

На правах рукописи



**ЗАМЯТИН Дмитрий Александрович**

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЦИРКОНА  
В РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ ЕГО МИКРОЗОНДОВОГО  
ХИМИЧЕСКОГО U-Th-Pb-ДАТИРОВАНИЯ**

25.00.05 – «минералогия, кристаллография»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и геохимии имени А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН).

**Научный руководитель:**

**Вотяков Сергей Леонидович**, доктор геолого-минералогических наук, академик РАН, главный научный сотрудник ФГБУН Института геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

**Официальные оппоненты:**

**Корсаков Андрей Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

**Коровкин Михаил Владимирович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт геологии и нефтегазовых технологий (г. Казань).

Защита состоится «05» октября 2017 г. в 10.00 на заседании объединённого диссертационного совета Д 999.081.03, созданного на базе ФГБУН Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, ФГБУН Института геологии Уфимского научного центра РАН, ФГБУН Института минералогии УрО РАН по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, конференц-зал; факс: 8 (343) 287-90-12; e-mail: dis-sovet@igg.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института геологии и геохимии имени А.Н. Заварицкого УрО РАН (адрес сайта <http://www.igg.uran.ru>, раздел «Диссертационный совет»). Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат геолого-минералогических наук



Крупенин М.Т.

## ВВЕДЕНИЕ.

**Актуальность работы.** В последние годы активно развивается локальная изотопная геохронология, в первую очередь, в масс-спектрометрическом варианте с ионным зондом и лазерной абляцией минералов-геохронометров. Наряду с изотопными датировками растет число публикаций, посвященных микрозондовому химическому (неизотопному) U-Th-Pb-датированию акцессорных минералов монацита, уранинита, ксенотима. При этом корректные химические датировки циркона немногочисленны, что связано с типично невысоким содержанием в нем U (до 0.5 мас.%), и как следствие, с низким, на пределе чувствительности электронно-зондового микроанализатора содержанием радиогенного Pb. Реализованы химические датировки древних разностей с невысоким содержанием U, но отсутствуют датировки молодых высокоурановых (локальное изотопное датирование последних встречается со значительными сложностями). Актуальны методические работы в области химического датирования циркона, в том числе высокоурановых разностей и исследования в них авторадикационной аморфизации (метамиктизации): последняя снижает устойчивость минерала к вторичным воздействиям и требует анализа сохранности его U-Th-Pb-системы.

Доза авторадикационного облучения циркона определяет степень нарушения его структуры, вплоть до полной аморфизации, причем, как известно, на начальной стадии наибольшее количество дефектов возникает в кислородной подрешетке минерала [Nasdala et al., 2001]. Тем не менее, вопрос моделирования кислородно-вакансионных дефектов в матрице циркона и химического разупорядочения высокоуранового циркона остается практически открытым. Компьютерное моделирование точечных дефектов и твердых растворов циркон-коффинит представляет собой теоретическую основу для интерпретации (предсказания) результатов экспериментальных исследований локальной структуры циркона и процесса его метамиктизации. Актуальны работы в данном направлении.

Распределение структурных нарушений, примесей и радиоактивных элементов, гидратации – важные характеристики для определения условий образования минерала, степени и характера его вторичных преобразований, сохранности геохронологической информации. Эти данные имеют большое значение на этапе подготовки образцов циркона для локальных геохронологических исследований как изотопными методами, так и при его химическом микрозондовом датировании. Актуально развитие и совершенствование физико-химических методик с высоким (до единиц и долей мкм) пространственным разрешением, используемых при анализе свойств циркона. Представляется, что апробация подобных методик может быть

успешно реализована на примере исследования циркона и ряда других U-Th-минералов из детально изученных геологических объектов Урала.

**Цель работы** – исследование метамиктного состояния циркона с применением комплекса локальных (с разрешением единицы мкм) методик, химическое датирование зерен и выявление признаков вторичных преобразований на примере проб из ряда геологических объектов Урала.

**Основные задачи работы:**

1. развитие и апробация локальных методик электронно-зондового микроанализа и микроспектроскопии для изучения зерен циркона, в том числе высокоурановых;
2. атомистическое моделирование структуры и свойств радиационно-поврежденного циркона и твердых растворов в системе циркон-коффинит;
3. комплексное исследование циркона и ряда других U-Th-минералов из геологических объектов Урала: анализ радиационного и химического разупорядочения структуры, влияния вторичных процессов на состав, структурное состояние, U-Th-Pb-систему и результаты химического микронзондового датирования минералов.

**Материал и методы исследования.** В основу работы положены исследования образцов циркона и других U-Th-минералов из геологических объектов Урала (циркон Zr-67, уранинит Ur-25 и коффинит Cf-67 Шарташского массива, циркон Ad1 и монацит 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 Адуйского массива, циркон K1098 Талдыкского блока Мугоджар), а также ряд кристаллов циркона из месторождений мира, включая используемые в качестве эталонов: циркон M1 кимберлитовой трубки Мир (Якутия) [Краснобаев и др., 1988], Plesovice Богемского массива (Чехия) [Slama et al., 2008], Ratanakiri (Комбоджия) [Wittwer et al., 2013], MT (Австралия) [Black et al., 1978], 91500 (Канада) [Wiedenbeck et al., 1995]. Образцы любезно предоставлены д.г.-м.н. А.А. Краснобаевым, к.г.-м.н. С.В. Прибавкиным, к.г.-м.н. И.Л. Недосековой, д.г.-м.н. Г.Б. Ферштатером, М.Д. Вишняковой (ИГГ УрО РАН), к.т.н. В.А. Губиным (УрФУ), проф. L. Nasdala (Университет Вены).

Работа выполнена в лаборатории физических и химических методов анализа минерального вещества Института геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) в ЦКП «Геоаналитик» с использованием электронно-зондового микроанализатора CAMECA SX100, конфокального рамановского микроспектрометра Horiba LabRAM HR800 Evolution, электронного микроскопа Jeol-6390LV с приставками Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD NordlysNano, программных комплексов ISOPLOT, JPD, BINAR, GULP, в ИФМ и ИЭф УрО РАН на просвечивающих электронных микроскопах Jeol JEM-200CX, JEM-2100 и TECHNAI-30, а также в Университете Вены (Австрия) на Horiba LabRAM HR800 Evolution.

**Личный вклад автора.** Методические разработки и усовершенствования, регистрация экспериментальных данных на микроанализаторе, рамановском микроспектрометре, сканирующем электронном микроскопе выполнены лично автором; самостоятельно выполнено компьютерное моделирование структур, дефектов в цирконе и твердых растворов циркон-коффинит с использованием программ GULP, BINAR; автор самостоятельно выполнил химическое датирование минералов и подготовил часть образцов для исследований. Обработка и анализ комплекса данных, подготовка публикаций и апробация работ на научных мероприятиях выполнены автором лично.

**Научная новизна:**

1. Предложена и впервые применена для исследования текстуры и структурного состояния циркона методика совместного анализа BSE- и CL-изображений, карт распределения примесных элементов, параметров линий рамановского рассеяния и фотолюминесценции циркона на основе алгоритмов JPD-анализа. С использованием оригинальной обобщенной диаграммы (BSE vs. CL) получены новые данные о факторах, определяющих вариации BSE- и CL-интенсивностей.
2. Разработана методика определения концентраций тяжелых (U, Th, Pb) и легких (O, F) элементов в цирконе на микроанализаторе Cameca SX100, учитывающая деградацию минерала в точке воздействия пучка электронов.
3. Разработана оригинальная методика регистрации и анализа формы рентгеновского эмиссионного спектра  $\text{Si } K_{\beta}$  (Cameca SX100); впервые исследовано влияние структурного состояния циркона на форму линии  $\text{Si } K_{\beta}$ .
4. Впервые проведено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и термодинамических свойств твердых растворов  $(\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x)\text{SiO}_4$ , рассчитаны границы их смесимости; выполнено исследование локальной структуры твердых растворов при различных составах.
5. Получены новые данные моделирования атомной структуры кислородных вакансий в цирконе; предсказана полимеризация кремнекислородных тетраэдров на начальных этапах образования дефектов при радиационном повреждении структуры.
6. С использованием комплекса локальных методик впервые выполнено детальное исследование текстуры, состава, структурного состояния и свойств циркона и других U-Th-минералов из геологических объектов Урала; выполнено их микронзондовое химическое датирование; оценены вклады химического и радиационного факторов в разупорядочение структуры монацита; исследованы вопросы химической и возрастной неоднородности минералов, а также сохранности информации об этапах их образования и вторичного преобразования.

### ***Практическая значимость***

1. Методические разработки внедрены в работу ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» для исследования циркона и в образовательный процесс геологических и физико-химических специальностей в УГГУ и УрФУ.
2. Рекомендуются для внедрения в лаборатории с электронно-зондовым и спектроскопическим оборудованием, работающие в области изотопного и неизотопного (химического) датирования и физики минералов, в том числе использования на этапе подготовки проб для изотопных исследований.
3. Установленные закономерности изменения в U-Th-Pb-системе, возникающие при гидротермальном воздействии на высокоурановый природный циркон, рекомендуются к внедрению для оценки стабильности цирконовой матрицы в природных условиях для иммобилизации радиоактивного U.

### ***Соответствие диссертации паспортам научных специальностей.***

Содержание работы и полученные результаты соответствуют пункту 3 (Физика минералов и современные методы исследования морфологии, внутреннего строения, структурного несовершенства, фазово-химической неоднородности и связанных с ними свойств реальных минералов, изучение их вариаций в зависимости от условий образования и изменения в природных и технологических процессах) паспорта специальности 25.00.05.

***Публикации.*** По теме диссертации опубликовано 43 работы: 13 статей, в том числе 5 в журналах перечня ВАК и индексируемых в WoS, Scopus, РИНЦ, 30 тезисов докладов на научных мероприятиях, среди которых 10 на международных и 20 на всероссийских.

***Объем и структура работы.*** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 188 страницах печатного текста, включая 60 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 287 источников.

***Апробация работы.*** Материалы диссертационной работы докладывались на 30 научных мероприятиях, в том числе, конференциях по методам рентгеноспектрального анализа и электронной микроскопии (Новосибирск, 2011, Черноголовка, 2013, Иркутск, 2014, Констанц, 2017), конференции по рамановской спектроскопии (Новосибирск, 2016), конференциях и семинарах по кристаллохимии и спектроскопии минералов (Мадрид, 2006; Екатеринбург, 2007; Сыктывкар, 2008; Миасс, 2009-2011; С.-Петербург, 2011; Екатеринбург, 2012-2016), школах по химии твердого тела (Екатеринбург, 2015, 2016) и др.

***Благодарности.*** Автор благодарит научного руководителя академика РАН д.г.-м.н. С.Л. Вотякова и научного консультанта к.ф.-м.н. Ю.В. Щапову; автор выражает благодарность за помощь д.х.н. Н.Н. Еремину, д.г.-м.н. А.А. Краснобаеву, д.г.-м.н. Г.Б. Ферштатеру, д.ф.-м.н. В.Г. Пушину, д.х.н. Е.В. Шалаевой, проф. L. Nasdala, к.г.-м.н. И.Л. Недосековой, к.г.-м.н. С.В. Прибавкину, к.ф.-м.н. А.В. Поротникову, к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаеву, к.т.н.

В.А. Губину, Ch. Lenz, М.Д. Вишняковой, С.В. Лаврищеву, Э.Г. Вовкотруб, В.А. Волосатову, В.П. Кавериной и А. Wagner. Автор признателен В.Г. Гмыре, Л.К. Ворониной, М.В. Зайцевой, Н.Г. Солошенко, С.П. Главатских, В.В. Хиллер, С.В. Лепехе, А.В. Михеевой, Е.А. Панкрушиной и другим сотрудникам лаборатории ФХМИ. Особую благодарность за вдохновение и постоянную моральную поддержку автор выражает Д.А. Замятиной.

**Условные обозначения:** BSE – обратно рассеянные электроны; CL, PL – катодо- и фотолюминесценция;  $D_\alpha$  – доза авторадационного  $\alpha$ -облучения; ЭЗМА – электронно-зондовый микроанализ (микроанализатор); JPD-анализ – совместный анализ изображений.

## ПЕРВОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

**Разработанные методики и алгоритм комплексного исследования, включающий измерение содержания тяжелых (U, Th, Pb) и легких (O, F) элементов, определение структурного состояния и текстуры на основе совместного анализа BSE-, CL-изображений и карт распределения элементов, анализ рамановского рассеяния, фотолюминесценции, дифракции отраженных электронов и рентгеновского спектра  $Si K_\beta$ , позволяют количественно охарактеризовать метамиктное состояние циркона и диагностировать вторичные изменения минерала с микронным пространственным разрешением.**

**Определение содержания тяжелых (U, Th, Pb) и легких (O, F) элементов в цирконе** выполнялось по разработанным и усовершенствованным методикам на ЭЗМА Cameca SX100. Оптимизированы параметры колонны, подобраны стандартные образцы, в результате анализа рентгеновских эмиссионных спектров стандартов выбраны аналитические  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -линии 24 элементов, положения их пиков и фонов, выполнен программный учет наложений 10 линий. Исследован вопрос вариации интенсивности линий во время анализа. Оптимизированы условия регистрации карт распределения содержания U, Th, Pb, Ca и O в зернах циркона с использованием линий  $U M_\beta$ ,  $Th M_\alpha$ ,  $Pb M_\alpha$ ,  $Ca K_\alpha$  и  $O K_\alpha$ .

**Метрологические характеристики.** В исследованных пробах циркона диапазон содержаний U, Th, Pb, F, O составил 0.01-11.45, 0.01-3.42, 0.01-0.70, 0.03-4.87 и 31.1-36.8 мас.%, соответственно. Относительное стандартное отклонение определения элементов принимает значения от 2.3, 1.3, 2.8, 2.5, 1.1%, соответственно; пределы обнаружения U, Th, Pb, F – от 135, 112, 82, 250 ppm, соответственно. Метрологические характеристики близки к представленным в литературе данным по ЭЗМА циркона (например, [Kusiak et al., 2010]).

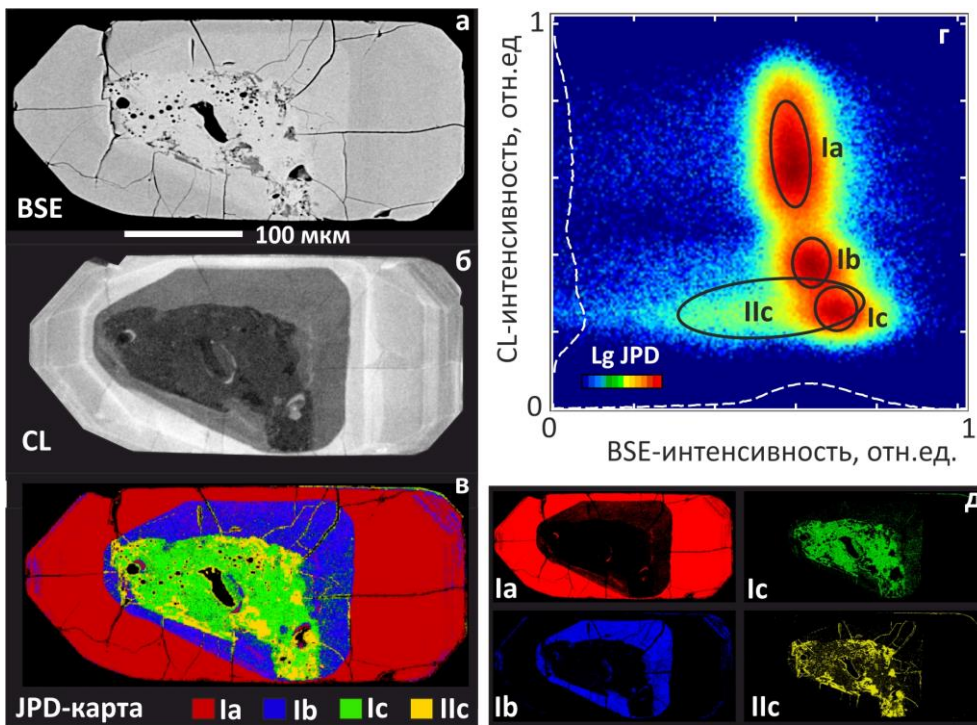
Следуя [Nash, 1992; Nasdala et al., 2009] проведены оценки содержания воды в цирконе по разнице между измеренным  $O_{изм}$  и рассчитанным из условия стехиометрии кислородом  $O_{ст}$  в предположении, что весь избыточный  $O_{изб}$  находится в виде  $H_2O$ ; в исследованных пробах содержание  $H_2O$  достигает 8 мас. % (рис. 11 в). Впервые предложено и показано, что картирование по содержанию  $O_{изм}$  может использоваться для визуализации распределения  $H_2O$  в цирконе и выявления вторичных зон (рис. 10 в).

Химическое датирование по содержанию U, Th, Pb в аналитической точке выполнялось, следуя [Montel et al., 1996], в предположении пренебрежимо малого содержания нерадиоогенного Pb (рис. 9 б, 14); построены «возрастные» карты (рис. 10 г). Определение возраста по изохроне  $PbO-UO_2^*$  проводилось в рамках подхода [Suzuki, Kato, 2008] (рис. 9 в). Расчет  $D_\alpha$  выполнялся, следуя [Murakami et al., 1991].

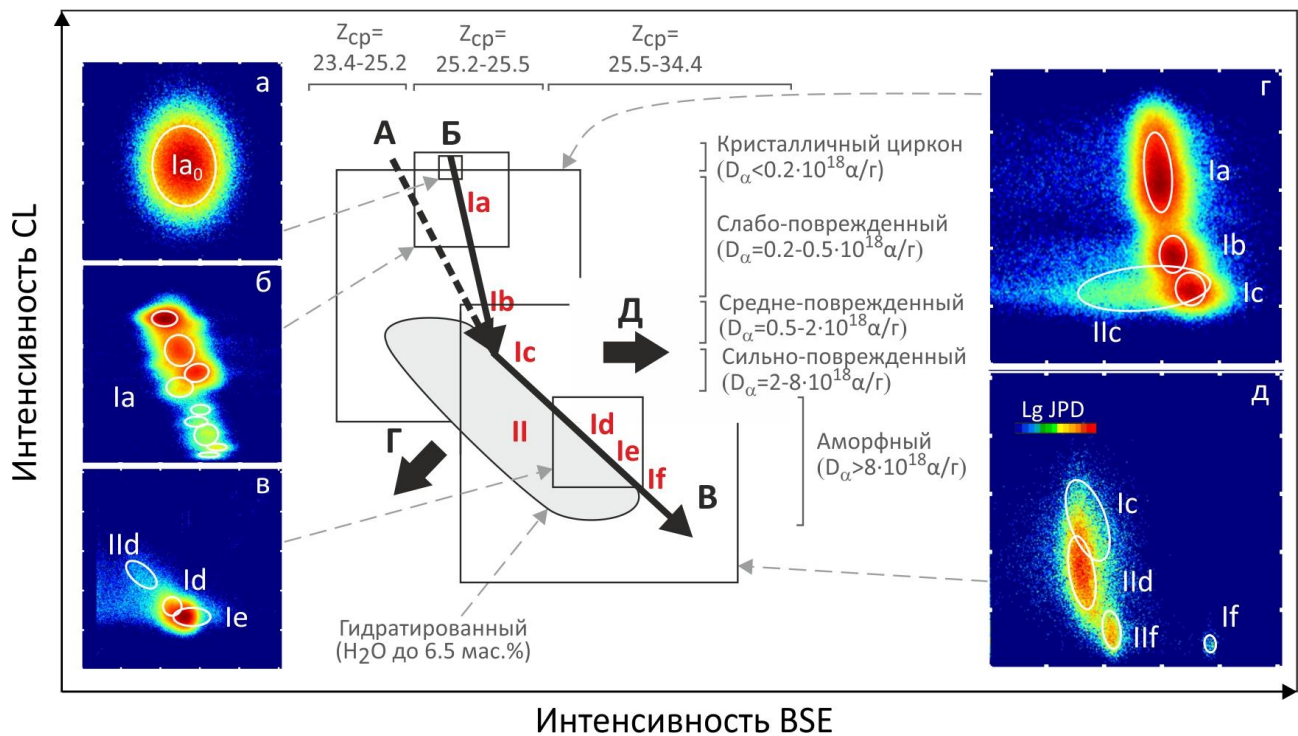
***Совместный анализ BSE- и CL- изображений, карт распределения примесей, параметров линий рамановского рассеяния и PL.*** Разработан количественный подход к совместному анализу изображений зерен циркона – *JPD*-алгоритм, включающий построение двумерных *JPD*-гистограмм (рис. 1 г) по совмещенным изображениям (рис. 1 а-б), программное выделение с их помощью зон кристалла, имеющих специфические характеристики и образующих на *JPD*-гистограмме (рис. 1 г) компактные группы точек (зоны Ia-c, II), построение карт зональности кристалла (рис. 1 в-д).

В качестве примера на рис. 2 представлены *JPD*-гистограммы, полученные для BSE- и CL-изображений серии проб циркона, охватывающих широкий диапазон его составов и степени кристалличности. На обобщенной диаграмме (BSE vs CL), на которой *JPD*-гистограммы сопоставлены между собой на качественном уровне, продемонстрировано, что BSE- и CL-интенсивности определяются не только химическим составом и концентрацией центров люминесценции, но и структурным состоянием минерала. В работе сформулированы принципы расшифровки подобных *JPD*-гистограмм и предложена номенклатура для обозначения отдельных зон циркона: I – негидратированный циркон (содержание  $H_2O < 0.5$  мас. %) с кристаллической матрицей Ia<sub>0</sub> или со слабым (Ia), средним (Ib), сильным (Ic) и её полным (Id-Ie) радиационным разупорядочением (в тренде Ic → Ie увеличивается содержание тяжелых элементов); зона II – гидратированный циркон ( $H_2O > 0.5$  мас. %). *JPD*-анализ позволяет совместно анализировать BSE, CL-изображения кристалла, карты его элементного состава, параметров рамановских спектров и PL, исследовать природу вариаций BSE- и CL-интенсивностей, выполнять количественные оценки площадей каждой из зон кристалла, а также получать первичную как качественную, так и количественную информацию о текстуре, структурном состоянии и особенностях химического состава циркона, на основе которой могут быть диагностированы вторичные зоны минерала.





**Рис. 1.** JPD-анализ циркона K1098. BSE- (а), CL-изображения (б), JPD-карта зональности (в), JPD-гистограмма (г), изображения зон Ia-с и IIc (д), выделенных на JPD-гистограмме.

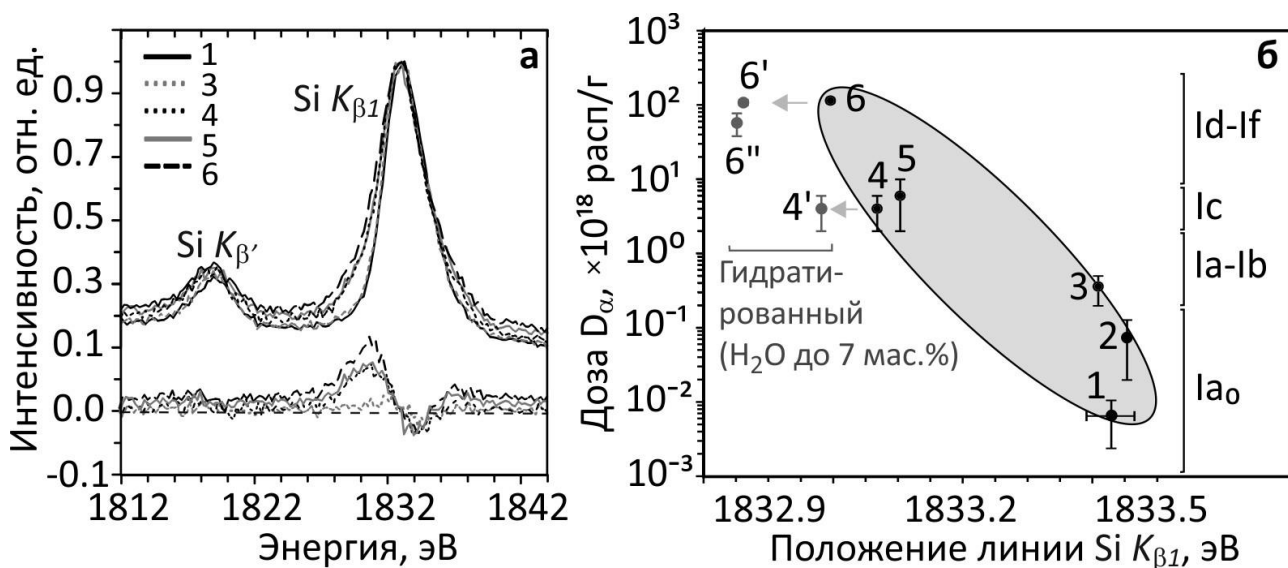


**Рис. 2.** Обобщенная диаграмма BSE vs CL с JPD-гистограммами циркона M1 (а), MT (б), Zrc-67 (в), K1098 (г), Ad1(д).

Тренды изменения BSE-, CL-интенсивности: А(Б)→В – радиационное разупорядочение структуры; Г – гидратация, увеличение пористости, уменьшение среднего атомного номера ( $Z_{cp}$ ); Д – увеличение  $Z_{cp}$ . А, Б – ориентация оси с кристалла вдоль пучка электронов и перпендикулярно; Ia-Iф – слабо-, средне-, сильно-поврежденные и аморфные цирконы; II – гидратированные.

**Анализ рамановского рассеяния, фотолюминесценции, дифракции отраженных электронов.** Для локального определения степени повреждения структуры слабо-разупорядоченных зерен циркона использованы данные рамановской и PL-спектроскопии при возбуждении лазерными линиями 633 и 473 нм (LabRam HR800); авторадиационные повреждения структуры минерала проявляется в уширении и сдвиге линий (рис. 13). Картирование по параметрам линий позволяет визуализировать распределение степени повреждения структуры (рис. 8). Отработаны методики подготовки кристаллических и метамиктных зерен циркона, регистрации и анализа дифракционных картин Кикучи (Jeol-6390LV) как в самом цирконе, так и во включениях с построением ориентационных и фазовых карт.

**Рентгеновский эмиссионный спектр  $Si K_{\beta}$ .** Для локальной характеристики структурного состояния (метамиктности) сильно-разупорядоченных и аморфных зерен циркона на ЭЗМА Сатеса SX100 разработана методика регистрации и количественного анализа рентгеновской эмиссионной линии  $Si K_{\beta}$  с использованием центральных моментов (рис. 3 а). Впервые установлена корреляция положения линии  $Si K_{\beta 1}$  с полученной дозой  $D_{\alpha}$  и показано, что гидратация циркона приводит к дополнительному сдвигу линии (рис. 3 б).



**Рис. 3.** Рентгеновские эмиссионные  $Si K_{\beta}$ -спектры (вверху) в пробах циркона различной степени радиационного повреждения (1-6) и их отклонение от спектра кристаллического циркона 1 (внизу) (а); соотношение положения линии  $Si K_{\beta 1}$  и дозы  $D_{\alpha}$  (б) в пробах циркона (1-6, 4', 6'-6'' – см. обозначения в табл. 1).

Разработанные методики положены в основу алгоритма комплексного исследования кристаллохимических особенностей циркона с микронным пространственным разрешением. Предложенный алгоритм позволяет выявить признаки вторичных изменений и количественно охарактеризовать метамиктное состояния циркона (рис. 4).

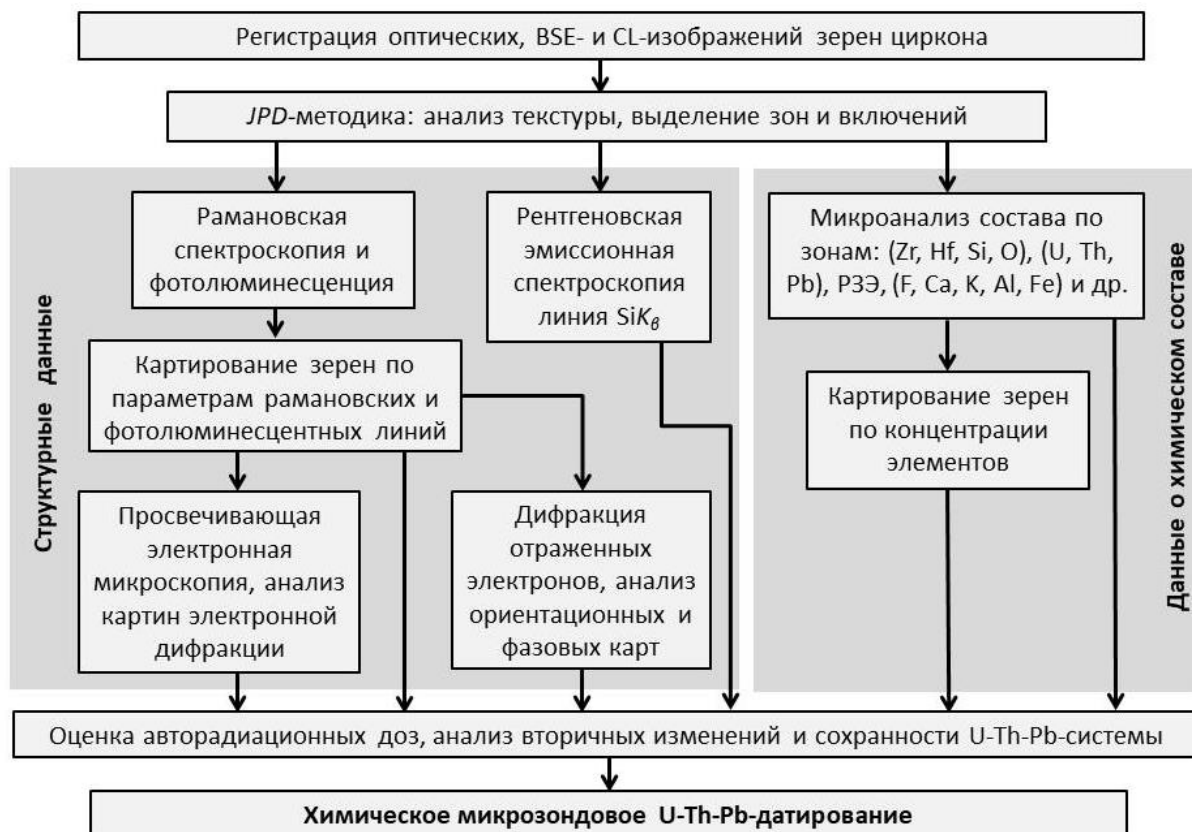
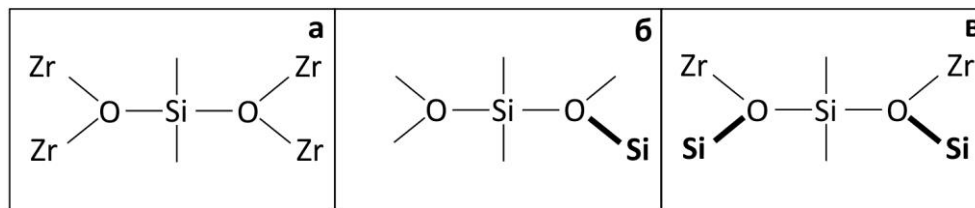


Рис. 4. Методики и алгоритм комплексного исследования циркона с микронным пространственным разрешением.

## ВТОРОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

По данным атомистического моделирования образование кислородно-вакансионных дефектов, возникающих в результате автооблучения циркона (его радиационной метамиктизации), происходит с частичной полимеризацией кремнекислородных тетраэдров и асимметричной релаксацией кристаллической решетки в окружении дефекта; в твердых растворах циркон-коффинит  $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$  в зависимости от состава ( $x=0\div 1$ ) межатомные расстояния катион-кислород изменяются анизотропно, постоянные решетки варьируют не аддитивно, взаимная растворимость минералов при нормальных условиях и температурах ниже 1550 К отсутствует.

*Атомистическое моделирование радиационных дефектов в цирконе* выполнено в программе GULP [Gale, 2005] в приближении «вложенных сфер» [Mott, Littleton, 1938]; параметры потенциалов согласно [Schröder et al., 1992; Lewis, Catlow, 1985]. В работе рассчитаны значения пороговой энергии смещения атомов O, Si и Zr (24.7, 75.7, 75.6 эВ, соответственно), возникающих при воздействии высокоэнергетических  $\alpha$ -частиц; показано, что вакансии O являются основным типом точечных радиационных дефектов. Выполнен анализ равновесной структуры ближнего порядка радиационных дефектов и установлено, что образование одиночных и парных вакансий кислорода описываются в модели асимметричной релаксации окружения, сопровождающейся увеличением постоянных решетки, что качественно согласуется с экспериментальными данными. При этом результатом образования парных вакансий кислорода и вакансий анион-катион в большинстве случаев является соединение между собой  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, изолированных в исходной структуре циркона (рис. 5), т.е. полимеризация кремнекислородной сетки происходит не только в каскадах атомных смещений за счет ядер отдачи, как это обычно полагается, но и при образовании точечных вакансионных дефектов за счет воздействия  $\alpha$ -частиц.

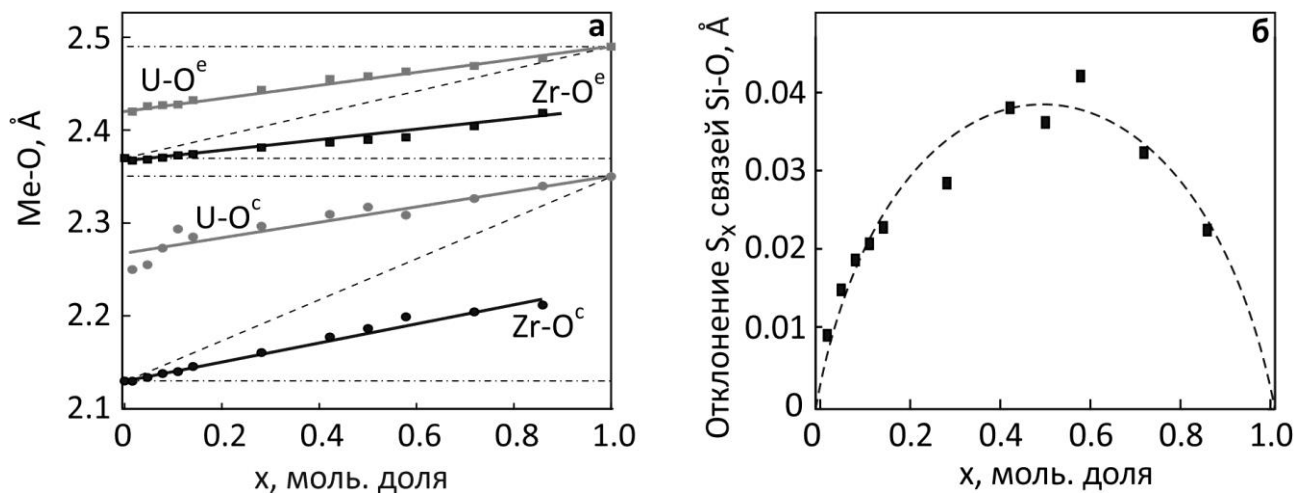


**Рис. 5.** Образование дополнительных связей O с Si (жирные линии) во фрагментах структуры циркона, содержащих двойные вакансии O и Zr (б), дивакансии O (в) в сравнении с бездефектным цирконом (а).

По данным расчета параметров релаксации окружения таких дефектов установлено, что имеет место разброс длин связей Si-O, т.е. образование вакансионных дефектов является одной из главных причин уширения рамановских линий при авторадиационном облучении, в частности, линии ассиметричных валентных колебаний  $\nu_3(\text{SiO}_4)$ .

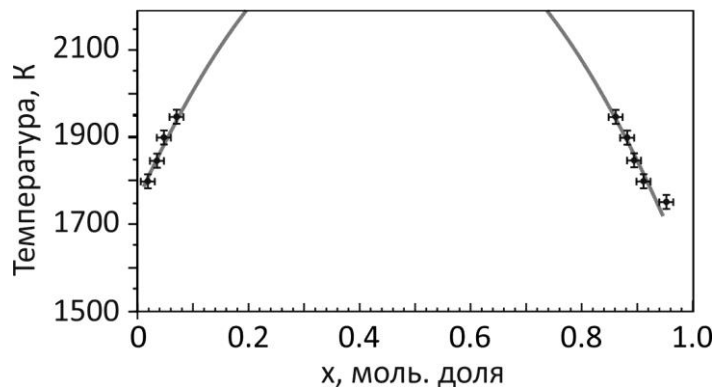
*Атомистическое моделирование твердых растворов цирконкоффинит* выполнено в модели композиционной неупорядоченности в программах BINAR [Еремин и др., 2008] и GULP на основе разработанного согласованного набора межатомных потенциалов. Определены средние структурные параметры ближнего порядка. Данные моделирования указывают на анизотропный и неаддитивный характер поведения параметров решетки и изменения длин связей катион-катион, что качественно согласуется с экспериментальными данными. Установлено анизотропное изменение катион-кислородных расстояний (рис. 6 а), что объясняет неоднородное поведение

колебательных мод рамановских спектров в зависимости от содержания U [Geisler et al., 2005]. Обнаруживается увеличение разброса длин связей Si-O в средних составах (рис. 6 б), что также находится в согласии с данными рамановской спектроскопии об уширении линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  в высокоурановом цирконе.



**Рис. 6.** Средние катион-кислородные расстояния в твердых растворах  $(\text{Zr}_{1-x}, \text{U}_x)\text{SiO}_4$  (а) и среднеквадратичное отклонение Si-O расстояний от аддитивной величины (б),  $x$  принимает значения от 0 до 1.

Термодинамические расчеты указывают на отсутствие взаимной растворимости циркона и коффинита при нормальных условиях; рассчитаны границы области растворимости 2 мол.%  $\text{USiO}_4$  в цирконе и 5 мол.%  $\text{ZrSiO}_4$  в коффините при температуре 1750 К (рис. 7). Регистрируемое экспериментально в некоторых природных и синтетических образцах содержание коффинита до  $x=0.10$  отвечает термодинамически неравновесным твердым растворам, что предсказывает образование структур распада в подобных системах на нано- и микроуровнях. Последние не фиксируются в природных кристаллах циркона, что, по-видимому, связано с низкими значениями коэффициента диффузии U и Th в цирконе при нормальных условиях [Cherniak, Watson, 2003].

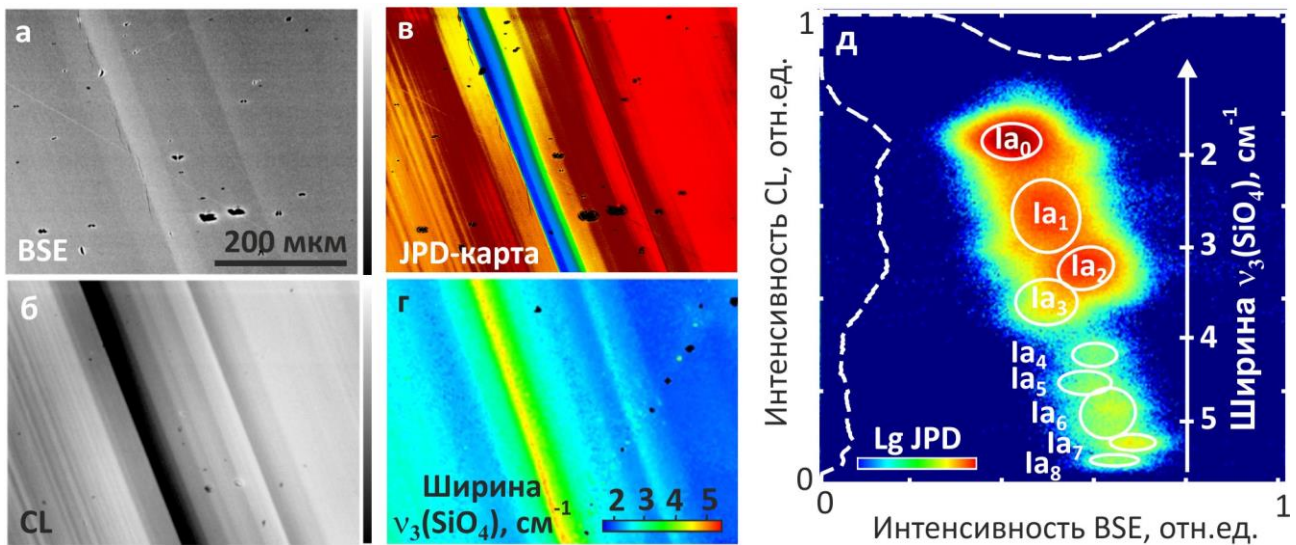


**Рис. 7.** Расчетные кривые сольвуса в системе  $(\text{Zr}_{1-x}, \text{U}_x)\text{SiO}_4$ .

### ТРЕТЬЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ.

Анализ метамиктного состояния циркона и замкнутости его U-Th-Pb-системы по кристаллохимическим и спектроскопическим данным является необходимым этапом микронзондового химического датирования циркона; повышенная концентрация воды (до единиц мас.%) и образование молекулярной группировки  $\text{UO}_2^{2+}$  – признаки вторичного преобразования высокоуранового циркона под действием флюида и его непригодности для химического датирования.

*Реперные образцы: циркон кимберлитовой трубки Мир (М1) и карбонатитов (МТ)* характеризуются однородным и стерильным химическим составом. Циркон М1 – высококристаллический, МТ – слабо-поврежденный с проявленной зональностью по степени кристалличности – выделяются области с осциллирующей ростовой зональностью (рис. 8). В пробах из примесей фиксируется только Hf, содержание измеренного и стехиометрического кислорода совпадают в пределах погрешности, расчетные значения  $D_\alpha$  – менее  $0.5 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -расп/г (табл. 1).



**Рис. 8.** BSE- (а) и CL-изображения (б) циркона МТ; JPD-карта в псевдоцветах (от красного до синего), визуализирующая распределение зон (Ia<sub>0</sub>-Ia<sub>8</sub>) (в), карта распределения значений ширины рамановской линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  (г), JPD-гистограмма со шкалой ширин этой линии (д).

*Циркон и уранинит гранитных пегматитов Шарташского массива (Средний Урал).* Циркон Zrc-67, содержащий U в концентрациях до 9.47 мас.% (табл. 1), характеризуется сложной зональностью (зоны Id-e и Пд, рис. 9) и полностью аморфным состоянием в зонах Id-e. В зоне Пд, проявляются признаки вторичных преобразований минерала с участием водного флюида: повы-

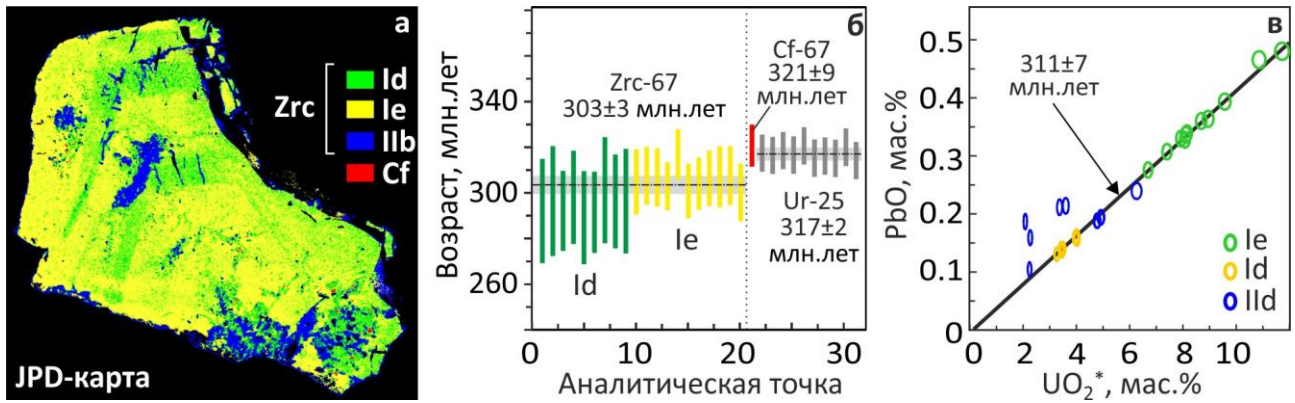
шенное содержание Ca (до 0.03–0.10 мас.%) и H<sub>2</sub>O (до 4.5 мас. %), наличие пор микронного размера, U, Th-микровключений и др. Тем не менее, в первичных зонах Id-e матрица сохранила накопленный радиогенный Pb, что использовано для его химического датирования; полученные значения возрастов циркона (рис. 9 б) согласуются с данными SHRIMP-датирования зерен циркона гранитов массива – 305-302 млн.лет [Прибавкин и др., 2013]. PbO–UO<sub>2</sub>\*-данные для Pd отклоняются от линии регрессии Id-e (рис. 9 в).

**Таблица 1.** Химический состав (мас.%) и значения D<sub>α</sub> (10<sup>18</sup> α-расп/г) в пробах циркона M1, MT, K1098, Ad1, Zrc-67.

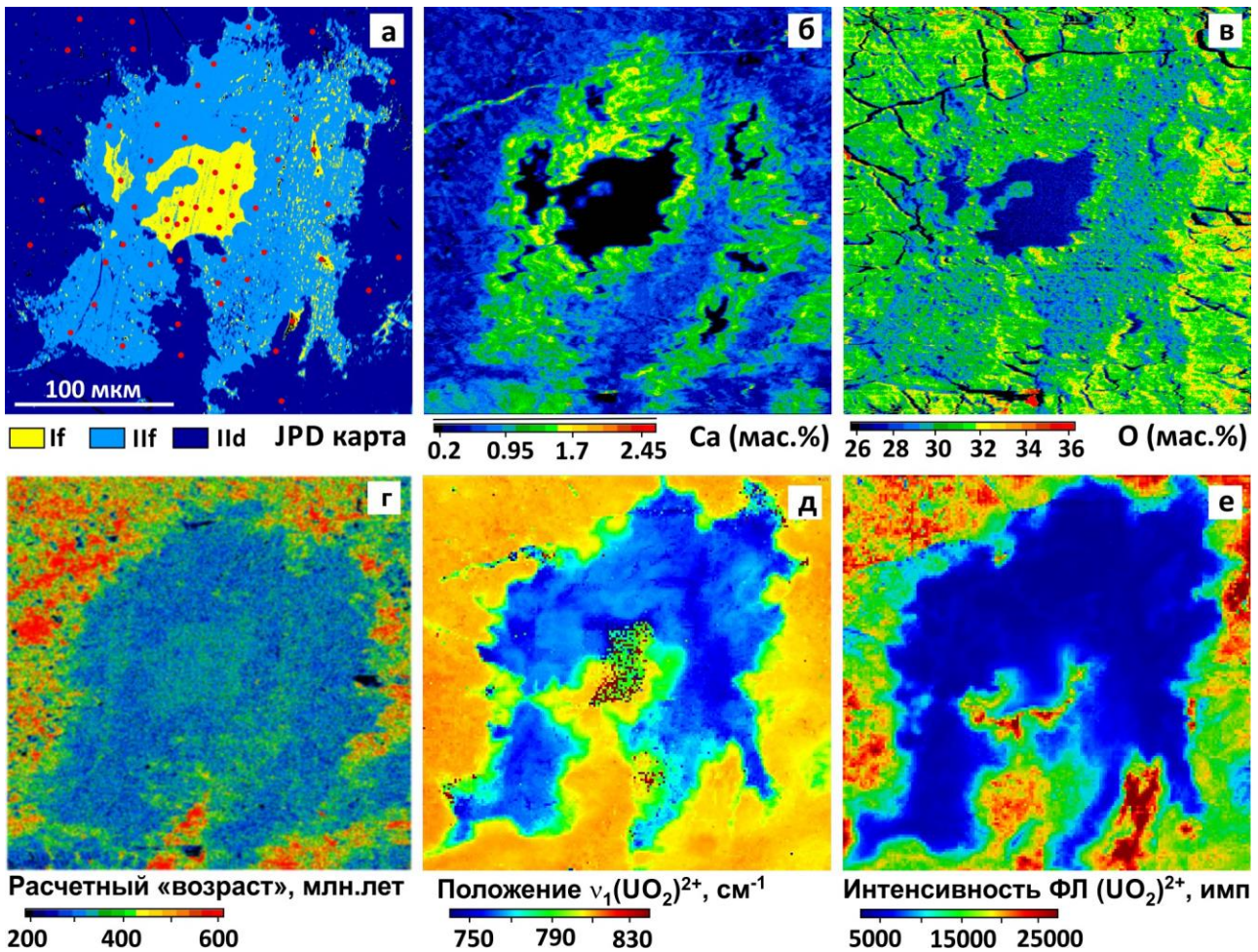
Элемент	Образец, зона											
	M1	MT	K1098			Ad1				Zrc-67		
	1	2	3	4	4'	5	6	6'	6''	7	8	7'
	Ia	Ia	Ia	Ic	IIc	Ic	If	IIIf	IIId	Id	Ie	IIId
<b>Экспериментальные данные</b>												
<b>F</b>	<sup>a</sup> н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.34	н.о.	н.о.	0.05	0.1	-	-	-
<b>Al</b>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.78	н.о.	н.о.	н.о.	0.04	0.18	0.02	0.46
<b>Ca</b>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.32	н.о.	н.о.	0.16	0.35	н.о.	н.о.	0.07
<b>P</b>	н.о.	н.о.	0.13	0.15	2.7	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.01	0.01	0.09
<b>Fe</b>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	7.93	н.о.	н.о.	н.о.	1.48	-	-	-
<b>Y</b>	н.о.	н.о.	н.о.	0.71	3.24	н.о.	0.25	0.3	0.33	0.19	0.4	0.17
<b>Hf</b>	0.91	0.97	1.27	1.92	1.76	10.13	6.78	6.59	7.21	4.25	3.65	4.52
<b>Сумма РЗЭ</b>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2.45	н.о.	0.06	0.16	0.1	0.28	0.33	0.18
<b>Pb</b>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.06	н.о.	0.36	0.27	0.23	0.15	0.45	0.15
<b>Th</b>	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	0.35	н.о.	0.92	0.97	0.81	0.35	2.78	0.22
<b>U</b>	н.о.	н.о.	0.02	0.33	0.33	0.13	10.2	9.23	3.11	3.42	9.47	1.94
<b>Zr</b>	49.09	48.9	48.5	48.2	43.8	40.6	35.2	32.9	35.9	41.09	36.99	39.45
<b>Si</b>	15.38	15.4	15.4	15.3	14.3	15.2	14	13.3	13.9	15.09	14.25	15.32
<b>O<sub>изм</sub></b>	34.71	35	34.9	35.6	36.8	33.1	31.3	34.2	33.3	-	-	-
<b>Расчетные данные</b>												
<b>O<sub>ст</sub></b>	34.91	34.9	35	34.7	33.7	33.4	31.2	29.5	31.1	33.16	31.75	33.04
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.2	0.13	0	1.04	6.41	0	0.1	5.26	2.49	-	-	-
<b><sup>b</sup>Сумма</b>	100.1	100	100	101	101	99.3	99.1	98.8	97.4	98.18	100.1	95.62
<b>D<sub>α</sub></b>	0.0024- 0.009	0.02- 0.13	0.2- 0.5	2-6	2-6	2-10	108- 121	99- 117	38- 77	45.08	131.1	25.71

Примечание. <sup>a</sup> содержание ниже пределов обнаружения; <sup>b</sup> аналитическая сумма с учетом содержания H<sub>2</sub>O (для образцов 1-6).

В уранините Ur-25 фиксируются примеси Th (до 4-9 мас.%), Pb (3.39-3.47) и Ca (0.63-1.0); его датировки (317±2 млн.лет) дают более древний, чем для циркона возраст, тем не менее, они укладываются в интервал 330-300 млн.лет, установленный для гранитов Шарташского массива.



**Рис. 9.** *JPD*-карта зональности (а), вариации значений расчетного U-Th-Pb-возраста в цирконе Zrc-67, коффините Cf-67 и уранините Ur-25 (б), PbO–UO<sub>2</sub>\*-данные для Zrc-67, эллипсы – значения погрешности 2σ (в).

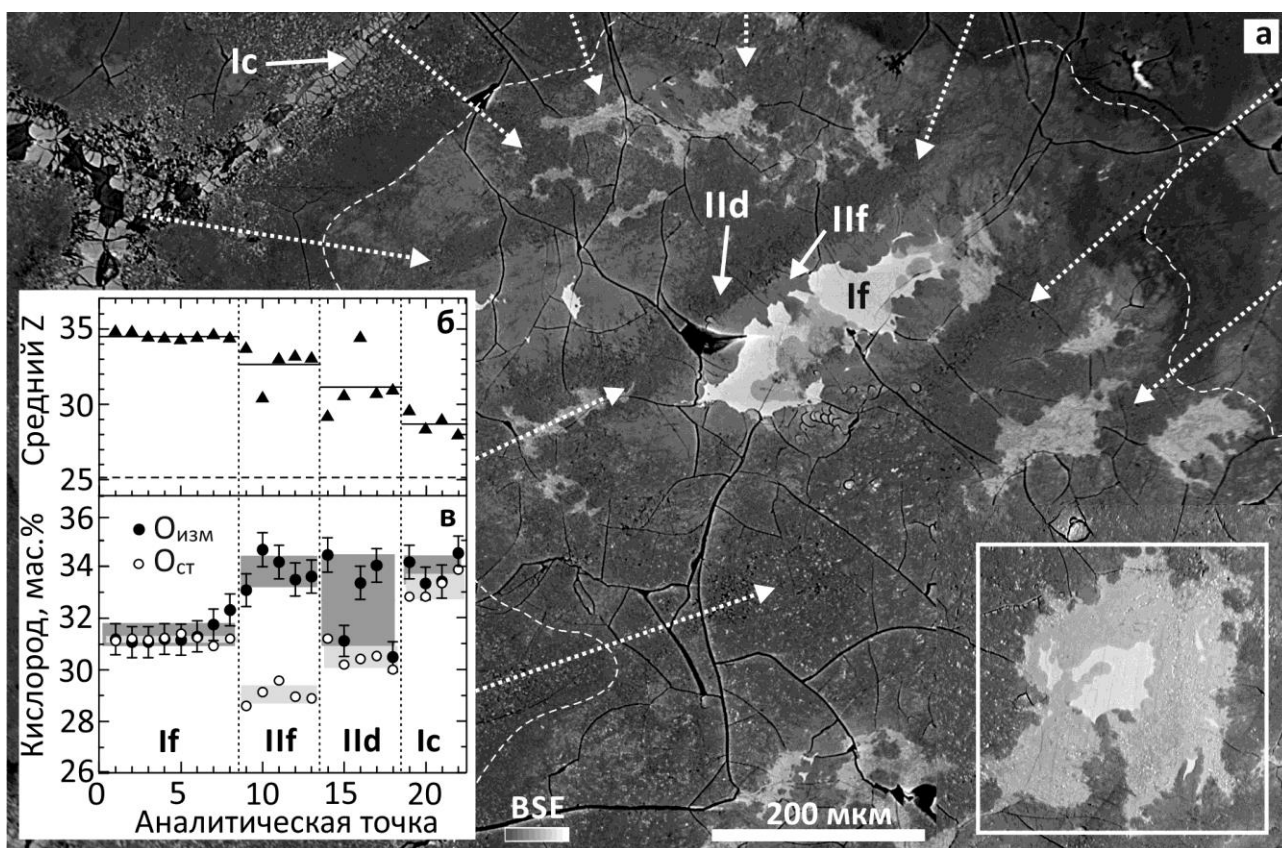


**Рис. 10.** *JPD*-карта зональности (а), карты распределения содержания Ca (б), O (в), значений «возраста» (г) и положения (д) рамановской линии  $\nu_1(\text{UO}_2)^{2+}$ , интенсивности PL линии  $19030 \text{ см}^{-1}$  уранил-иона (е) во фрагменте циркона Ad1, представленного на рис. 11. Красный на *JPD*-карте – аналитические точки.



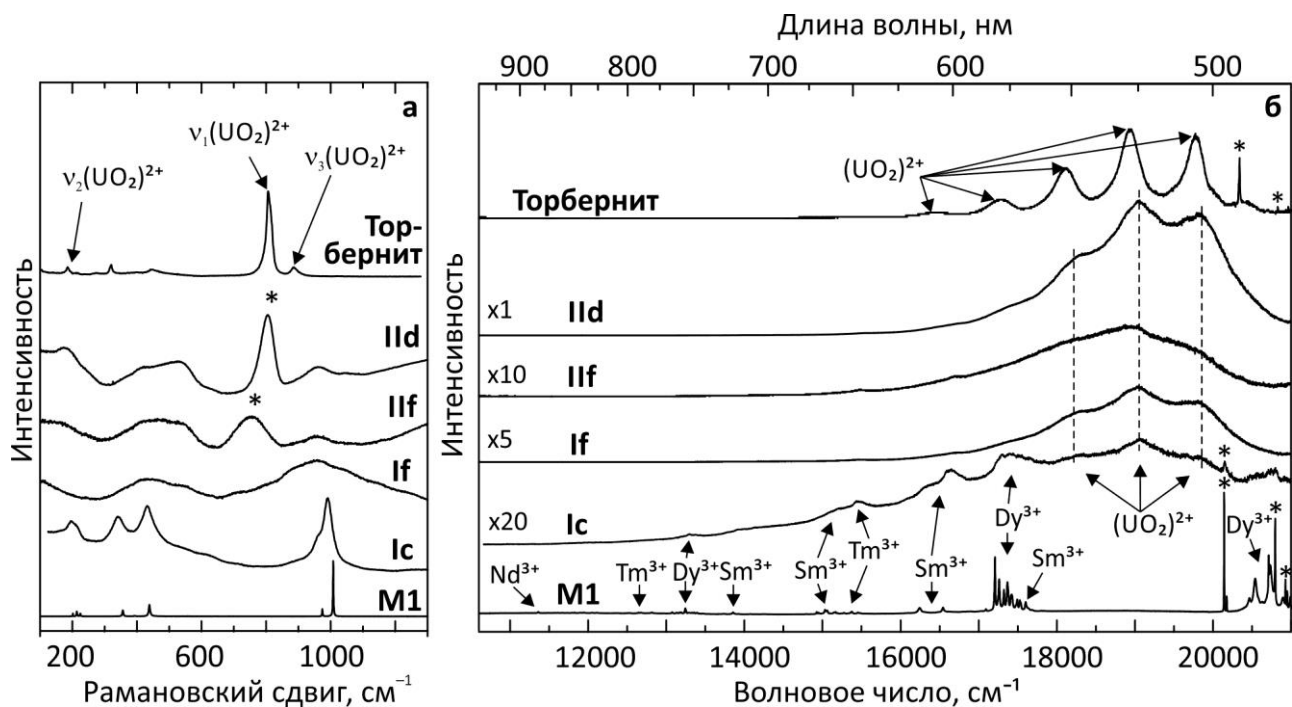
### Циркон и монацит пегматитов Адуйского массива (Средний Урал).

Циркон Ad1, содержащий до 11.4 мас.% U, характеризуется сложной зональностью (рис. 10-11): выделяются первичная зона If и вторичные зоны If-IIf-IIId и Ic; в ряду If→If-IIf-IIId→Ic наблюдается направленное изменение состава, в том числе содержания H<sub>2</sub>O (рис. 11 в, 10 в), Ca (рис. 10 б, 14 б, табл. 1) и значений Z<sub>ср</sub> (рис. 11 б), степени кристалличности, интенсивности дополнительных линий на рамановских и PL спектрах (рис. 10 д, е, 12), связанных с образованием молекулярной группировки уранил-иона UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и др. свойств. Установлено, что циркон во вторичных зонах сформировался как фаза промежуточного состава в результате диффузионно-реакционных процессов (зона If) и процессов растворения-осаждения (зоны If-IIf и Ic) первичной фазы If при взаимодействии с водным флюидом, проникавшим в кристалл по трещинам (рис. 11 а).



**Рис. 11.** BSE-изображение фрагмента кристалла циркона Ad1 (а), вариации Z<sub>ср</sub> (б), концентрации кислорода O<sub>изм</sub> и O<sub>ст</sub> (в) в зонах If, If-IIf, If-IIId, Ic.

Пунктир – граница между областями с крупными трещинами и без (а); белая линия – область картирования (см. рис. 10); серые прямоугольники – разброс значений по зонам с неоправданностью 2σ (б, в).



**Рис. 12.** Рамановские (а) и фотолуминесцентные (б) спектры циркона Ad1, их сопоставление со спектрами циркона M1 и минерала торбернита, содержащего группу уранил-иона; звездочки (а) – линии, не типичные для циркона, звездочки (б) – рамановские линии циркона.

В зоне If циркон сохранил накопленный радиогенный Pb, что использовано для его химического датирования; полученное значение возраста  $246 \pm 2$  млн.лет (рис. 14 в) не противоречит данным изотопного датирования массива [Ферштатер и др., 2003; Попов и др., 2003]. Установлено, что диффузионно-реакционные процессы и процессы растворения-осаждения по-разному искажают измеряемый химический возраст высокоуранового циркона (рис. 10 г, 14 в): первые приводят к значительной потере мольной доли Pb по сравнению с U и Th, что проявляется в занижении возраста, а вторые – к существенной потере U относительно Pb, вызывая завышение расчетного химического возраста (рис. 10 а, б, в). Выщелачивание U и Th из циркона в первом процессе происходит более интенсивно, чем во втором. Вторичные зоны IIд-f характеризуются повышенными концентрациями Ca, H<sub>2</sub>O и образованием молекулярной группировки уранил-иона, в отличие от первичной зоне If, что может использоваться как критерии нарушения U-Th-Pb-системы.

Исследование дифракционных и электронных изображений в высоком разрешении циркона Ad1 показывают высокие концентрации U и отсутствие собственных минеральных фаз U. Комплекс полученных данных дает основание предполагать, что во вторичных зонах (IIд или IIф) U локализоваться в аморфной матрице SiO<sub>2</sub> в форме UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, или в кубическом ZrO<sub>2</sub> в виде примеси.

В зернах монацита 1-11, 4-12, 5-13, 6-14, содержащих до 8.8 ThO<sub>2</sub> и 1.5 мас.% UO<sub>2</sub>, выделяются внутренние и внешние зоны. Рассчитанные дозы D<sub>α</sub> в 2-5 раз превышают таковые, необходимые для полной метамиктизации циркона, однако аморфное состояние не наблюдается, что характерно для монацита. Выполнен расчет химического и радиационных вкладов в уширение рамановской линии ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>), обусловленной разупорядочением структуры монацита – установлено, что по порядку величины вклады сопоставимы (рис. 13 а). Расчетные значения химического возраста монацита имеют некоторый разброс в зернах; анализ химических и возрастных данных показывает, что 252±4 млн.лет является наиболее достоверной датировкой и отвечает второму из числа двух возрастных максимумов гранитообразования при 290 и 255-260 млн.лет, фиксируемых в цирконе из гранитов массива [Ферштатер и др., 2003; Попов и др., 2003]; геохимическая неоднородность монацита отражает его преобразования на завершающей стадии формирования массива.

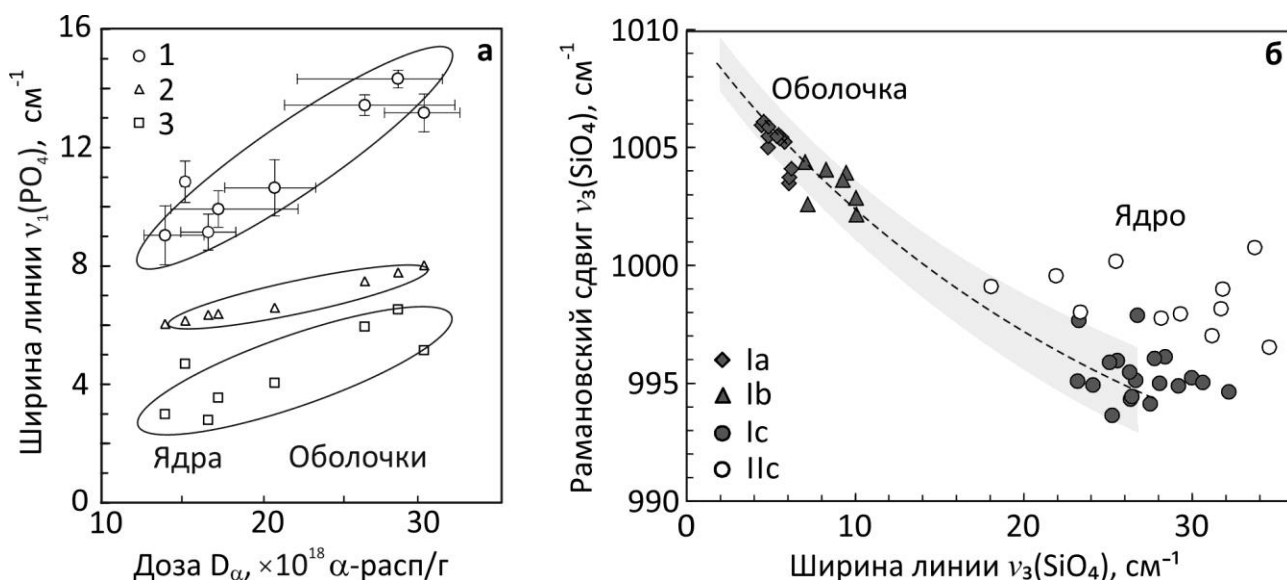
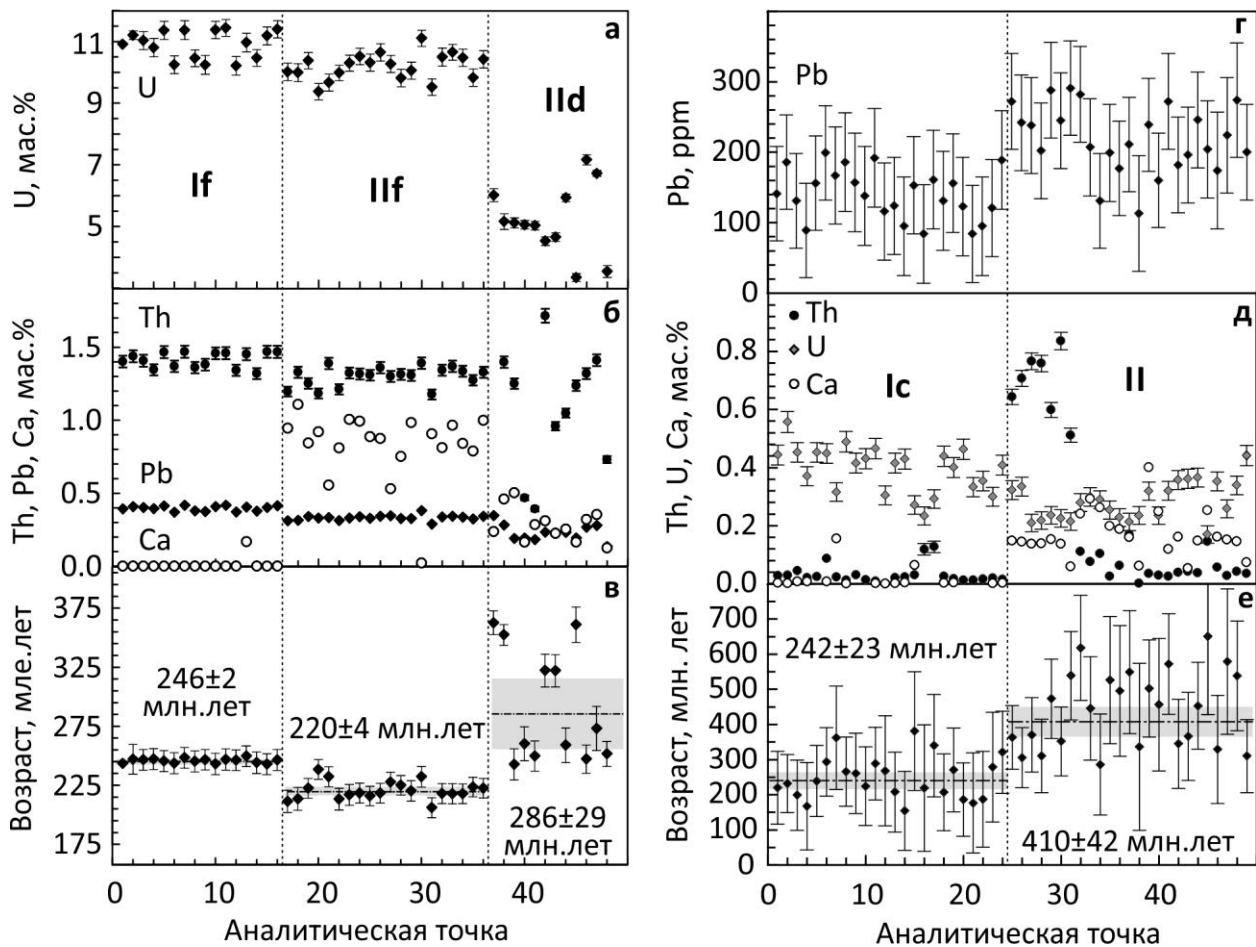


Рис. 13. Соотношение ширины линии ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) и D<sub>α</sub> монацита 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 (а), ширины и положений линии ν<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>) циркона К1098 (б). 2, 3, 1 – расчетные значения химического и радиационного вкладов в измеряемую ширину линии ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) монацита, соответственно; серое поле – область «калибровочных» значений для циркона [Nasdala et al., 2001].

**Циркон гнейсов Талдыкского блока Мугоджар (Южный Урал)**, содержащий не более 0.3-0.4 мас.% U, характеризуется сложной зональностью (рис. 1): выделяются зоны оболочки кристалла (Ia-b) и его ядра (Ic, IIc); состав (содержание элементов Ca, Fe, Y, Al и H<sub>2</sub>O, значения Z<sub>ср</sub>), степень кристалличности, интенсивности линий на рамановских и РL-спектрах значительно различаются в зонах; циркон оболочки слабо-разупорядоченный, ядра – сильно; тренд Ic→Ia характеризует увеличение степени кристалличности (рис. 13 б). Для циркона в зоне IIc фиксируются признаки вторичного преобразования

зоны: аномально низкая BSE- и CL-интенсивность, повышенная концентрация Ca (рис. 14 д), отклонение точек зоны IIc от области типичной корреляции положения и ширины рамановской линии  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  (рис. 13 б).



**Рис. 14.** Вариации содержания U (а, д), Th (б, д), Pb (б, г), Ca (б, д) и расчетного U-Th-Pb-возраста (в, е) в цирконе Ad1 (а, б, в) и K1098 (г, д, е). Штрих-пунктир – средневзвешенное значение возраста, серые прямоугольники – разброс значений в интервале с неоправданностью  $2\sigma$ .

По данным исследования методом дифракции обратно рассеянных электронов показано, что зерна имеет «ориентационную» целостность структуры; это свидетельствует о том, что процессы преобразования минерала происходили с сохранением кристаллографической ориентации.

В зоне Ic матрица сохранила накопленный радиогенный Pb, что использовано для химического датирования циркона; зона Ic не содержит химических признаков вторичных преобразований; полученное значение химического возраста (рис. 14 е) согласуются с данным изотопного TIMS датирования циркона данного комплекса [Краснобаев, Давыдов, 1999]:  $1196 \pm 103$  (возраст пород),  $415 \pm 14$  (их интенсивное преобразование),  $225 \pm 10$  млн.лет (процессы тектоно-магматической активации).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе разработан, усовершенствован и апробирован ряд микрозондовых и локальных микроспектроскопических методик изучения циркона; предложен алгоритм комплексного исследования зерен с микронным и субмикронным пространственным разрешением, позволяющий получить данные о метамиктном состоянии кристалла, текстуре, химическом составе, гидратации, разупорядочении структуры, ориентации кристаллитов, напряжениях, значении доз авторадационного облучения.
2. Определена структура ближнего порядка радиационных дефектов моно- и дивакансий анионов O и катионов Zr, возникающих при автооблучении. Предсказана полимеризация кремнекислородных тетраэдров на начальных этапах образования дефектов при авторадационном повреждении. Проведено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и термодинамических свойств твердых растворов  $(Zr_{1-x},U_x)SiO_4$ ; определены границы смесимости, детально исследована локальная структура твердого раствора при различных составах.
3. Выполнено комплексное исследование минералов-концентраторов радиоактивных элементов ряда геологических объектов Урала; исследован вопрос влияния вторичных процессов (диффузионно-реакционного и растворения-осаждения) на химический состав, структурное состояние, спектроскопические характеристики и U-Th-Pb-систему высокоуранового циркона; показано, что повышенная концентрация  $H_2O$  (до единиц мас.%) и образование  $UO_2^{2+}$ -группировки являются признаками вторичного преобразования высокоуранового циркона и могут использоваться в качестве критерия нарушения их U-Th-Pb-системы под действием водного флюида; выполнено химическое датирование «молодых» зерен циркона (нижний триас), согласующееся с данными изотопных методов; продемонстрировано, что анализ метамиктного состояния циркона и замкнутости его U-Th-Pb-системы по кристаллохимическим и спектроскопическим данным является необходимым этапом его микрозондового химического датирования.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Журналы, входящие в перечень ВАК

1. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон–коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Физика и химия стекла, 2013. Т. 39. С. 118-133.
2. 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 // Доклады Академии наук, 2014. Т. 457. № 3. С. 332-336.

3. Шалаева Е.В., Мурзакаев А.М., Макаров В.В., Пушин В.Г., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Локализация урана в радиационно - поврежденном нано-гетерогенном природном цирконе // *Физика и Химия Стекла*, 2015. Т. 41. № 3. С. 518-529.
4. Вотяков С. Л., Прибавкин С. В., Замятин Д. А. Химическое датирование циркона из гранитных пегматитов Шарташского Массива (Средний Урал) // *Доклады Академии наук*, 2016. Т. 470. №1. С. 83–86.
5. Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L., Lenz C. Alteration and chemical U-Th-total Pb dating of heterogeneous high-uranium zircon from a pegmatite from the Aduiskii Massif, Middle Urals, Russia // *Mineralogy and Petrology*, 2017. SI. DOI: 10.1007/s00710-017-0513-3.

#### **Периодические издания**

1. Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В., Кружалов А.В. Эффекты искусственного (высокоэнергетическими ионами гелия и протонами) и естественного радиационного повреждения циркона по данным рамановской спектроскопии и электронного микронзонда // *Ежегодник-2009*, Тр. ИГГ УрО РАН, 2010. № 157. С. 345–354.
2. Замятин Д.А., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Структура и свойства радиационных дефектов в матрице циркона по данным компьютерного моделирования // *Ежегодник-2011*, Тр. ИГГ УрО РАН, 2012. № 159. С. 229–235.
3. Щапова Ю.В., Лютое В.П., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. К аттестации природного циркона Mud Tank как образца сравнения для U-Pb LA-ICP-MS-датирования // *Ежегодник-2013*, Тр. ИГГ УрО РАН, 2014. № 161. С. 414–423.
4. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Дифракция отраженных электронов в исследовании микроструктурного состояния гетерогенных цирконов // *Ежегодник-2014*, Тр. ИГГ УрО РАН, 2015. № 162. С. 282–288.
5. Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Ферштатер Г.Б., Замятина М.Д. Химическое датирование и рамановская спектроскопия монацита из гранитов Адуйского Массива (Средний Урал) // *Ежегодник-2015*, Тр. ИГГ УрО РАН, 2016. № 163. С. 200–209.

#### **Материалы конференций и научных мероприятий**

1. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и свойств примесных дефектов  $Y^{3+}$  и  $P^{5+}$  в цирконе и  $Zr^{4+}$  и  $Si^{4+}$  в ксенотиме // *Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования»*. Миасс: УрО РАН, 2011. С. 143-146.
2. Замятин Д.А., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. JPD-анализ BSE-, CL-изображений и данных элементного картирования в исследовании структурно-химической неоднородности зерен природного циркона // *VIII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу*. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2014. С. 50.
3. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Рамановская спектроскопия в исследовании радиационно-термической истории цирконов метаморфитов // *Материалы VII Всероссийской молодежной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования»*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2015. С. 41.
4. Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L. Effect of radiation damage in natural zircon of the silicon K-beta X-ray emission line // *Book of Tutorials and Abstracts of the 15th European Workshop on «Modern developments and applications in microbeam analysis» and IUMAS-7 Meeting*. Germany, Konstanz. 2017. P. 484-485.