

К АТТЕСТАЦИИ ПРИРОДНОГО ЦИРКОНА MUD TANK КАК ОБРАЗЦА СРАВНЕНИЯ ДЛЯ U–Pb LA–ICP–MS-ДАТИРОВАНИЯ

© 2014 г. Ю. В. Шапова, В. П. Лютоев, Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков

Развитие приборной и методической базы, в первую очередь ионного микрозондового анализа, техники масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией проб, создало основу для новой дисциплины – микрогеохронологии. Лидирующее место по числу микродатировок среди минералов-геохронометров занимает циркон вследствие его широкой распространенности и высокой изоморфной емкости к ионам U, Th. Для циркона, представляющего различные геологические объекты, накоплен обширный банк LA–IC–MS-датировок. Большое число публикаций посвящено исследованиям кристаллохимии и явлению радиационного разупорядочения цирконов (см. обзор в [3]). В последние годы вновь активизировались спектроскопические исследования циркона (см., например, [15]). Тем не менее и сегодня в подавляющем числе микрогеохронологических работ недостаточно внимания уделяется состоянию матрицы циркона; материаловедческие аспекты часто исчерпываются выделением неоднородной внутренней текстуры на основе катодolumинесцентных изображений зерен [29]. Единичны работы, направленные на аттестацию природных цирконов для целей LA–ICP–MS, включающие их структурные исследования [25]. В то же время хорошо известно, что структурно-химическое состояние локального участка минерала в значительной степени определяет процессы лазерного испарения, элементное фракционирование U, Pb, влияет на качество (правильность, прецизионность) датировок.

Для калибровок в процессе измерения LA–ICP–MS, контроля качества измерительной процедуры, подтверждения достоверности полученных результатов, межлабораторных испытаний, развития аналитических методик используются, как правило, природные образцы циркона, удовлетворяющие требованиям гомогенности, стабильности свойств, приемлемых для анализа содержания U, Th, Pb, а также достаточного количества данной пробы. В разной степени этим требованиям соответствуют широко используемые образцы 91500, Mud Tank, GJ-1, Temora, Plešovice, z6266 и ряд других. Отметим, что все перечисленные цирконы являются, строго говоря, не стандартами (“standard reference material”, “certified reference material”), а образцами сравнения (“reference material”), так как не могут быть отнесены к синтетическим или гомогенизиро-

ванным веществам с сертифицированными значениями концентраций элементов, изотопных отношений и их неопределенностей, измеренными по прослеживаемым методикам.

Цель работы – исследование кристаллохимии, степени совершенства (дефектности) структуры, изоморфизма примесей и точечных нарушений решетки природного циркона Mud Tank как образца сравнения в методиках LA–ICP–MS.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ

Электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX100 (определение O на спектрометре с псевдокристаллом-анализатором LPC0 [5]; регистрация спектров SiK_β в интервале 1800–1850 эВ на кристалле LPET; JPD-методика (*Joint Probability Distribution*) картирования зерен цирконов, основанная на совместном анализе их BSE- и CL-изображений [1, 5]). Электронный микроскоп Zeiss Sigma VP с приставкой дифракции обратнорассеянных электронов EBSD HKL (УрФУ, аналитик Г.А. Яковлев). Дифрактометр XRD-7000 (Cu K_α -излучение, 40 кВ, 30 мА). ИК-спектрофотометр Spectrum One (400–1300 и 2500–4000 cm^{-1} , порошок, навеска 1.7 и 2 мг соответственно). Радиоспектрометры SE/X-2547 и ESR 70/DX-2 (моно- и поликристаллические пробы, наведение радиационных ион-радикалов при облучении на ускорителе КЛАВИР импульсами электронов, длительность 1 нс, энергия 140 кэВ, ток в импульсе 1000 А, количество импульсов – 500). Установки для исследования рентгенолюминесценции и рамановского рассеяния (в 90-градусной геометрии) на базе монохроматора AAS-1 с электронным регистратором (ФЭУ-106) при возбуждении свечения рентгеновским источником УРС-1.0 (напряжение 50 кВ, ток 12 мА) и монохроматора ДФС-24 при возбуждении гелий-неоновым лазером ЛГН-222 (632.8 нм, 50 мВт) соответственно. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Образец – циркон из карбонатитов Mud Tank (далее MT) неправильной окатанной формы, без оформленных граней, размером $15 \times 15 \times 25$ мм; в поперечном срезе цвет от белого и светло-розового до темно-коричневого, полупрозрачный ([8, 27], Национальный Центр геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOS, Университет Маккуори, Австралия).

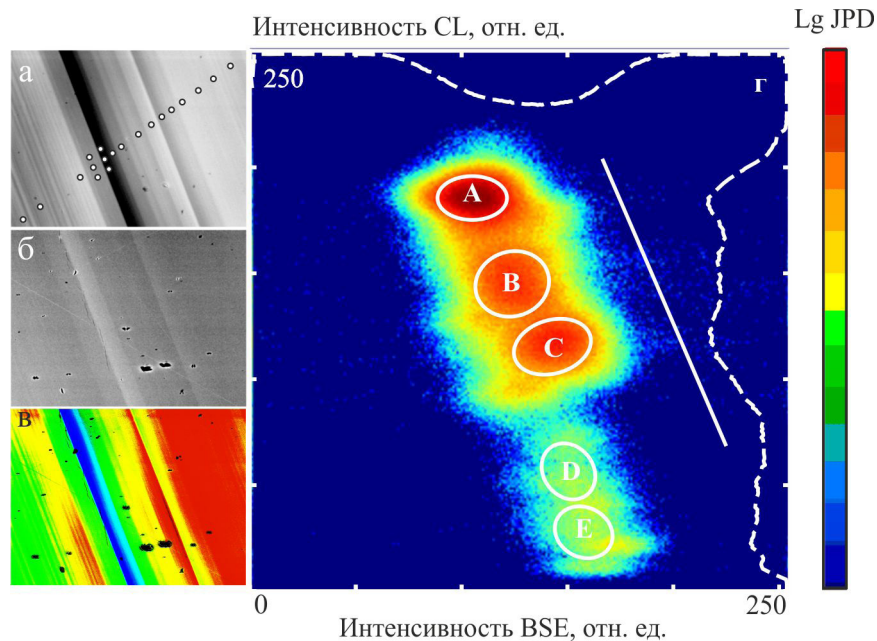


Рис. 1. Типичные CL- и BSE-изображения (а, б) с аналитическими точками, *JPD*-карта в псевдоцвете (в) типичного фрагмента кристалла циркона МТ и двумерная *JPD*-гистограмма совместного распределения BSE и CL-интенсивностей в этом фрагменте (г).

Псевдоцвет зоны: *Ф* – красный, *б* – желтый, *с* – зеленый, *д* – голубой, *е* – синий; контуры – значения на половине высоты модельных двумерных гауссианов *а–е*; пунктир – проекции *JPD*-гистограммы на координатные плоскости; стрелка – направление увеличения степени кристалличности циркона.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав. По данным электронно-зондового микроанализа, среднее содержание матричных элементов **Zr, Si, O в цирконе МТ** составляет 48.85, 15.41 и 35.05 мас. % с погрешностью определения 0.84, 0.16 и 0.63 мас. %, при этом погрешность единичного анализа равна 1.04, 0.24, 1.1 мас. % соответственно. Разброс значений по 19 точкам на кристалле (рис. 1а) находится в меньшем интервале 3σ , равном 0.39, 0.20, 0.41 мас. % соответственно. Измеренное $O_{изм}$ и рассчитанное стехиометрическое содержание $O_{ст}$ (34.52 мас. %) практически совпадают друг с другом и с содержанием $O_{изм}$ и $O_{ст}$ (34.86 и 34.92 мас. %) в низкопримесном высококристаллическом цирконе из кимберлитов [1]. Отметим, что наличие избыточного кислорода ($O_{изб} = O_{изм} - O_{ст}$) – признак гидратации циркона, наличия H_2O и/или OH -групп. В цирконе МТ отклонение от стехиометрии по O и соответственно гидратация матрицы минимальны (среднее $O_{изб} = 0.14$ мас. %, что меньше погрешности определения O). Из элементов-примесей фиксируется только Hf с содержанием 1.00 ± 0.02 мас. % ($3\sigma = 0.04$ мас. % по 19 точкам); кристаллохимическая формула минерала – $Zr_{0.978}Hf_{0.01}Si_{1.002}O_4$. Концентрация других примесей ниже их пределов обнаружения; согласно данным TIMS, содержание U в цирконе МТ составляет 6–36 г/т [8]. Полученные

ранее данные по изотопному составу U, Pb и возрасту циркона МТ представлены в [4].

Особенности структуры. Дифрактограмма циркона МТ характеризуется четкими бреговскими максимумами (ширина на половине высоты менее 0.2° для пика 200 при 26.98°); параметры его элементарной ячейки (*a* и *c* – 6.608 ± 0.001 и 5.984 ± 0.001 Å, рис. 2а) ячейки типичны для высококристаллических (слабоповрежденных) разновидностей циркона.

Дифракционные карты линий Кикучи, полученные на электронном микроскопе с приставкой для обратнорассеянных электронов, использованы для определения разброса ориентации элементарной ячейки относительно поверхности кристалла (методика EBSD). Для серии из четырех точек, представляющих как центр кристалла, так и его периферию, установлено, что отличие углов Эйлера не превышает $3\text{--}4^\circ$. Подобные малые различия кристаллографической ориентировки в разных точках поверхности указывают на монокристалличность исследованных фрагментов образца. При этом для одной из точек на периферии кристалла углы Эйлера различаются на $8\text{--}12^\circ$, что может быть связано с наличием разориентированных блоков.

Рентгеновский эмиссионный спектр SiK_β циркона МТ типичен для минерала – на нем выделяются полосы SiK_β и $SiK_{\beta 1}$ (рис. 3), энергии которых близки к полученным в работе [1]; их форма несколько асимметрична. Для ее количественной оценки исполь-

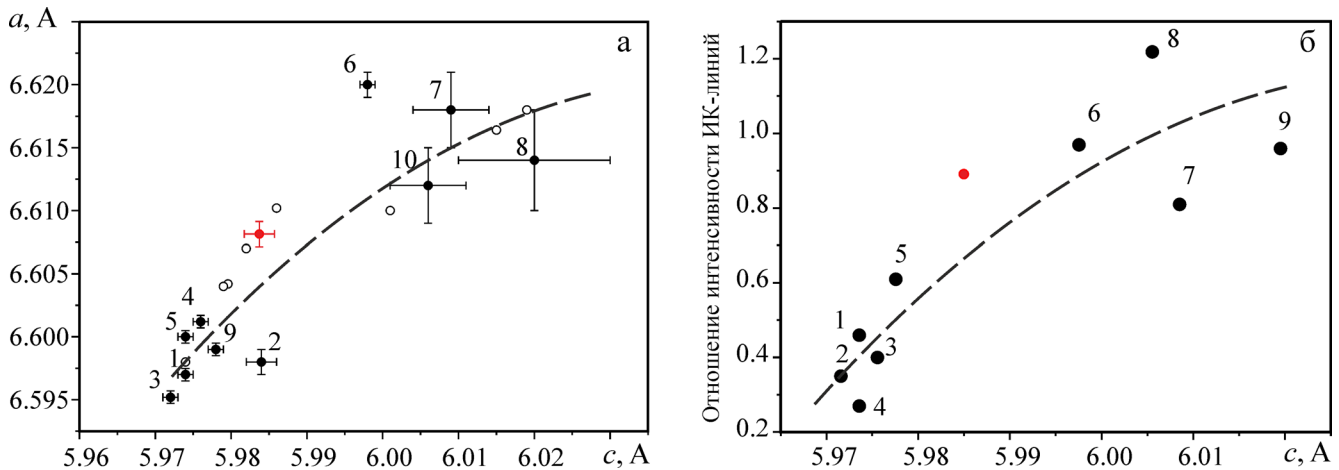


Рис. 2. Параметры решетки (а) и соотношение интенсивности линий 1100 и 900 см^{-1} на ИК-спектрах (б) для цирконов разной степени радиационного повреждения [3].

Циркон МТ – красная точка.

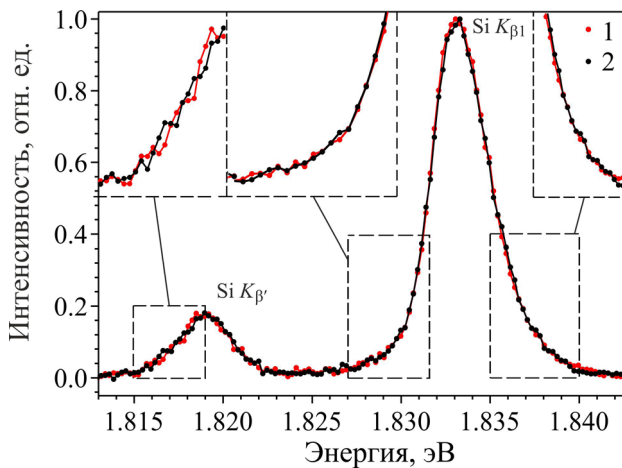


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные SiK β -спектры цирконов.

1 – МТ, 2 – из кимберлитов (проба М1).

Таблица 1. Параметры формы полосы SiK β 1 в цирконах

№	Циркон	ν_0 , эВ	s , эВ	γ_1	γ_2
1	МТ	1833.45	2.29	-0.19	1.99
4	М1 2	1833.46	2.26	-0.15	1.74

зованы значения четырех параметров: центра тяжести ν_0 и ширины полосы $s = \mu_2^{1/2}$, коэффициентов ее асимметрии $\gamma_1 = \mu_3/s^3$ и эксцесса (отклонения относительно линии гауссовой формы) $\gamma_2 = \mu_4/s_{4-3}$ (здесь ν_0 и μ_n – начальный и центральные моменты полосы порядка n соответственно). Эти данные, следуя [1], – основа для оценки особенностей химической связи Si–O в минерале. Установлено, что степень изменения структурного совершенства кремнекислородной подрешетки циркона МТ, обусловленного радиационным повреждением его структуры (образованием

высокой плотности вакансионных радиационных дефектов с изменением координационного числа Si и/или способа сочленения SiO $_4$ -тетраэдров при радиационной полимеризации), минимальна и близка к таковой для цирконов из кимберлитов (табл. 1).

Спектр рамановского рассеяния циркона МТ (рис. 4) характерен для кристаллических разновидностей: присутствуют интенсивные линии собственных деформационных симметричных (ν_2) и валентных симметричных (ν_1), а также асимметричных (ν_3) колебаний тетраэдров SiO $_4$ с максимумами 439, 975 и 1008 см^{-1} соответственно [22]. В низкочастотной части спектра проявляются также линии решеточных мод колебаний – 356, 225, 214 и 202 см^{-1} . Наиболее интенсивная в спектре линия ν_3 ; по данным [17], в цирконе МТ эта линия ($1008.51 \pm 0.06 \text{ см}^{-1}$) имеет полуширину $0.75 \pm 0.03 \text{ см}^{-1}$. Согласно [23], ее ширина и положение в спектре чувствительны к степени радиационного разупорядочения структуры циркона; для образцов, сохранивших накопленные структурные повреждения и не испытывавших существенных термических воздействий в процессе геологической истории, установлена линейная связь между шириной полосы ν_3 и дозой автооблучения (в области $0-1.5 \cdot 10^{18} \alpha\text{-расп/г}$) [21]. Для образцов, отклоняющихся от указанного соотношения, предполагалось частичное залечивание повреждений при термальных воздействиях. Полуширине 0.75 см^{-1} линии 1008.5 см^{-1} в кристалле МТ, по данным [17], соответствует доза облучения менее $0.1 \cdot 10^{18} \alpha\text{-расп/г}$, а степень радиационного повреждения не более чем 0.005 смещ/ат. По нашим данным (см. рис. 4), истинная полуширина линии ν_3 (1008 см^{-1}) в цирконе МТ составляет 2.5 см^{-1} (измеренное значение 4.0 см^{-1} при спектральном разрешении 2.2 см^{-1}), что существенно выше, чем по данным [17]. Это, вероятно, связано с неоднородностью кристалла МТ, в нашем случае рамановский спектр получен для темно-

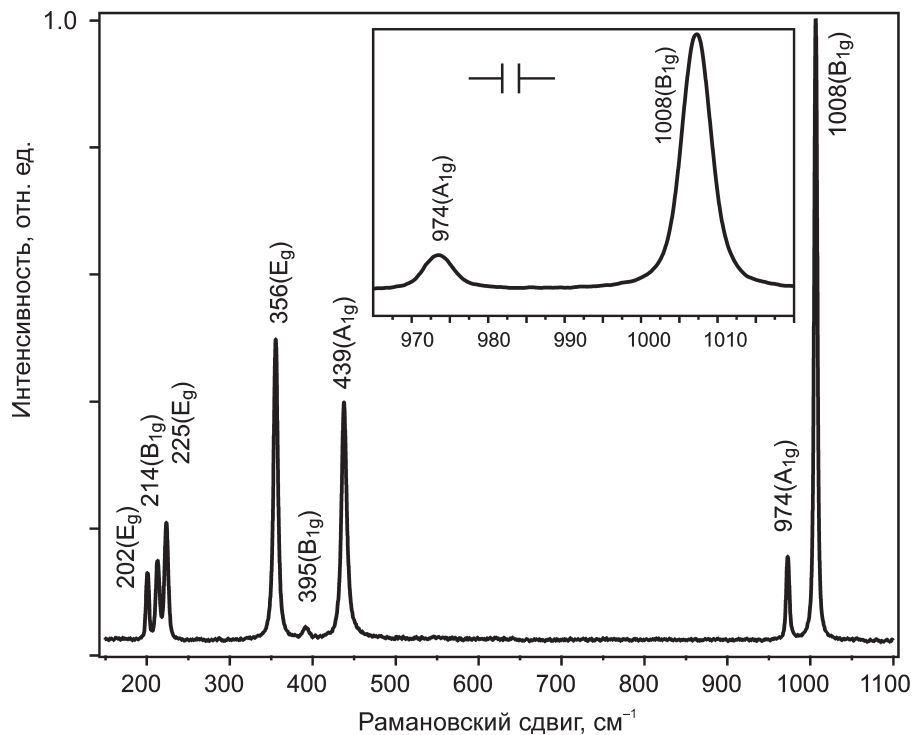


Рис. 4. Рамановский спектр циркона МТ (на врезке – линия 1008(B_{1g})).

Спектральное разрешение – 2.2 см⁻¹.

коричневого фрагмента кристалла. Данной ширине линии отвечает наиболее вероятная доза облучения $0.13 \cdot 10^{18}$ α-расп/г, а плотность радиационных повреждений достигает 0.007 смещ/ат. Заметим, что расчет, основанный на данных [8] по содержанию U и возрасту циркона, дает для данной пробы среднее значение радиационной дозы $0.07 \cdot 10^{18}$ α-расп/г, что с учетом определенных ранее [3] значений пороговых энергий смещения атомов циркона позволяет оценить среднюю степень радиационного повреждения минерала как 0.004 смещ/ат. Разброс значений содержания U в кристалле составляет 6–36 г/т, тогда вариации дозы облучения – 0.02 – $0.13 \cdot 10^{18}$ α-расп/г, а плотности радиационных повреждений – 0.001–0.007 смещ/ат. Полученные величины удовлетворительно согласуются с оценками из данных рамановской спектроскопии.

ИК-спектр циркона МТ типичен для минерала со средней степенью радиационного повреждения структуры: достаточно высокая относительная интенсивность полосы 1100 см⁻¹ на спектре указывает на наличие связей Si–O–Si в структуре, характерных для радиационно поврежденных областей. Параметр, равный соотношению интенсивностей линий 1100 и 900 см⁻¹, составляет в цирконе МТ порядка 0.92, что значимо выше, чем в низкопримесных высококристаллических цирконах (см. рис. 2б).

Точечные дефекты структуры. Ряд обзоров [22] и большое число оригинальных работ (см. например, [26]) посвящены исследованиям дефектности струк-

туры циркона с использованием люминесцентной и ЭПР-спектроскопии. Данные методы позволяют зарегистрировать регулярные атомные дефекты структуры минерала, связанные с радиационно наведенными вакансиями и междоузельными атомами, а также ростовыми изоморфными замещениями.

Центры люминесценции. Под действием электронного пучка у циркона МТ наблюдается достаточно яркая катодолюминесценция (CL). На CL-изображениях фиксируется полосчатая зональность в центральной и краевых зонах образца, представленная чередующимися темными и светлыми полосами размерностью от единиц до сотен мкм (см. рис. 1а). Эта зональность отражается и на изображениях кристалла в отраженных электронах (см. рис. 1б).

На типичной JPD-гистограмме¹, полученной для фрагмента кристалла циркона МТ (см. рис. 1г), яв-

¹ JPD-методика картирования зерен цирконов основана на совместном анализе их BSE- и CL-изображений. По смещенным изображениям последних строились двумерные гистограммы совместного распределения их вероятностей; при этом интенсивность на JPD-гистограмме пропорциональна числу точек на зерне, обладающих данной парой значений BSE- и CL-интенсивностей. Фрагмент циркона с некоторым значением BSE- и CL-интенсивностей образует точку (группу точек) на JPD-гистограмме; последние моделировались двумерными гауссианами; по принадлежности пар BSE- и CL-интенсивностей к этим гауссианам строились JPD-карты их распределения в зернах, разрешение методики составляло 0.5–5 мкм.

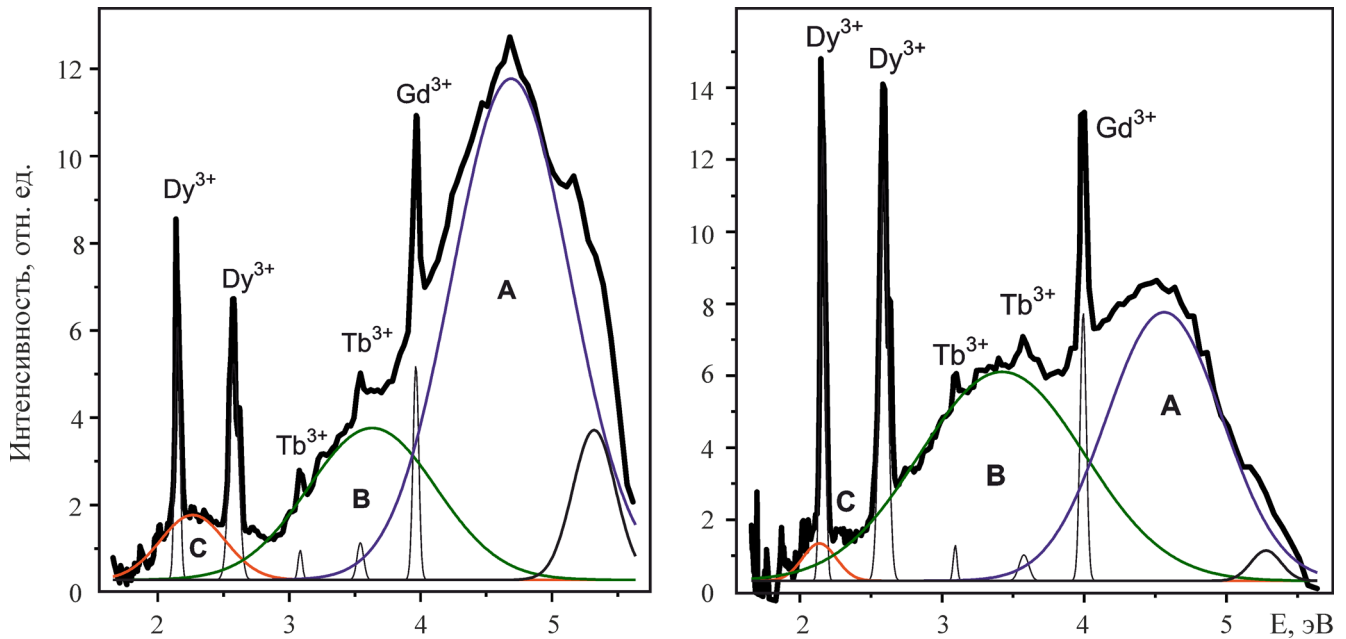


Рис. 5. Спектры рентгенолюминесценции темно-коричневой (а) и бесцветной (б) зон циркона МТ и их разложение на гауссовы компоненты, соответствующие ЦЛ А, В, С, и линии излучения Dy^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} .

Данные после корректировки на спектральную чувствительность прибора.

но выделяется тренд, определенный в работе [1] как нормальный – с обратно пропорциональным соотношением интенсивностей BSE и CL. **На тренде выделяется несколько (*a–e*) зон с разным соотношением BSE- и CL-яркостей:** для фрагментов кристалла из зоны *a* характерна высокая CL-яркость и пониженная BSE-интенсивность, напротив, для зоны *e* типична самая высокая BSE-интенсивность при практически нулевой CL-яркости. **Наблюдаемая обратная зависимость между BSE и CL, по-видимому, отражает изменение степени кристалличности минерала – ее увеличение в ряду *e→a*.** Увеличение CL-интенсивности в этом ряду обусловлено известным эффектом роста эффективности излучательных переходов при упорядочении среды, в частности, вследствие уменьшения вероятности безызлучательных переходов. Снижение яркости BSE-изображения зон в этом ряду может быть связано с уменьшением эффективности обратного рассеяния электронов из-за увеличения средней глубины проникновения первичных электронов и роста электронного каналирования в областях с более совершенной кристаллической структурой [20]; фактор изменения среднего атомного номера соединения следует считать второстепенным вследствие малых вариаций катионного состава циркона МТ в указанных зонах. Наблюдаемая неоднородность связана с ростовой химической зональностью и вариациями структурного состояния минерала.

Спектр люминесценции циркона МТ изучен нами при его возбуждении рентгеновским излуче-

нием. На рис. 5 представлены усредненные по зонам спектры бесцветного и двух темно-коричневых фрагментов кристалла; выделяется ряд широкополосных центров люминесценции (ЦЛ), которые можно объединить в три основные группы: “ультрафиолетовые” ЦЛ A_2 и A_1 ($E_{\max} = 4.3–4.5$ и $4.7–5.0$ эВ), “сине-зеленые” ЦЛ В₁ и В ($2.6–2.7$ и $3.3–3.5$) и “желтый” ЦЛ С ($2.1–2.3$) (здесь и далее обозначения ЦЛ согласно [6]). В спектрах проявляются также узкие линии свечения в области 312, 480, 580 нм и др., обусловленные *f–f*-переходами примесных ионов Gd^{3+} , Dy^{3+} и Tb^{3+} .

На спектрах циркона МТ доминируют ЦЛ А, полосы В и С имеют подчиненное значение; при этом окрашенные и бесцветные части кристалла характеризуются несколько разным соотношением яркостей ЦЛ: в бесцветных участках ниже интенсивность широких полос по отношению к узким линиям РЗЭ и меньше вклад ЦЛ А; отношение пиковых интенсивностей ЦЛ А/В изменялось от 2.3–3.3 в окрашенных частях до 1.3 в бесцветной, а отношение В/С – от 2.3–3.5 до 5.6 соответственно. По этим значениям циркон МТ качественно соответствует высоккристаллическим низкопримесным цирконам кимберлитов, характеристики которых приведены в работе [7].

Можно утверждать, что центры А и В типичны для низкопримесной высоккристаллической цирконовой матрицы, а появление в спектрах интенсивного свечения ЦЛ С указывает на авторадиационное повреждение минерала с образованием дефектов вакансионного типа, метамиктизацию структу-

ры [7]. Это позволяет предположить, что коричневая окраска отдельных зон циркона МТ, характеризующихся несколько иным спектром свечения, свидетельствует о большей степени автрадиационного повреждения структуры.

Интерпретация природы широкополосных ЦЛ А–С в цирконе неоднозначна. Современная степень их изученности позволяет относить ЦЛ А к собственным дефектам – нерегулярным дефектным циркон-кислородным додекаэдрам. Голубая люминесценция циркона с максимумом 3.4 эВ (повидимому, центры В) [13] была отнесена, как и в других силикатах, к свечению электронного центра на SiO_4 -тетраэдре (“ Si^{3+} -центр”) [28, 14], возможно стабилизированного примесями [11, 9]. Последнее предположение согласуется с гипотезой [16, 18] о том, что в термолюминесценцию с максимумом 3.2 эВ вовлечены как центры на SiO_4 -тетраэдрах, так и РЗЭ. На основании сопоставления данных радиоспектроскопии с концентрационными зависимостями интенсивности рентгенолюминесценции для синтетических кристаллов циркона, допированных Ti, в [6] было предположено, что ЦЛ В возникает при изоморфизме $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$. Желтая люминесценция (ЦЛ С) в большинстве работ связывалась с радиационными повреждениями структуры [2, 6, 11, 24, 14]. В первой из цитированных работ приводятся аргументы в пользу связи центра с моно- и дивакансиями кислорода; в [10] предложена модель центров люминесценции С в виде электронных центров на SiO_4 -тетраэдрах, стабилизированных вакансиями Zr. Данные центры относятся к радиационным, их концентрация прямо зависит от содержания в цирконе U и Th.

Парамагнитные дефекты. В природных цирконах широко распространены разнообразные парамагнитные центры (ПЦ) примесной и собственной природы.

Примесный ПЦ Gd^{3+} – наиболее типичный для циркона примесный ион, замещающий в решетке Zr^{4+} с локальной компенсацией недостаточного заряда. Ион образует аксиально-симметричный (D_{2d}) ПЦ, детально изученный методом ЭПР; параметры его спектра можно рассматривать как некий зонд состояния структуры минерала, позволяющий оценить вариации кристаллических полей в структурных положениях иона. Кроме того, известная угловая зависимость спектра ЭПР Gd^{3+} позволяет производить точную пространственную ориентировку осей монокристалла, что и было использовано при изучении ПЦ в цирконе МТ. Экспериментальный спектр иона Gd^{3+} ($S = 7/2$) в цирконе МТ^{2*} (рис. 6) имеет клас-

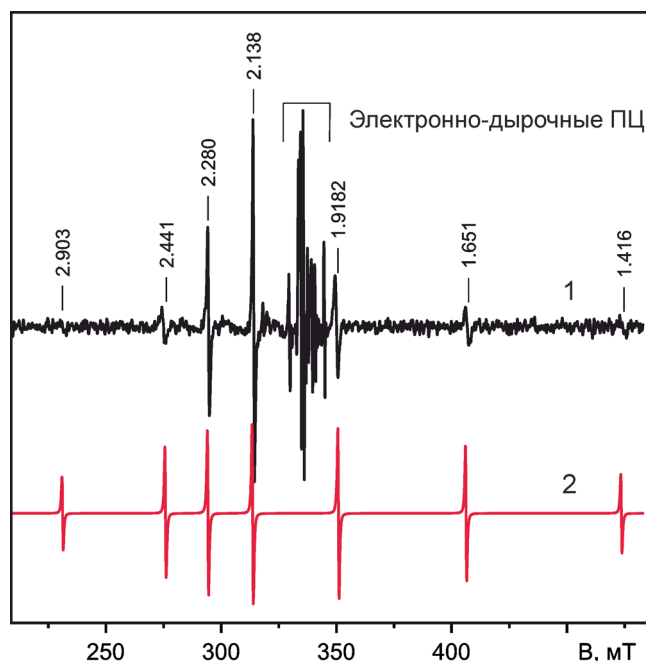


Рис. 6. Экспериментальный спектр ЭПР циркона МТ (1) и расчетный модельный спектр иона Gd^{3+} (2) при ориентации кристалла $B||[110]$.

Здесь и далее числа у линий Gd^{3+} и других ПЦ – значения g-фактора; частота 9397.52 МГц.

сический вид (см., например, [12]); он удовлетворительно согласуется с модельным спектром, полученным при следующих параметрах спингамильтониана для четных изотопов Gd:

$H = \hat{a} \cdot B \cdot g \cdot S + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6$, где $S = 7/2$, $g_{||} = 1.9917(5)$, $g_{\perp} = 1.9912(10)$ и параметры тонкой структуры (ТС) $B_2^0 = -352.4$, $B_4^0 = -0.380$, $B_4^4 = -3.21$, $B_6^0 = -0.0014$, $B_6^4 = +0.0022$ МГц (моделирование спектра проведено в программном пакете EasySpin).

В ориентации $B||[001]$ ширина центральной линии ТС (переход $-1/2 \leftrightarrow +1/2$) спектра составляет 0.057 мТ; остальные линии ТС существенно уширены: до 0.35 ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), 0.7 ($\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и 1.0 мТ ($\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) (табл. 2). Для центрального перехода ТС фиксируется два квартета сверхтонкой структуры (СТС) от нечетных изотопов ^{155}Gd и ^{157}Gd ($J = 3/2$, распространенность 14.8 и 15.7%) с константами 0.347 и 0.453 мТ соответственно. На остальных переходах ТС квартеты СТС проявлены в виде перегибов на крыльях линий от четных изотопов Gd. Соотношение пиковых интенсивностей линий в экспериментальном спектре значительно отличается от модельных значений; при этом нормированные интегральные интенсивности компонента

² Серия спектров при различных ориентациях, в том числе кристаллографических, получена для темно-коричневого фрагмента кристалла массой 198 мг, а также для двух его частей массой 120 и 78 мг; их спектры идентич-

ны (части кристалла характеризуются одним и тем же набором парамагнитных центров), т.е. изученный фрагмент кристалла однородный.

Таблица 2. Значения интенсивности и ширины компонентов ТС в спектре Gd^{3+} в цирконе МТ для трех разных ориентаций кристалла

Компонента перехода	Переход $M_S \leftrightarrow M_S+1$	Интенсивность $S(S+1)-M(M-1)^*$	Экспериментальные значения			
			Интенсивность, отн. ед.	V_{pp} , мТ	ΔV_{pp} , мТ	$16^*A_N/A_4^{**}$
			В [001]			
1	$-7/2 \leftrightarrow -5/2$	7	0.02	93.3	1.0	7.2
2	$-5/2 \leftrightarrow -3/2$	12	0.09	192.5	0.7	12.1
3	$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	15	0.3	271.9	0.33	15.0
4	$-1/2 \leftrightarrow +1/2$	16	16	336.6	0.057	16.0
5	$+3/2 \leftrightarrow +1/2$	15	0.3	402.4	0.35	15.1
6	$+5/2 \leftrightarrow +3/2$	12	0.09	481.9	0.7	13.4
7	$+7/2 \leftrightarrow +3/2$	7	0.02	582.8	0.9	6.3
			В [100]			
6	$+5/2 \leftrightarrow +3/2$	12	0.6	248.4	2.1	10
7	$+7/2 \leftrightarrow +3/2$	7	0.2	259	3	7
5	$+3/2 \leftrightarrow +1/2$	15	4.8	279.8	0.7	9
4	$-1/2 \leftrightarrow +1/2$	16	16	325.25	0.53	16
3	$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	15	2.4	372.8	1.3	15
2	$-5/2 \leftrightarrow -3/2$	12	0.8	415.76	2.1	14
1	$-7/2 \leftrightarrow -5/2$	7	0.4	437	2.6	11
			В [110]			
7	$+7/2 \leftrightarrow +3/2$	7	–	231	–	–
6	$+5/2 \leftrightarrow +3/2$	12	1.5	275.03	1.27	7
5	$+3/2 \leftrightarrow +1/2$	15	8.3	294.5	0.75	13
4	$-1/2 \leftrightarrow +1/2$	16	16	314.1	0.6	16
3	$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	15	4.5	350.0	1.12	16
2	$-5/2 \leftrightarrow -3/2$	12	1.6	406.8	1.72	13
1	$-7/2 \leftrightarrow -5/2$	7	–	474.33	–	–

Примечание. V_{pp} – значения резонансных полей для частоты 9393.74 (при В|[001]), 9392.55 (В|[100]) и 9397.5 МГц (В|[110]); * $S = 7/2$, $M = \max(M_S, M_S+1)$; ** A_N/A_4 – нормированные значения $g \cdot \Delta V_{pp}$ линии перехода ТС на эту величину для центральной линии ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$).

ТС в пределах погрешности определения совпадают с расчетными значениями (см. табл. 2). Согласование интенсивности и ширины линий ТС в экспериментальном и расчетном спектрах при В|[001] достигается при внесении 5% распределения параметра кристаллического поля ($\Delta V_2^0/V_2^0 = 0.05$). Однако в ориентациях монокристалла В \perp [001] соотношение интегральных интенсивностей компонент ТС воспроизвести в расчетных спектрах введением распределения V_2^0 не удалось (см. табл. 2), возможно, вследствие сильного влияния на положение линий в данных ориентациях микроблочной разориентировки кристаллических осей. Таким образом, особенности спектра ЭПР иона Gd^{3+} в цирконе МТ указывают на небольшие статистические вариации локального окружения иона, что обусловлено случайным распределением других точечных дефектов в решетке минерала, а также на наличие микроблочности кристалла.

ПЦ собственной природы (радиационные электронно-дырочные центры). Концентрация и тип собственных ПЦ SiO_n^m , возникающих при захвате электронов (дырок) кремнекислородными дефектами, зависят от примесного состава, степени радиационной деструкции (метамикности), дозы облучения и термической истории цирконов. На спек-

тре ЭПР (рис. 7), полученном при ориентации кристалла В|[001] при разных мощностях СВЧ, выделяется большое число линий, некоторые из них расщепляются на 2–4 магнитно-неэквивалентных компонента при отклонении кристалла от выделенной ориентации. При максимальной СВЧ мощности доминирует одиночная линия с $g_c = 2.0090$; при понижении мощности ее относительная интенсивность уменьшается, но при этом увеличивается интенсивность линии 1.9926 от Gd^{3+} , достигая максимума при -15 dB. При дальнейшем понижении мощности доминирует группа узких линий в области $g = 1.9998-2.0010$.

Линия с $g_c = 2.0090$ при небольшом отклонении от кристаллографической ориентации В|[001] расщепляется на три равноинтенсивные линии. В крайнее положение линии попадают при В|[110] и расщепляются на две разноинтенсивных компоненты с $g_c = 2.0372, 2.0348$. Значение g -факторов и ориентировка осей позволяют соотнести данные линии с дырочными центрами SiO_3^-/V_{Zr} и $SiO_3^-(H^+V_{Zr})$ [6]. Группа линий при В|[001] в области $g_c = 2.006$ представлена “искаженным” триплетом, что хорошо фиксируется при низкой мощности СВЧ. Расщепление и значение g_c боковых линий указывает на возможную структуру центра

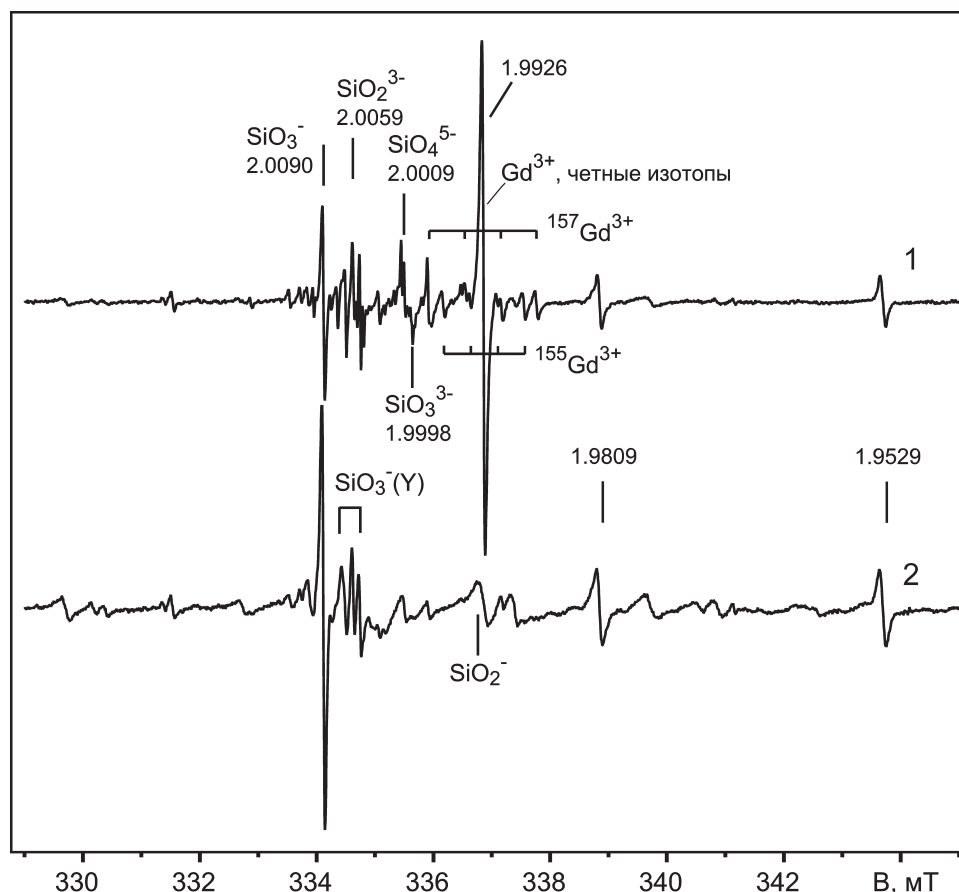


Рис. 7. Спектры ЭПР электронно-дырочных центров в монокристалле циркона МТ, полученные при разной мощности СВЧ.

1 – при -15 дБ, 2 – при 0 дБ или 70 мВт. Ориентация кристалла $B \parallel [001]$; частота 9394.32 МГц.

$\text{SiO}_3^-/\text{Y}^{3+}$. Центральная линия (2.0059) соответствует SiO_2^{3-} -радикалам, описанным в [6].

В области $g = 2.000$ при $B \parallel [001]$ в спектре фиксируется группа узких, “эффективно насыщающихся” линий. При этом высокополевая часть линий вблизи $g_c = 1.9998$ насыщается более эффективно, чем линии вблизи $g_c = 2.0009$ (см. рис. 7). По-видимому, их можно соотносить с двумя типами электронных ПЦ – SiO_3^{3-} и SiO_4^{5-} . В области $g < 2.00$ присутствуют и другие ПЦ (возможно, SiO_2^-), а также ряд неидентифицированных электронных ПЦ. В частности, с ними ассоциированы интенсивные линии с $g_c = 1.9809$ и 1.9529 ; последняя в своих крайних ориентационных положениях имеет $g = 1.9453$ и 1.9974 . Не исключено, что эти линии обусловлены разновидностями Ti^{3+} -центров.

В поликристаллических спектрах вследствие высокой анизотропии сигналы дырочных ПЦ “подавлены”, доминируют, особенно при низкой мощности СВЧ, линии от электронных ПЦ SiO_4^{5-} , SiO_3^{3-} с малой анизотропией g -факторов (рис. 8). Узкий сигнал электронных ПЦ имеет псевдоаксиальный вид со значениями $g_{\parallel} = 2.0017$, $g_{\perp} = 2.0007$. Поликри-

сталлическая линия неоднородно уширена, на g_{\parallel} -компоненте заметен перегиб при 2.0021 . Из сравнения поли- и монокристаллических спектров можно предположить, что псевдоаксиальность компоненты порождается суммарным вкладом нескольких ПЦ типа SiO_4^{5-} и SiO_3^{3-} . При высокой мощности СВЧ-излучения в поликристаллических спектрах проявлены компоненты $\text{SiO}_3^-/(V_{Zr})$ ($g = 2.037$), $\text{SiO}_3^-/(Y^{3+})$ и SiO_2^{3-} ($g = 2.017, 2.011, 2.0096$). В их высокополевой области присутствуют также относительно узкие линии с $g = 1.994, 1.9923, 1.9791, 1.9479, 1.9451$ и довольно широкий сигнал с $g = 1.9675$, которые могут быть соотнесены с неидентифицированными линиями электронных центров с $g_c = 1.9529, 1.9809$.

ПЦ собственной природы после облучения электронами. Облучение циркона МТ вызывает увеличение концентрации всех ион-радикалов; при этом огибающая сигнала изменяется в основном за счет роста интенсивности линии с $g = 2.0007$. Фиксируется также некоторое сужение линии; можно предполагать, что это связано с обменными эффектами вследствие высокой плотности наведенных электронным облучением ПЦ.

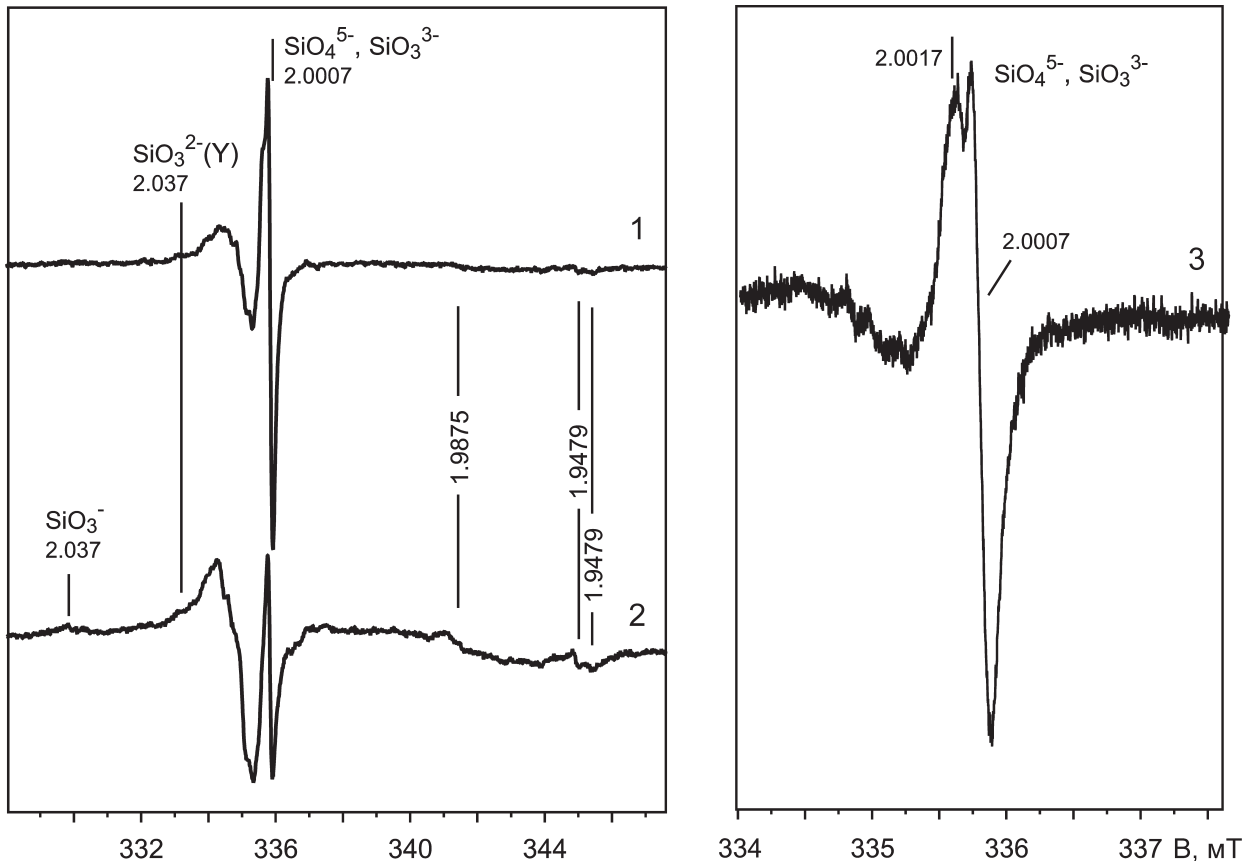


Рис. 8. Спектры ЭПР порошка циркона МТ, полученные при разной мощности СВЧ.

1–2 – обзорные спектры при –15 и 0 дБ (70 мВт); 3 – детальная форма линии 2.0007 при –25 дБ. Частота 9403.70 (1, 2) и 9402.41 МГц (3).

Таким образом, при монокристаллической съемке спектров ЭПР циркона МТ в основном фиксируются дырочные ПЦ, соответствующие начальной стадии разрушения SiO_4 -тетраэров под действием авторадиации; электронные ПЦ SiO_4^{5-} , SiO_3^{3-} , SiO_2^2 имеют более низкую концентрацию. Ранее [3] было показано, что спектры ЭПР с параметрами, подобными таковым в цирконе МТ, типичны для проб с низкой степенью авторадиационного повреждения; они позволяют выполнить оценку степени радиационного повреждения циркона МТ как 0.01 смещ/ат.

ВЫВОДЫ

Выполнены исследования природного циркона МТ по данным микрозонда, рамановской, ИК-, люминесцентной и радиоспектроскопии; исследованы его химический состав, дефектность структуры и однородность. Установлено, что циркон МТ – низкопримесная разность, имеющая состав $(\text{Zr}_{0.978}\text{Hf}_{0.01}\text{Si}_{1.002}\text{O}_4)$, близкий к стехиометричному; выявлены следовые содержания РЗЭ (Gd, Dy, Tb); фиксируется тонкая субмиллиметровая ростовая зональность, связанная с неравномерным захватом

примесей пирамидами роста граней. Показана высокая степень кристалличности циркона МТ (низкий уровень его радиационного повреждения): средняя доза автооблучения, по данным рамановской спектроскопии, порядка $0.07 \cdot 10^{18}$ α-расп/г, а его дефектность в среднем по кристаллу около 0.004 смещ/ат. (верхние значения дозы – до $0.13 \cdot 10^{18}$ α-расп/г, дефектность – до 0.007 смещ/ат.); по данным люминесценции и ЭПР, в кристалле фиксируются точечные кремнекислородные дефекты, характерные для начальной стадии (до 0.01 смещ/ат.) авторадиационного повреждения структуры. Циркон МТ можно рассматривать как перспективный образец сравнения для **U–Pb LA–ICP–MS-датирования зерен циркона** высокой степени кристалличности.

Авторы искренне признательны А.В. Поротникову, О.Л. Галаховой, С.В. Лепеха, Г.А. Яковлеву (УрФУ) за содействие в выполнении настоящей работы.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН 23 (проект № 12-П-5-1020), проекта УрО РАН № 12-М-235–2063, грантов РФФИ № 11-05-00035, 14-05-00172, 14-05-31405, а также гран-

тов УрО РАН № 11-5-НП-600, 13-5-НП-686, 14-5-НП-329 в Центре коллективного пользования УрО РАН "Геоаналитик" и "Геонаука".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Докл. РАН, 2014. Т. 457, № 3. С. 332–336.
2. Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А., Крохалев В.Ю., Коржинская В.С. Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. матер. 1986. Т. 22. С. 281–286.
3. Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования / Под ред. Н.П. Юшкина. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2011. 336 с.
4. Зайцева М.В., Щапова Ю.В., Пупышев А.А., Вотяков С.Л. U-Pb-датирование цирконов на мультиколлекторном масс-спектрометре NEPTUNE PLUS с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией проб // Ежегодник-2013. Тр. ИГТ УрО РАН. Вып. 161. 2014. С. 370–383.
5. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Вотяков С.Л., Краснобаев А.А. К методике изучения химической гетерогенности циркона и состояния его кислородной подрешетки с использованием электронно-зондового микроанализатора // Ежегодник-2012. Тр. ИГТ УрО РАН. Вып. 160. 2013. С. 326–333.
6. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов: свойства, геологические приложения. М.: Наука, 1988. 150 с.
7. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Левин В.Я., Анфилогов В.Н. Цирконы алмазоносных комплексов Урала и проблема их коренных источников // Литосфера. 2003. № 3. С. 25–40.
8. Black L.P., Gulson B.L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // BMR J. Aust. Geol. Geophys. 1978. V. 3. P. 227–232.
9. Claridge R. F. C., Lees N. S., Tennant W. C., Walsby C. J. Oxygenic-hole centres in x-irradiated zircon: 10 K EPR studies // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. Iss. 7. P. 1431.
10. Claridge R. F. C., Tennant W. C., Walsby C. J., Schweizer S., Spaeth J. M. An EPR/ENDOR investigation of a [ZrPO₄] 0 centre in x-irradiated zircon: the Zr (α) centre // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. Iss. 7. P. 1421.
11. Gafit M. Application of thermal treatment of zircon for the interpretation of luminescence centers // J. Thermal Anal., 1992. V. 38. P. 2281–2290.
12. Hutton D.R., Troup G.J. Paramagnetic resonance of Gd³⁺ in zircon // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 405–406.
13. Iacconi P., Deville A., Gaillard B. Trapping and emission centers in X-irradiated zircon (II. Contribution of the SiO₄⁺ groups) // Phys. Stat. Solidi (a). 1980. V. 59. P. 639–646.
14. Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany // Cathodoluminescence in Geosciences. Berlin-Heidelberg: Springer, 2000. P. 415–455.
15. Kempe U., Thomas S.-M., Geipel G., Thpmas R., Plotze M., Bottcher R., Grambole G., Hoentsch J., Trinkl M. Optical absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of crystalline to methamict zircon: Evidence for formation of uranyl, manganese, and other optically active centers // Am. Miner. 2010. V. 95. P. 335–347.
16. Kirsh Y., Townsend P.D. Electron and hole centers produced in zircon by X-irradiation at room temperature // J. Phys. C: Solid State Phys., 1987. V. 20. P. 967–980.
17. Kooijman E., Berndt J., Mezger K. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights // Eur. J. Miner. 2012. V. 24. Iss. 1. P. 5–21.
18. Laruhin M.A., Van Es H.J., Bulka G.R., Turkin A.A., Vainshtein D.I., Den Yartog H.W. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon (ZrSiO₄) // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3813–3831.
19. Nasdala L., Hanchar J.M., Kronz A., Whitehouse M.J. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon // Chem. Geol. 2005. V. 220. P. 83–103.
20. Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy A. K. The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon // Geoch. Cosmoch. Acta. 2009. V. 73. P. 1637–1650.
21. Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T., Kober B. Metamictisation of natural zircon accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 141. P. 125–144.
22. Nasdala L., Zhang M., Panczer G., Gafit M., Plotze A.M. Spectroscopic methods applied to zircon // Rev. Mineral. and Geochem. Zircon. 2003. V. 53, № 1. P. 427–467.
23. Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C. Radiation damage in zircon // Am. Miner. 2003. V. 88. P. 770–781.
24. Remond G., Cesbron F., Chapoullite R., Ohnenstetter D., Roques-Carmes C., Schvoerer M. Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation // Scanning Microsc. Int. 1992. V. 6. P. 23–68.
25. Sláma J., Košler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. Plešovice zircon – A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis // Chem. Geol. 2008. V. 249. P. 1–35.
26. Tennant W.C., Claridge R.F.C., Walsby C.J. Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate), ZrSiO₄: electron paramagnetic resonance studies // Phys. Chem. Minerals. 2004. V. 31. P. 203–223.
27. Woodhead J.D., Hergt J.M. A preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for in situ Hf isotope determination // Geostan. Res. Geoanal. 2005. V. 29, № 2. P. 183–195.
28. Yang B., Luff B.J., Townsend P.D. Cathodoluminescence of natural zircons // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 5617–5624.
29. Zircon. Reviews in mineralogy and geochemistry / Eds J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. Washington: Am. Miner. Soc. 2003. V. 53.