Nemchin A.A. Dry annealing of metamict zircon: A differential scanning calorimetry study // *American Mineralogist*, 2017. V. 102. P. 1066–1072.
6. Váci T., Nasdala L., Wirth R., Mehofer M., Libowitzky E., Häger T. On the breakdown of zircon upon “dry” thermal annealing // *Mineralogy and Petrology*, 2009. V. 97. P. 129–138.