

УДК 552.4: 549.514.81: 548.4: 535.37: 548.75

В.О. Гаценко, Т.М. Лупашко, К.О. Ільченко

Институт геохимии, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, г. Киев-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: Vera185@mail.ru; Ilchenko@igmof.gov.ua

ПЕТРОГЕНЕТИЧНІ АСПЕКТИ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЦИРКОНУ ІЗ АМФІБОЛІТІВ ЧЕМЕРПІЛЬСЬКОЇ СТРУКТУРИ СЕРЕДНЬОГО ПОБУЖЖЯ

З метою якісної оцінки ступеня метаморфогенної перекристалізації порід за умов амфіболітової фації за допомогою методів фотолюмінесценції та інфрачервоної спектроскопії вивчено кристалохімічні особливості циркону (ступінь кристалічності, склад домішкових та власних дефектів) з різних парагенезисів амфіболітів Чемерпільської структури (північна частина Синицівського блоку Голованівської шовної зони). Для цирконів Середнього Побужжя такі дослідження проводились вперше. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що в напрямку від біотитових до гранатових амфіболітів поступово зростає недосконалість структури (ступінь метаміктизації) кристалів циркону, яка супроводжується різким збільшенням концентрації воденьвмісних дефектів — ОН-груп, структурної молекулярної води та вакуольної води включень. Генетична інформативність варіацій одного з параметрів фотолюмінесценції — співвідношення інтенсивності смуг дефектів $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ — пов'язується з кристалохімічними відмінностями циркону у вихідних та метаморфізованих породах і взаємодією його кристалів з водними флюїдами, що є діагностичною ознакою збагаченого водою мінералоутворювального середовища за умов амфіболітової фації. У біотитових амфіболітах Чемерпільської структури виявлено кристали циркону, які за своїми спектроскопічними параметрами відповідають глибинним основним магматичним породам. Це дозволяє вважати ці амфіболіти похідними від цих порід. Важливість цієї знахідки обумовлюється тим, що досі дослідники Середнього Побужжя мали справу лише з метаморфогенним цирконом, за ізотопним віком якого оцінювали вік метаморфічно змінених магматичних порід.

Вступ. Значна увага дослідників, що прикута сьогодні до мінералогічного вивчення циркону, пов'язана головним чином з використанням його як мінералу-геохронометра для вікової кореляції різних за складом порід. Можливість кристалізації циркону за різних фізико-хімічних умов та широке розповсюдження як акцесорного мінералу в магматичних, метасоматичних та метаморфічних породах спонукають до вивчення його кристалохімічних особливостей, що зберігають об'єктивну інформацію про умови утворення та післякристалізаційні перетворення мінералу і можуть слугувати індикатором геологічних процесів. Залучення до вивчення циркону методів фотолюмінесценції (ФЛ) та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії сприяє з'ясуванню на

атомно-електронному рівні особливостей кристалічної будови циркону і відкриває нові можливості використання спектроскопічних параметрів цього мінералу для вирішення геологічних задач [8, 9, 11 та ін.].

Значну цінність має вивчення кристалохімічних особливостей циркону метаморфічних порід, в яких під дією тектонічних процесів, зміни *PT* умов середовища та водних розчинів він зазнає перекристалізації у твердому стані [5, 14] без суттєвої зміни хімічного складу, звільняючись лише від деяких домішок і змінюючи розміри та форму. При цьому перекристалізація призводить до перетворення форми кристала на рівноважну в нових умовах. Більшість кристалів циркону за незначних змін зовнішньої форми набувають неоднорідної внутрішньої будови, в тому числі і за рахунок наявності реліктів вихідного мінералу.

© В.О. ГАЦЕНКО, Т.М. ЛУПАШКО, К.О. ІЛЬЧЕНКО, 2011

У Середньому Побужжі (СП) циркон є характерним акцесорним мінералом магматичних, метаморфічних та метасоматичних порід, але кількість його в різних породах не однакова. У базитових породах циркон присутній у малій кількості та представлений надзвичайно дрібними кристалами, що ускладнює його дослідження.

Вивчення циркону з метабазитів СП започатковано ще в 1980-ті рр. Всебічно досліджено циркон із чарнокітів та ксенолітів двопіроксен-роговообманкових кристалосланців побузького гранулітового комплексу в Завалівському блоці [10]. За трьома генераціями циркону виділено три різновікові групи порід із мафіт-ультрамафітової асоціації [16]. Проведено морфологічний аналіз та ізотопне датування циркону із гранатвмісних лейкократових гранітів Синицівського блоку [1], із гранітоїдів Голованівської шовної зони і, зокрема, Майського родовища та Полянецької ділянки Синицівського блоку [19], із крупнозернистого амфіболіту Капітанківської інтрузії [17], піроксенітів Синицівського (Капустянка) та серпентинітів Голованівського (Кумари) блоків СП [4] тощо.

Предметом нашого дослідження є мономінеральні фракції циркону, виділені із амфіболітів Чемерпільської структури (ЧС) СП.

Мета роботи — якісно оцінити ступінь метаморфогенного перетворення циркону за умов амфіболітової фації метаморфізму, спираючись на результати вивчення методами ФЛ та ІЧ-спектроскопії ступеня кристалічності, складу домішкових та власних дефектів його індивідів у різних парагенезисах амфіболітів ЧС; реконструювати генетичні особливості вихідних порід, у яких кристалізувався цей мінерал; проаналізувати можливість визначення ізотопного віку останніх.

Геологічні особливості території досліджень. Чемерпільська структура знаходиться в СП, безпосередньо в зоні Тальнівського розлому, Синицівському блоці Голованівської шовної зони. Цей блок, згідно з [20], є найбільш зануреним та інтенсивно тектонізованим осьовим блоком Голованівської шовної зони. Найпоширенішими породами блоку є гранітоїди тетіївського, побузького й уманського комплексів, серед яких в ядрах синформних структур присутні реліктові складчасті фрагменти метаморфічних порід бузької та росинської-тикицької серії [6], та, можливо, блоки силь-

но діафторованих гранулітових метаморфітів дністровсько-бузької серії, а також синскладчасті базит-гіпербазитові тіла капітанівсько-деренюхінського комплексу. По породах архейського фундаменту утворюються тектоніти, діафторити та метасоматити.

Розташування в зоні Тальнівського розлому обумовлює складність геологічної будови та досить інтенсивну метасоматичну переробку вихідних порід ЧС. Детальний опис геологічної будови ЧС наведено в роботах [12, 21]. Найбільш поширеними породами тут є: біотитові, гранат-біотитові, силіманіт-біотитові гнейси та кристалосланці, які часто більшою чи меншою мірою зазнали метасоматичних змін; гранатвмісні та безгранатові біотит-двопольовошпатові мігматити та плагіомігматити, оливкові кальцифіри та утворені під час їхньої гранітизації клино-, двопіроксенові скарни і гранат-піроксенові скарноїди, окварцовані біотит-, гранат-амфіболові, іноді силіманітвмісні метасоматично змінені кристалосланці, численні гранат-амфіболові, силіманіт-гранат-біотитові, гранат-піроксен-амфіболові та інші метасоматити, а також локально розповсюджені метабазити, що представлені лейкократовими біотитовими та гранат-кварцовими амфіболітами.

Циркон у акцесорних кількостях зафіксований фактично в усіх вказаних породах. В амфіболітах він спостерігається також і у вигляді включень у породоутворювальних мінералах без явної переваги будь-якого мінералу-носія, за винятком гранату, де включення циркону трапляються дуже рідко.

Методи досліджень і зразки. Прозорі шліфи амфіболітів вивчено під поляризаційним мікроскопом у прохідному світлі. Хімічний склад головних породоутворювальних мінералів визначено за методом мікрозондового аналізу на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300* ("JEOL", Японія; Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР), аналітик Ю.О. Литвиненко). Мікроскоп *JSM-6700F* також було використано в режимі *COMPO* для дослідження полірованих зрізів кристалів циркону. Хімічний склад порід визначено за методом силікатного аналізу (ІГМР ім. М.П. Семененка, аналітики О.П. Красюк та Г.В. Ренкас). Вміст елементів-домішок виміряно за допомогою

методів: Ni, Nb, Zr, Rb, Sr, Ba — рентгенофлюоресцентного (геологічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, аналітики О.В. Андреев, І.І. Аширова); Cr, Co, V — спектрального аналізу (ІГМР ім. М.П. Семененка, аналітик А.Я. Таращан).

Досліджено циркон із шести проб амфіболітів. Для вивчення внутрішньої будови кристалів циркону використано їхні зрізи, для отримання яких кристали наклеювали епоксидною смолою на предметне скло та зішліфовували приблизно до половини товщини. Препарати вивчено за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопу *ECLIPSE LV100POL* зі збільшенням 25—1000 разів у прохідному світлі та схрещених ніколях.

Реєстрацію спектрів ФЛ окремих кристалів природного і відпаленого на повітрі у муфельній печі (1173 К, 20, 60 і 90 хв) циркону здійснено в діапазоні 400—700 нм за умов УФ-збудження ($\lambda = 365$ нм) і температури 300 К на мікроспектрофотометрі. Останній складається з люмінесцентного мікроскопа "Люмам-1" і монохроматора МУМ-1 з дифракційною ґраткою 600 штр/мм, лінійна дисперсія приладу — 3,2 нм/мм.

ІЧ-спектри одних і тих же природних, а згодом відпалених (за тих же умов протягом 20 та 60 хв) кристалів циркону були одержані на Фур'є ІЧ-спектрометрі *Nicolet 6700 FTIR* з Фур'є ІЧ-мікроскопом *Nicolet Continuum* фірми *Thermo Fisher Scientific* в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (300 сканувань, роздільна здатність 2 см^{-1} , діаметр світлового променя 50 мк, спектральний діапазон 8000—650 см^{-1} , 1—3 виміри у кристалі, оператор — В. Гаращенко).

Результати досліджень. *Мінералого-петрографічна та геохімічна характеристики амфіболітів.* Лейкократові ільменіт-біотитові амфіболіти (далі Vt-амфіболіти), розкриті глибокою св. 10 (інт. 20—230 м) у західній частині ЧС, — це смугасті, директивні, з темно- та сіро-зеленою загальною масою породи амфібол-плагіоклазового складу (власне амфіболіти) з тонкими лінійними прошарками плагіоклазового та кварц-плагіоклазового агрегату, потужністю від 0,5—1 до 10 см. Амфіболіту притаманна середньо-крупнозерниста лепідо-нематогранобластова структура з елементами пойкило- та гломеробластової. Порода складена, %: олігоклазом (An_{22-26}) — 40—

50, залізистою роговою обманкою — 25—35, анітом — 5—15, ільменітом — 6—8, кварцом — до 5, апатитом — 1—3, сфеном — 1—2, піритом — <1. Вивчено циркон з Vt-амфіболітів, що залягають на глибині 67,4 м (пр. 10-67,4) та 82,3 м (пр. 10-82,3) і подібні між собою за мінеральним і хімічним складом.

Гранат-ільменіт-кварцові амфіболіти або гранат-ільменіт-амфіболіти кристалосланці (далі Gr-амфіболіти) представлені темно- та сіро-зеленими, смугастими породами із середньо- і крупнозернистою, іноді нерівномірною зернистою загальною масою та порфіробластами рожевого альмандинового гранату. Амфіболіти з гігантськими (2—5 см у діаметрі) порфіробластами світло-рожевого гранату, іноді неправильної форми, зафіксовано в південній частині Чемерпільської ділянки св. 35 (інт. 20—49 м). До складу порід входять, %: світла коричнево-зелена глиноземиста рогова обманка — 35—45, андезин (An_{35-39}) — 35—40, альмандин ($\text{Alm}_{70-72}\text{Gs}_{15}\text{Pyr}_{9-10}\text{Sp}_4$) — 3—5, ільменіт — 6—8, кварц — 5—10, нерівномірно розповсюджені аніт та флогопіт — 1—5. Присутня невелика кількість: апатиту (1—2), сульфідів (1), мусковіту, що розвивається по плагіоклазу, хлориту та калішпату (кожний <1 %). Вивчено циркон з пр. 35-41,4 та 35-45,0.

Малопотужні тіла (2—5 м) Gr-амфіболітів виявлені св. 10 (нижня частина розрізу, інт. 285—290 м) та св. 13 (інт. 115,1—117,2 м). Породи св. 10 складені, %: коричнево-зеленою, безлужною, магнезійною роговою обманкою — 60—65, альмандиновим гранатом ($\text{Alm}_{70} \times \text{Gs}_{18}\text{Pyr}_{12}$) розміром 0,5—2 см — 10—15, анортит-бітовнітовим плагіоклазом (An_{77-100}) — 10—15, кварцом — 7—10, ільменітом — 6—8. Вміст апатиту, піриту, мікрокліну та вторинного мусковіту, що утворюється по плагіоклазу, ≤ 1 %. Досліджено циркон з пр. 10-287,5.

Gr-амфіболіти зі св. 13 мають такий мінеральний склад, %: алюмо-магнезійна рогова обманка — 50—55, бітовніт (An_{75-83}) — 15—20, альмандин ($\text{Alm}_{71}\text{Gs}_{16}\text{Pyr}_{10}\text{Sp}_3$) — до 10, кварц — 5—10, ільменіт — 5—6, флогопіт — 2—3. Присутні (<1 %) апатит, пірит, халькопірит, арсенопірит та калішпат. Вивчено циркон з пр. 13-115,7.

Vt- та Gr-амфіболіти відрізняються між собою за складом і, відповідно, вмістом нормативних мінералів (табл. 1). Окрім того, Gr-амфіболіти з різних проб також відмінні між собою, тому віднесення їх до однієї групи є

Таблиця 1. Хімічний, нормативний склад, систематика та особливості розподілу рідкісних елементів амфіболітів Чемерпільської структури, %

Table 1. Average elements, normative minerals, systematization and distribution peculiarities of rare elements from amphibolites of Chemerpil structure, %

Номер проби	10-67,4	10-82,3	35-41,4	35-45,0	13-115,7	10-287,5	
Назва породи	Вт-амфіболіт		Gr-амфіболіт				
SiO ₂	49,47	48,99	54,55	53,22	47,23	48,61	
TiO ₂	3,24	3,35	3,75	3,90	2,62	3,86	
Al ₂ O ₃	13,32	12,98	13,73	13,97	13,06	13,11	
Fe ₂ O ₃	3,52	3,36	1,33	0,93	1,66	1,35	
FeO	12,30	12,87	11,72	12,01	16,16	16,01	
MnO	0,23	0,21	0,18	0,22	0,10	0,28	
MgO	4,26	4,32	3,25	3,51	6,65	4,65	
CaO	7,41	7,48	5,74	6,43	6,98	7,81	
Na ₂ O	2,86	2,91	1,80	1,80	1,25	0,55	
K ₂ O	1,35	0,90	1,40	1,05	1,65	0,70	
P ₂ O ₅	0,61	0,59	0,64	0,67	0,34	0,57	
S	0,14	0,10	0,20	0,22	0,39	0,26	
H ₂ O ⁻	0,08	0,08	0,02	0,00	0,11	0,02	
В. п. п.	1,57	1,65	1,92	1,69	2,47	2,58	
Сума	100,36	99,79	100,23	99,62	100,67	100,36	
F ₀	0,22	0,21	0,10	0,07	0,09	0,08	
al'	0,66	0,63	0,84	0,85	0,53	0,60	
Na ₂ O + K ₂ O	4,21	3,81	3,20	2,85	2,90	1,25	
Na ₂ O/K ₂ O	2,12	3,23	1,29	1,71	0,76	0,79	
Номенклатурні підрозділи ¹	Надзагін	Основні		Середні		Основні	
	Загін	Низькоглиноземисті		Помірноглиноземисті		Низькоглиноземисті	
	Підзагін	Помірнолуужні		Нормальнолуужні			
	Серія	К-Na	К-Na	К-Na	К-Na	К	К
Рідкісні елементи ²	Вище кларку	Ti, V, Sr, Ba	Ti, V, Sr, Ba	Ti, Ba, Rb, Sr	Ti, Ba, Sr	Ti, V, Ba, Rb, Sr	Ti, Zr
	Нижче кларку	Ni, Cr, Co, Rb	Ni, Cr, Co, Rb	Ni, Cr, Co, Rb, V	Ni, Cr, Co, V	Ni, Cr	Ni, Cr, Co, Rb, V
	Дорівнює кларку	Zr	Zr	Zr	Zr	Co, Zr	—
<i>Нормативні мінерали</i>							
Q	3,45	3,73	17,25	15,30	0,71	11,77	
An	19,75	20,08	24,73	27,52	25,66	31,95	
Ab	24,53	25,13	15,48	15,57	10,75	4,74	
Or	8,10	5,44	8,39	6,32	9,93	4,25	
Di	11,26	11,61	0	0,53	6,18	3,30	
Нур	19,78	20,96	22,63	23,76	37,59	32,59	
Ap	1,44	1,39	1,51	1,58	0,81	1,34	
Ilm	6,23	6,50	7,26	7,56	5,07	7,50	
Mt	5,18	4,97	1,96	1,38	2,45	2,00	
Pyr	0,30	0,21	0,42	0,47	0,85	0,57	
Ап складова	43	43	60	62	69	86	

Примітка. F₀ = Fe₂O₃/FeO + Fe₂O₃, al' = Al₂O₃/FeO + Fe₂O₃ + MgO. ¹ — за даними силікатного, ² — спектрального та рентгено-флуоресцентного методів аналізу. Символи мінералів (тут і у табл. 2): Ab — альбіт, An — анортит, Ap — апатит, Di — діопсид, Hbl — рогова обманка, Нур — гіперстен, Ilm — ільменіт, Mt — магнетит, Or — ортоклаз, Pl — плагіоклаз, Pyr — пірит, Q — кварц.

досить умовним, про що свідчать варіації показників глиноземистості, лужності та $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ і нормативного складу порід. Вт-амфіболіти за особливостями нормативного складу відповідають феромонцогабро-норитам, а Gr-амфіболіти з пр. 13-115,7 ближчі до феромонцонориту. Враховуючи високий вміст FeO і наявність нормативного кварцу, Gr-амфіболіти з пр. 35-41,4, 35-45,0 та 10-287,5 не мають аналогів серед магматичних порід [13]. Окрім того, Gr-амфіболіти із розрізу св. 35 (пр. 35-41,4, 35-45,0) за хімічним та нормативним складом не можуть бути віднесені до порід основного ряду (хоча склад нормативного плагіоклазу порід відповідає лабрадору).

Gr-амфіболіти з пр. 13-115,7 відрізняються від описаних раніше гранатових і біотитових порід більшим вмістом Ni, Co і Cr, що вище або дорівнює кларку для основних порід. Інші амфіболіти ЧС збіднені на ці елементи.

Систематика та номенклатура амфіболітів ЧС за петрографічним кодексом [13] і особливості розподілу деяких рідкісних елементів

наведені в табл. 1. З метою реконструкції умов метаморфічного перетворення порід було проведено геотермобарометричні розрахунки за породоутворювальними мінералами, результати яких наведено у табл. 2. Вт- і Gr-амфіболіти св. 35 утворилися за близьких значень температури — 950—1000 і 940—1000 К, але різних значень тиску — 0,43—0,57 і 0,56—0,8 ГПа (табл. 2), що відповідає амфіболітовій фації метаморфізму. Gr-амфіболіти св. 13 близькі за умовами утворення до Gr-амфіболітів св. 35 (біотит вказує на значно меншу температуру, але ж він є пізнім мінералом). Умови утворення Gr-амфіболітів св. 10 формально відповідають межі з гранулітовою фацією метаморфізму, але в породі характерні для неї мінерали відсутні.

У монофракціях циркон представлений переважно кристалами та їхніми уламками. У кожній із них за кольором та морфологією індивідів було виділено три його відміни. Перша та друга представлені напівпрозорими, близькими до ідіоморфних кристалами приз-

Таблиця 2. Реконструкція *PT* умов метаморфізму амфіболітів Чемерпільської структури за результатами геотермобарометричних розрахунків

Table 2. Reconstruction of *PT* conditions of metamorphism of the amphibolites Chemerpil structure by the results of geothermobarometric estimates

Номер проби	Порода	<i>PT</i> умови утворення мінералів та мінеральних пар							Фації метаморфізму, за М.Л. Добрецовим та В.С. Соболевим (1970)
		Hbl: <i>P</i> , МПа		Hbl—Pl	Gr—Bt	Gr—Hbl	Hbl—Bt	Bt	
		<i>min</i>	<i>max</i>	<i>T</i> , К					
10-67,4	Вт-амфіболіт	0,43	0,57	954	—	—	953	955—997	В2 — фація силіманіт-біотитових гнейсів (амфіболітова)
10-82,3		0,43	0,57	1001	—	—	988	955—1003	
35-41,4	Gr-амфіболіт	0,61	0,8	990	874—948	962—982	963—974	940—980	
35-45,0		0,56	0,73	1008	—	942—956	—	—	
13-115,7		0,53	0,69	1017	768—850	853—888 845—886	867	811	
10-287,5		0,37	0,5	1093	—	890—929 885—918	—	—	В1 — фація двопіроксенових гнейсів (гранулітова)

Примітка. Дані для геотермобарометричних розрахунків отримано за допомогою методу мікрозондового аналізу. Амфіболовий геобарометр (Hbl) розраховано для середнього складу амфіболу з використанням таких геобарометрів: *Hammarstrom and Zen* (1986), *Hollister et al.* (1987), *Johnson and Rutherford* (1989) та *Schmidt* (1992). Наведено мінімальні та максимальні значення тиску. Температуру визначено за геотермометрами: амфібол-плагіоклазовим (Hbl—Pl) — для середнього складу амфіболу та плагіоклазу з використанням геотермометру *Blundy, Holland* (1990); гранат-біотитовим (Gr—Bt) — для окремих точок, на межі гранат — біотит. Геотермометри: *Bathacharya et al.* (1992), *Dasgupta et al.* (1991), *Ferry & Spear* (1978), *Hodges & Spear* (1982), *Perchuk & Lavrent'eva* (1983), *Holdaway & Lee* (1977); гранат-амфіболовим (Gr—Hbl) — для окремих точок, на межі гранат — амфібол: *Colin & Powell* (1984), *Perchuk et al.* (1985), *Krogh Ravna* (2000). Указані інтервали від найнижчого до найвищого значення температури, розраховані за названими термометрами. Роговообманково-біотитовий (Hbl—Bt) — для окремих точок, на межі амфібол — біотит: *Wu et al.* (2002); біотитовий (Bt) — для середнього складу біотиту, інтервал температури за: *Luhr et al.*, 1984; *Henry*, 2002 (Ti in Bi).

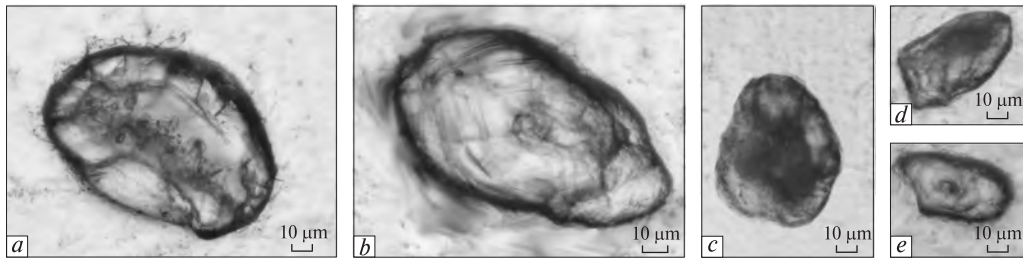


Рис. 1. Внутрішня будова цирконів із різних проб: *a* — 10-67,4; *b* — 13-115,7; *c–e* — 35-41,4

Fig. 1. Internal structure of zircons from different probes: *a* — 10-67.4; *b* — 13-115.7; *c–e* — 35-41.4

матичного габітусу зі згладженими контурами та матовим блиском. У деяких зернах спостерігається поверхнєве розчинення. До першої (20–40 % від загальної маси циркону у вибірках) віднесені рожеві напівпрозорі кристали, іноді з наростами та пережимами, часто видовжені, тріщинуваті. Розмір зерен по осі L_4 близько 65–140 мкм, Кп (коефіцієнт подовження) становить 1,4–4. До другої, найменш поширеної відміни (5–15 %) — світло-коричневі короткопризматичні кристали з нерівною поверхнею, іноді з наростами. Розмір кристалів варіює від 70 до 230 мкм по осі L_4 , Кп = 1,8–2,2. Третя (найбільш поширена) відміна представлена безбарвними або ледь рожевими округлими зернами та їх уламками з алмазним блиском, високим двозаломленням та поодинокими тріщинами. Їхній розмір по осі L_4 близько 35–120 мкм, Кп = 0,9–1,5. Вони подібні до "дорогоцінного" циркону [4, 10, 16].

Під стереоскопічним мікроскопом циркони всіх відмін характеризуються неоднорідністю внутрішньої будови. Ця неоднорідність притаманна близько 25–30 % кристалів і проявляється у наявності ростової зональності, ядер, газово-рідких та твердих включень. Як правило, зовнішній шар індивідів, що містять ядра, представлений кристалічним безбарвним прозорим цирконом третьої відміни, якій притаманні високі кольори інтерференції та, часто, тріщини, перпендикулярні до межі ядра. Циркон внутрішніх ядер може займати більшу (рис. 1, *a, c*) чи значно меншу (рис. 1, *b, e*) частину кристала та мати несиметричне розташування в кристалі (уламок циркону на рис. 1, *d*). Це кристалічна, напівкристалічна (з низькими кольорами інтерференції) чи аморфна (ізотропна) (рис. 1, *c*) маса, що вміщує тверді мінеральні та пухирцеві включення (рис. 1, *a*). Циркон з Gr-амфіболітів (св. 13 та 35) відрізняється від циркону з Vt-амфіболітів меншим розміром ядер та незначним поши-

ренням кристалів з ядрами. Ростова зональність притаманна цирконам другої та третьої відмін (рис. 1, *b, d, e*).

За морфологічними ознаками кристали циркону із амфіболітів ЧС подібні до досліджених нашими попередниками в мафітах СП [4, 10, 16, 17].

Дослідження полірованих зрізів кристалів циркону на растровому електронному мікроскопі в режимі *COMPO* (рис. 2) підтвердило, що більшість індивідів є гомогенними (рис. 2, *a*). Проте в певній частині цирконів (25–40 % кристалів у кожній пробі) спостерігається суттєва фазова неоднорідність внутрішньої будови.

У деяких кристалах цирконів із Vt-амфіболітів присутні ядра з шорсткою кавернозною поверхнею зрізів, які оточені гладкою оболонкою (рис. 2, *b, c*). На досить потужній оболонці, що займає від 1/3 до 2/3 об'єму всього кристала і представлена цирконом третьої відміни, зафіксовані поодинокі неоднорідності, складені контрастною фазою. Особливості внутрішньої будови окремих індивідів циркону є ознакою зміни умов кристалізації ядра та зовнішньої оболонки. Для ядра характерні звивисті тріщини, тоді як оболонці притаманна автономна тріщинуватість, перпендикулярна до контуру кристала (рис. 2, *b*). Форми ядра та зовнішньої оболонки подібні між собою лише в загальних рисах.

У кристалах циркону із пр. 10-82,3 (рис. 2, *d*) та 13-115,7 (рис. 2, *h, i*) спостерігаються численні фазові неоднорідності різної конфігурації, які засвідчують гетерогенність їхнього хімічного складу. В цирконах з пр. 35-45,0 вони виглядають ще наочніше (рис. 2, *e, f*). Під час мікророзового дослідження темніших ділянок одного з кристалів з цієї проби (рис. 2, *e*) виявлена домішка до 3,7 % CaO. В різних точках подібних ділянок кристала з пр. 13-115,7 (рис. 2, *h*) зафіксовані домішки до 1,3 % CaO та 0,9 — CaO і 1,4 — Na₂O.

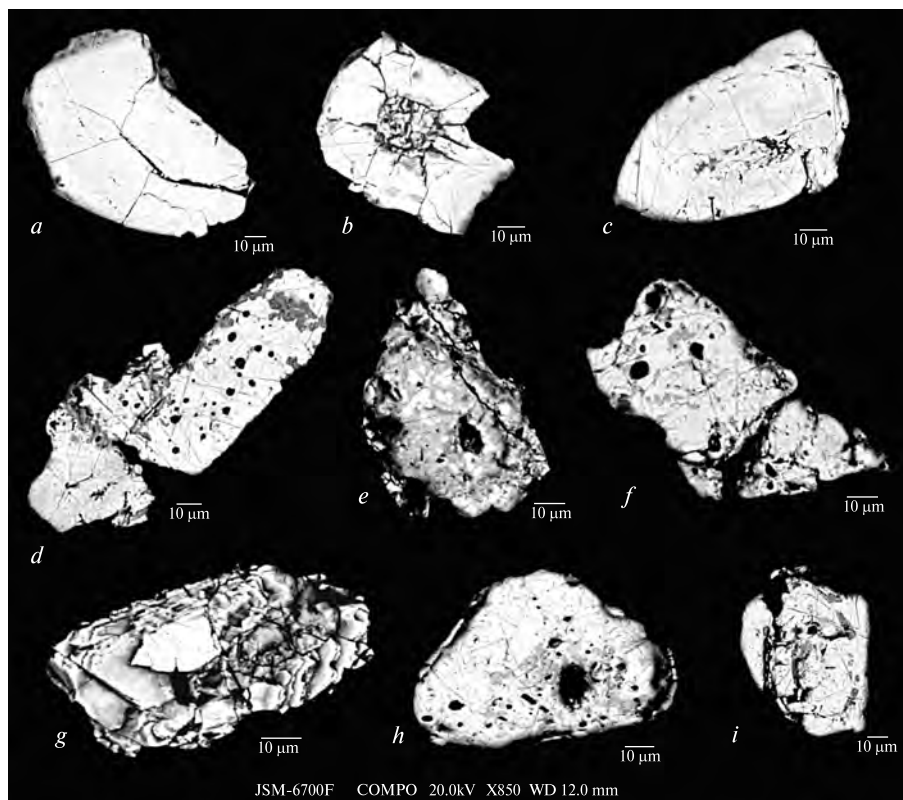


Рис. 2. Зображення зрізів кристалів циркону із різних проб в режимі *COMPO*: *a–c* — 10-67,4; *d* — 10-82,3; *e, f* — 35-45,0; *g* — 10-287,5; *h, i* — 13-115,7. Зображення отримане на електронному мікроскопі *JSM-6700F* ("JEOL", Японія) в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик Ю.О. Литвиненко

Fig. 2. Image of polished crystals zircon sections from different probes, made by the electron microscope in the *COMPO* mode: *a–c* — 10-67.4; *d* — 10-82.3; *e, f* — 35-45.0; *g* — 10-287.5; *h, i* — 13-115.7. An image is got on an electron microscope *JSM-6700F* ("JEOL", Japan) in M.P. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine, analyst Yu.O. Litvinenko

Найбільша недосконалість полірованих зрізів кристалів (шарувата будова, тріщинуватість, бахромчасті контури окремих зон) є характерною ознакою гомогенного за хімічним складом циркону із пр. 10-287,5 (рис. 2, *g*).

Фотолюмінесценція. Для природних індивідів циркону із досліджуваних проб амфіболітів характерні блакитно-зелений, білувато-блакитний, блакитний і жовтий різних відтінків кольори ФЛ. У спектрах зазвичай фіксуються дві-три широкі безструктурні смуги випромінювання власних дефектів на кремнекисневих тетраедрах з $\lambda_{max} = 440–450$ (центри $\text{SiO}_4^{3-} \times \text{OH}^-$), 540 (SiO_2^- — дивакансія кисню) і $600–610$ нм (SiO_3^{3-} — вакансія кисню) та лінії випромінювання іонів Dy^{3+} (в областях $470–490$ і $565–582$ нм) [2, 3, 15, 18]. Типові спектри і ФЛ-характеристика цирконів із різних амфіболітів наведені на рис. 3 і в табл. 3.

Дослідження показали, що можна виділити два типи спектрів ФЛ, які відрізняються між собою за кількістю смуг випромінюван-

ня власних дефектів. Три смуги — $440–450$, 540 і $600–610$ нм формують спектри типу I (рис. 3, *a*) і притаманні цирконам з Вт-амфіболітів (пр. 10-67,4 і 10-82,3). Спектрам типу II, характерним для циркону з Гр-амфіболітів (пр. 10-287,5, 35-45,0, 35-41,4 і 13-115,7; рис. 3, *b, c*), властиві лише дві смуги — $440–450$ і 540 нм. Більш детальний аналіз таких спектральних параметрів, як присутність та інтенсивність ліній Dy^{3+} і співвідношення інтенсивності смуг випромінювання власних дефектів, дозволив виділити різні підтипи спектрів ФЛ для циркону з амфіболітів одного мінерального складу (табл. 3).

Спектри типу I мають деякі рожеві кристали у виборці із пр. 10-67,4 Вт-амфіболітів (рис. 3, *a*, крива 1), для яких характерна найбільш яскрава світло-жовта ФЛ, а в спектрах смуга випромінювання дефектів SiO_2^- домінує за інтенсивністю над смугами дефектів $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ і SiO_3^{3-} зі співвідношенням $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > > \text{SiO}_3^{3-}$ (табл. 3). Для цих кристалів зафіксована

найбільш висока інтенсивність ліній випромінювання центрів Dy^{3+} . У пр. 10-67,4 кількість циркону зі спектрами типу I вимірюється першими десятками кристалів, а в інших пробах подібні зерна взагалі не встановлені. Переважній більшості рожевої відміни циркону із пр. 10-67,4 властива тьмяніша ФЛ жовтого кольору та малоінтенсивне випромінювання іонів Dy^{3+} . Їхні спектри ФЛ віднесені до підтипу Ia (табл. 3; рис. 3, а, крива 2).

У спектрах безбарвних кристалів цієї проби постійно домінує смуга $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$, що змінює загальне співвідношення інтенсивності смуг — $SiO_4^{3-} \cdot OH^- > SiO_2^- > SiO_3^{3-}$. Це стало підставою для виділення підтипу Ib спектра (табл. 3; рис. 3, а, крива 3), що властивий також усім (візуально рожевим і безколірним) цирконам із Vt-амфіболітів пр. 10-82,3 (табл. 3; рис. 3, а, крива 3), що випромінюють. Відмінність в яскравості та кольорі ФЛ — жовтому чи білувато-зеленуватому, тут обумовлена варіаціями значення співвідношень інтенсивності відповідних смуг — параметрів $SiO_4^{3-} \cdot OH^- / SiO_2^-$ і SiO_2^- / SiO_3^{3-} (табл. 3).

Для коричневої відміни природних (невідпалених) кристалів циркону з Vt-амфіболітів

ФЛ відсутня в зв'язку з їхньою метамікційністю, що підтверджується даними ІЧ-спектрів.

Усі без винятку циркони з обох проб Vt-амфіболітів після 20 хв відпалювання на повітрі набувають яскравого світло-жовтого кольору випромінювання одного відтинку і мають практично однакові спектри ФЛ (рис. 3, а, крива 4), в яких присутні лише дві сильні смуги 540 і 600–610 нм з постійним співвідношенням інтенсивності — $SiO_2^- > SiO_3^{3-}$. Повністю зникає лише смуга $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$, наявна у спектрах природних кристалів, що можна пояснити їхньою активною дегідратацією за цих умов (рис. 3, а, крива 4). Зазвичай навіть така короткочасна дія високої температури сприяє активній термостимульованій дифузії кисню в структурі циркону та призводить до повного руйнування киснево-вакансійних центрів, які відповідають за ФЛ [2]. Їхня висока стійкість за такого відпалювання спостерігалась лише для окремих магматичних цирконів глибинного походження (за винятком цирконів із алмазмісних кімберлітів), наприклад, для габро-норитів Софіївської зеленокам'яної структури Середньопридніпровського блоку (Український щит) [11], лужних метасоматитів з

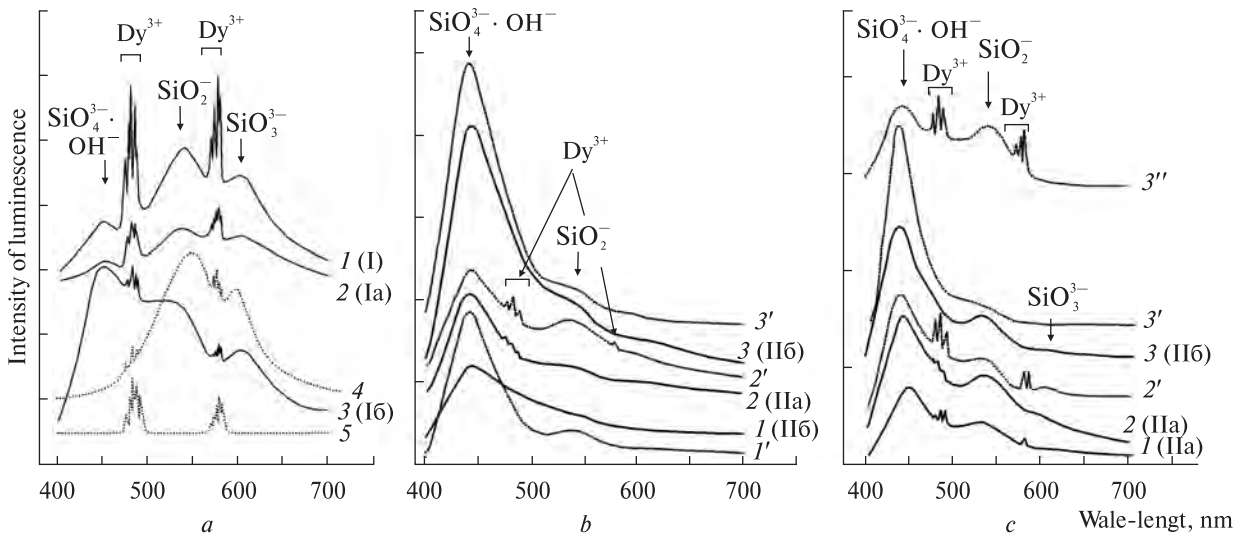


Рис. 3. Спектри ФЛ циркону (300 К) із проб: а — 10-67,4 м. Вихідні кристали: 1 — рожеві, 2 — **рожеві**, 3 — безбарвні. Відпалені кристали за температури 1173 К: 4 — протягом 20 і 5 — 60 хв; б — 35-41,4 м. Вихідні кристали: 1 — коричневі, 2 — рожеві, 3 — безбарвні. Відпалені кристали за температури 1173 К протягом 20 хв: 1' — коричневі; 2' — рожеві і 3' — безбарвні; с — 13-115,7 м. Вихідні кристали: 1 — рожеві, 2 — коричневі, 3 — безбарвні. Відпалені кристали за 1173 К: протягом 20 хв — коричневі — 2' і безбарвні — 3'; протягом 60 хв — безбарвні — 3''. Жирним виділений різновид циркону, що переважає в пробі

Fig. 3. PhL spectra of zircons (300 K) from probes: a — 10-67.4: natural crystals: 1 — pink, 2 — **pink**, 3 — colorless, annealed at 1173 K: 4 — during 20 min and 5 — 60 min; b — 35-41.4: natural crystals: 1 — brown, 2 — pink, 3 — colorless; annealed at 1173 K during 20 min: 1' — brown; 2' — pink, 3' — colorless; c — 13-115.7. Natural crystals: 1 — pink, 2 — brown, 3 — colorless; annealed at 1173 K during 20 min: 2' — brown, 3' — colorless; annealed at 1173 K during 60 min: 3'' — colorless. The predominant in the probe zircon varieties are accentuated by bold

мантійним джерелом флюїдів Катугінського Nb-Ta-Zr-TR родовища (Росія), пікритів трубки Ягодка (Росія), лужних пегматитів Вишне-вих гір (Росія) [9] тощо.

Більш тривале (60 хв) відпалювання на повітрі циркону із Vt-амфіболітів призводить до практично повного руйнування центрів SiO_2^- і SiO_3^{3-} , що супроводжується зникненням відповідних смуг випромінювання зі спектрів. При цьому помітно зростає інтенсивність ліній Dy^{3+} (рис. 3, а, крива 5).

Встановлено, що в спектрах II типу всіх виділених відмін природних кристалів циркону — рожевих і безбарвних, а в деяких випадках і коричневих (останні все ж частіше не випромінюють) із Gr-амфіболітів (пр. 10-287,5; 35-

45,0; 35-41,4 і 13-115,7), смуга дефектів $\text{SiO}_4^{3-} \times \text{OH}^-$ завжди інтенсивніша (інколи в п'ять разів) за смугу SiO_2^- (табл. 3; рис. 3, b і c). Варіації значення параметра $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ корелюють зі зміною кольору випромінювання зерен: від жовтуватого і блакитно-зеленого ($\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$) до блакитного чи сірувато-блакитного ($\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^-$). Для деяких кристалів спостерігався зональний розподіл ФЛ: центральна частина випромінює жовтим кольором, а край — білувато-блакитним.

Короткочасне відпалювання кристалів циркону із Gr-амфіболітів не змінює кількості смуг випромінювання власних дефектів в їхніх спектрах (II тип), але параметр $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$

Таблиця 3. Фотолумінесценція циркону з амфіболітів Чернопільської структури (амфіболітова фація метаморфізму)
Table 3. Photoluminescence-spectra of the amphibolite zircons from Chemerpil structure (amphibolites facies of metamorphism)

Номер проби	Забарвлення кристалів	Колір ФЛ	Склад та співвідношення інтенсивності смуг випромінювання власних дефектів (типу SiO_m^-)	Величина параметра $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$	Концентрація центрів іонів Dy^{3+}	Тип спектра ФЛ
<i>Лейкократові ільменіт-біотитові амфіболіти (Vt-амфіболіти)</i>						
10-67,4	Рожеве	Світло-жовтий	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$	0,4	+++	I
	Рожеве*	Жовтий	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$	0,6—0,7	++	Ia
	Коричневе	—	—	—	—	—
10-82,3	Безколірне	Жовтувато-блакитний	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$	1,1—1,3	++	Ib
	Рожеве	Жовтий	$\text{SiO}_4^{3-} > \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$	1,25—1,35	+	Ib
	Коричневе	—	—	—	—	—
	Безколірне	Білувато-зеленуватий	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \geq \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$	2,0	+	Ib
<i>Гранат-ільменіт-кварцові амфіболіти (Gr-амфіболіти)</i>						
35-41,4	Рожеве	Жовтуватий	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	1,8	+	IIa
	Коричневе	Блакитно-зеленуватий	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	2,0	+	IIa
	"	" "	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	2,1	—	IIb
	Безколірне	Блакитний	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	3,1	+	IIa
35-45,0	Рожеве	Блакитно-зеленуватий	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	1,6—1,8	—	IIb
	Коричневе	" "	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	1,4	—	IIb
	Безколірне	" "	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^-$	2,5—6,8	—	IIb
13-115,7	Рожеве	Сірувато-блакитний	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	2,6—3,8	+	IIa
	Рожеве	" "	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	3,3—3,6	—	IIb
	Коричневе	—	—	—	—	—
	Безколірне	Сірувато-блакитний	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^-$	6,1—7	—	IIb
10-287,5	Рожеве	Жовтувато-блакитний	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^-$	3,2—3,8	—	IIb
	Коричневе	—	—	—	—	—
	Безколірне	Блакитний	$\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- \gg \text{SiO}_2^-$	5,0—7,9	—	IIb

П р и м і т к а. Жирним виділено основну відміну циркону. Відносна концентрація іонів Dy^{3+} : + — низька; ++ — висока; +++ — дуже висока.

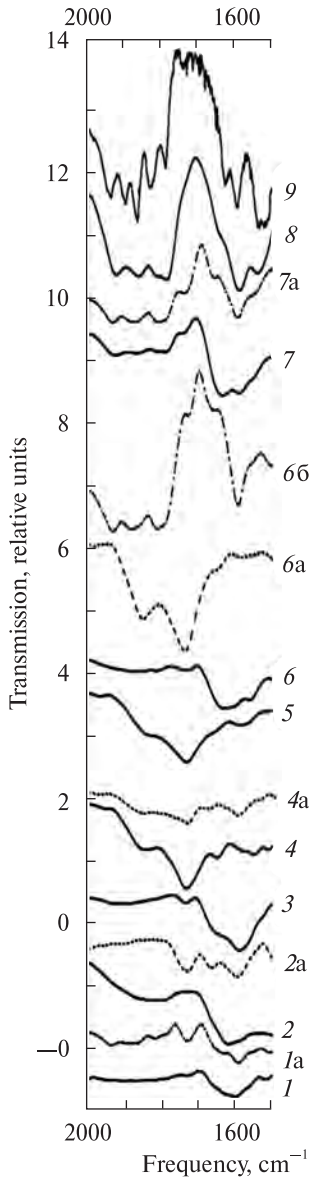


Рис. 4. ІЧ-спектри природних та відпалених цирконів з різним ступенем кристалічності в області обертонів і комбінаційних тонів 2000–1400 cm^{-1} . Криві 1, 1a, 6, 6a, 6b — циркон із пр. 13-115,7; 2, 2a, 5 — 10-67,4; 4, 4a — 10-82,3; 3, 7, 7a, 8 — 35-41,4; 9 — кімберліт, трубка Аккурі, Бразилія. Суцільна крива — природні зерна, пунктирна — відпалені за температури 1173 К протягом 20 хв, штрих-пунктирна — протягом 60 хв

Fig. 4. IR absorption spectra in the Si—O overtones and combination tones spectral range 2000—1400 cm^{-1} of natural and annealed zircons with the different degree of crystallinity. 1, 1a, 6, 6a, 6b — probe 13-115.7; 2, 2a, 5 — 10-67.4; 4, 4a — 10-82.3; 3, 7, 7a, 8 — 35-41.4; 9 — kimberlite, tube Akkury, Brazyl. Solid line — natural grains, dash line — grains annealed during 20 min, dash and dot line — those annealed during 60 min

часто дещо збільшується (рис. 3, b і c). Окрім того, ФЛ відпалених кристалів стає яскравішою, а колір випромінювання змінюється від блакитного до фіолетового. Максимум смуги $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ зміщується до 440 нм (рис. 3, b, криві 1', 2' і 3'; рис. 3, c, криві 2', 3'), що може бути наслідком часткової дегідратації циркону. В спектрах частини природних цирконів із Gt-амфіболітів (пр. 35-41,4 і 13-115,7) випромінювання іонів Dy^{3+} має дуже низьку інтенсивність (підтип Па спектра ФЛ), яка дещо зростає після відпалювання кристалів (рис. 3, b, криві 1, 2 і 2'; рис. 3, c, криві 2 і 2'). У спектрах іншої частини (пр. 35-45,0 і 10-287,5) як для природних, так і для відпалених кристалів лінії Dy^{3+} взагалі не фіксуються (підтип Пб спектра ФЛ).

Збільшення тривалості відпалювання (60 хв) цирконів із Gt-амфіболітів призводить до різкого зменшення інтенсивності смуги $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, що, ймовірно, пов'язано з суттєвою втратою структурних OH-груп. При цьому інтенсивність смуги SiO_2^- практично не змінюється. Як наслідок, співвідношення інтенсивності цих смуг утримується на рівні $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- = \text{SiO}_2^-$ (рис. 3, c, крива 3''). Помітне зростання інтенсивності ліній Dy^{3+} в їхніх спектрах свідчить про продовження термічної рекристалізації їх структури.

Повне руйнування центрів SiO_2^- у структурі цирконів із Gt-амфіболітів спостерігається внаслідок відпалювання протягом 90 хв.

ІЧ-спектроскопія. Через розмір кристалів ($\leq 0,1$ мм) було виключено можливість додаткової підготовки їхньої поверхні для дослідження, що значно погіршило якість ІЧ-спектрів. Спектри вивчено у спектральному діапазоні 4000—1300 cm^{-1} , де розташовуються смуги поглинання валентних коливань водневмісних дефектів і смуги обертонів та комбінаційних коливань зв'язків Si—O у структурі циркону. У зв'язку з неможливістю нормування кристалів до однієї товщини, інтенсивність смуг поглинання в ІЧ-спектрах вимірювали в умовних одиницях (у. о.). Більшість вивчених кристалів були подібними між собою за розміром та станом поверхні, тому якісне порівняння інтенсивності відповідних смуг поглинання у спектрах різних зерен циркону, наведених на рис. 4, 5 a, b, є коректним. Спектри цирконів із різних порід, що наведені на рис. 5, c, нормовані таким чином, щоб їх можна було розмістити на одному рисунку для їхнього якісного порівняння.

Відомо [26, 28], що за характером ІЧ-спектрів монокристалів циркону в діапазоні 2000—1400 cm^{-1} , де розташовані смуги поглинання обертонів та комбінаційних тонів внутрішніх коливань тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$, можна якісно оцінити ступінь метамікстності структури кристалів. У спектрах повністю кристалічних цирконів, наприклад, з кімберлітів бразильської трубки Аккурі, спостерігаються дві групи вузьких інтенсивних, добре розділених між собою анізотропних смуг поглинання у частотних інтервалах 2000—1750 та 1700—1370 cm^{-1} , найінтенсивніші з яких показані на кривій 9 рис. 4. Поступове зменшення ступеня кристалічності структури цирконів, зокрема незначна їх метаміктизація, відбувається в ре-

зультаті опромінення невеликими дозами радіації (доза, накопичені кристалом, — $1,5 \cdot 10^{18}$ α -розпадів/г), що супроводжується розширенням окремих смуг поглинання [28]. Більш інтенсивне опромінення (доза $2,5,2 \cdot 10^{18}$ α -розпадів/г) призводить до помірної метаміктизації структури цирконів з дуже суттєвою втратою інтенсивності усіх смуг поглинання в діапазоні $2000\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ і значним їхнім розширенням та зміщенням у низькочастотний бік спектра. З подальшим збільшенням ступеня метаміктності кристалів окремі смуги поглинання переселяються, розділяються і, перекриваючись між собою, утворюють кілька широких дифузних смуг. З досягненням стану повної метаміктизації кристалів (за збільшення доз до $7,2 \div 15,9 \cdot 10^{18}$ α -розпадів/г) в цьому спектральному діапазоні лишається тільки одна слабка дуже широка дифузна ізотропна смуга поглинання.

Спектральні характеристики смуг поглинання (діапазон $2000\text{—}1400\text{ см}^{-1}$) в ІЧ-спектрах досліджених зерен циркону, незалежно від кольору, прозорості, форми індивідів та приналежності до якоїсь певної проби, відібраної із Vt- чи Gr-амфіболітів, свідчать про різний ступінь досконалості їхньої структури — від майже (але все ж не повністю) кристалічного (рис. 4, криві 7, 8) та слабометаміктного (рис. 4, крива б) до метаміктного (рис. 4, криві 1—5). Відпалювання напівкристалічних зерен циркону призводить до повного або часткового відновлення їхньої структури (рис. 4, криві бб і 7а). Для повністю метаміктних цирконів навіть після тривалішого відпалювання (60 хв) у цій області спектра спостерігається певне зменшення дифузності широких смуг поглинання, котрі все ж не розділяються на окремі вузькі компоненти (рис. 4, криві 1а, 2а, 4а). Це свідчить про незначне збільшення ступеня кристалічності повністю метаміктних зерен після їхнього відпалювання.

Беручи до уваги дані М. Занга зі співавторами [28], згідно з якими в ІЧ-спектрах повністю метаміктних цирконів (доза від $7,2$ до $15,9 \cdot 10^{18}$ α -розпадів/г) присутня лише одна дуже широка смуга $\sim 1800\text{—}1815\text{ см}^{-1}$, можна припустити, що виявлені смуги в області $1610\text{—}1630\text{ см}^{-1}$, характерні для окремих повністю метаміктних зерен циркону з різних проб амфіболітів (рис. 4, криві 1—3), пов'язані з деформаційними коливаннями молекул вакуольної води.

Інші різні за частотою, інтенсивністю та

напівшириною смуги поглинання виявлені в області $3800\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ спектрів усіх вивчених зерен циркону, де зазвичай розташовані валентні коливання зв'язків O—H у складі гідроксильних груп та молекул води. Наявність деяких з цих смуг властива практично всім відмінам цирконів з амфіболітів. Найхарактерніші ІЧ-спектри в цьому діапазоні частот поглинання природних і відпалених зерен циркону із Vt- і Gr-амфіболітів наведені на рис. 5, а і б відповідно.

У спектрах частини зерен повністю метаміктного циркону з Vt-амфіболітів одночасно зі згаданою вище смугою $1630\text{—}1610\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, крива 2) спостерігається дуже широка інтенсивна асиметрична смуга поглинання з максимумом ~ 3410 і плечем $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, а, крива 1), а також слабка смуга комбінаційної моди коливань молекул води близько 5160 см^{-1} у ближньому ІЧ-діапазоні спектра. Всі ці смуги можуть бути пов'язані з наявністю у цих цирконах молекулярної води [23]. Навіть короткочасне (20 хв) відпалювання подібних зразків призводить до значного зменшення інтенсивності смуги $\sim 3410\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, а, крива 1а) і ускладнення її контуру одним чи кількома слабкими додатковими максимумами. Одночасно в спектрах зникає смуга поглинання $\sim 3200\text{ см}^{-1}$. У спектрі відпаленого зразка залишається лише суттєво розширена смуга поглинання валентних коливань власних воденьвмісних дефектів ($\sim 3400\text{ см}^{-1}$), яка у спектрі природного циркону перекривалася інтенсивною смугою поглинання вакуольної води. Збереження її значного розширення пов'язане з неповним відновленням структури відпаленого циркону [28], що підтверджується відсутністю суттєвого звуження смуг поглинання в діапазоні $2000\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, крива ба). Широка смуга поглинання в діапазоні $3800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, хоча значно слабша за інтенсивністю, все ще зберігається у спектрах таких зразків навіть після відпалювання 60 хв (рис. 5, а, крива 1б).

У спектрах деяких інших природних зерен циркону з Vt-амфіболітів (пр. 10–67,4) на фоні широкої смуги $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ спостерігаються чіткі максимуми 3482 , 3281 та плече 3565 см^{-1} (рис. 5, а, криві 2 — майже кристалічний циркон і 3 — сильно метаміктний циркон). Помічено, що вузька смуга з максимумом 3482 см^{-1} зберігається і в спектрі відпалених протягом 20 хв зерен (рис. 5, а, крива 3а). Можливо, за

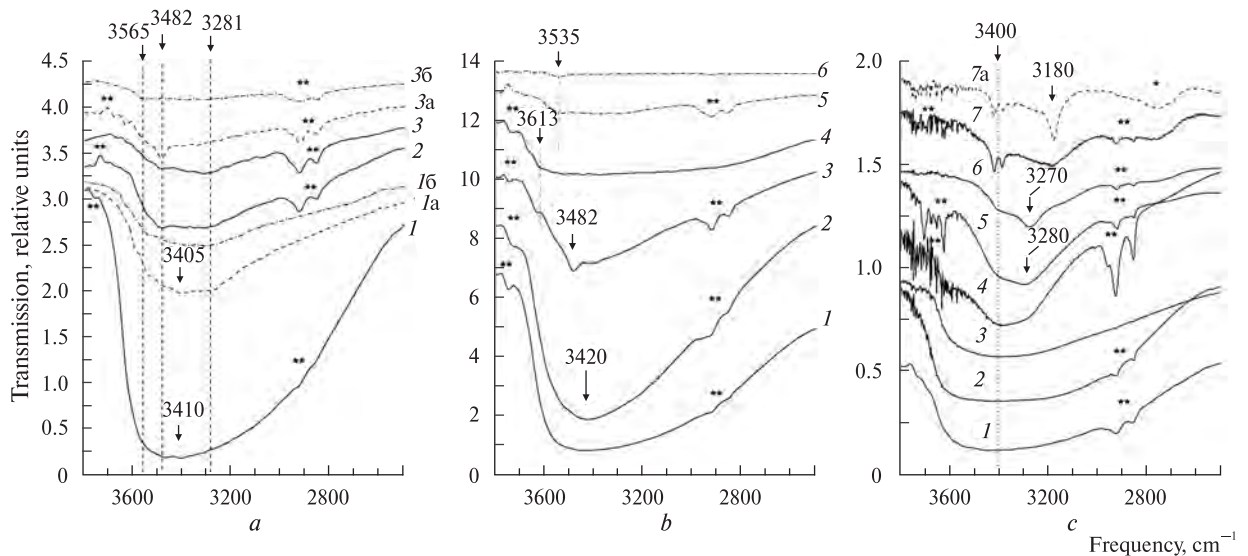


Рис. 5. ІЧ-спектри поглинання циркону в області валентних коливань зв'язків О—Н гідроксильних груп та води 3800—2500 cm^{-1} : *a* — пр. 10-67,4: зерна природного (1, 2, 3) та відпаленого (1а, 1б, 3а, 3б) циркону; *b* — пр. 13-115,7: зерна природного (1, 3, 4) та відпаленого (5, 6) циркону; пр. 35-41,4 — природного циркону (2); *c* — з різних типів порід: 1 — пр. 35-41,4, Чермерпільська структура; 2 — 481-963, альвікіт, Чернігівський карбонатитовий масив; 3 — св. 23 С, сієніт, Яструбецький масив; 4 — 93-116, габро, Середнє Придніпров'я; 5 — Азовське Zr-TR родовище; 6 — пікритовий порфірит, трубка Ягідка, Росія; 7, 7а — кімберліт, трубка Аккурі, Бразилія, природний та відпалений 60 хв, 1323 К. Суцільна крива — природні зерна, пунктирна — відпалені за температурою 1173 К протягом 20 хв, штрих-пунктирна — протягом 60 хв, * — смуги поглинання третіх обертонів і комбінаційних тонів внутрішніх коливань тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в товстих пластинках, ** — паразитні смуги поглинання

Fig. 5. IR absorption spectra of zircon in spectral range 3800—2500 cm^{-1} of the O—H hydroxyl groups and the water stretchings: *a* — probe 10-67.4: 1, 2, 3 — natural and 1a, 1b, 3a, 3b — annealed zircon grains; *b* — probe 13-115.7: 1, 3, 4 — natural and 5, 6 — annealed zircon grains; probe 35-41.4: 2 — natural zircon; *c* — natural and annealed (1323 K, 60 min) zircon from different rocks: 1 — probe 35-41.4, Chemerpol; 2 — 481-963, alvikite, Chernigov carbonatite massive; 3 — borehole 23 C, syenite, Yastrubetsky massive; 4 — 93-116, gabbro, Middle Dnieper; 5 — Zr-TR Azov deposit; 6 — picrite porphyrite, tube Yagodka, Russia; 7, 7a — tube Akkury, Brazil. Solid line — natural grains, dash line — grains annealed during 20 min, dash and dot line — those annealed during 60 min, * — third overtones and combination absorption bands of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ — tetrahedra intern vibrations in thick plates spectra, ** — parasitic absorption

нашим неперевіреною припущенням, смуга 3482 cm^{-1} пов'язана з поглинанням гідроксилів у включеннях титаніту (сфену) в цирконі [27]. Смуги 3281, 3565 cm^{-1} та інші, зафіксовані в цьому діапазоні спектра, окрім інтенсивної широкої смуги вакуольної води з максимумом $\sim 3410 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, *a*, крива 1), а також, можливо, вузької слабкої смуги з частотою 3482 cm^{-1} , ймовірно, пов'язані з локальними гідроксилами або з молекулами води, що беруть участь у сильних водневих зв'язках [25, 26, 28], локалізованих в аморфних та кристалічних зонах більш чи менш метаміктизованого циркону. Після 60 хв відпалювання цих зерен в області спектра 3800—3000 cm^{-1} все ще помітна слабка широка смуга поглинання воденьвмісних дефектів (рис. 5, *a*, крива 3б).

Природні зерна з Gr-амфіболітів, спектри яких в області 3800—2500 cm^{-1} наведені на рис. 5, *b*, теж мають недосконалу структуру зі

ступенем кристалічності від помірного (крива 2) до середнього (крива 3) і сильно метаміктного (криві 1, 4). Їхні смуги поглинання загалом подібні до тих, що спостерігалися в спектрах зерен з Vt-амфіболітів, але суттєво інтенсивніші за них. Так, наприклад, інтенсивність у максимумі найсильніших смуг поглинання в спектрах цирконів з Gr-амфіболітів змінюється в межах $I = 6,59 \text{ } 1,25 \text{ у. о.}$ ($I_{\text{сеп}} = 4,16 \text{ у. о.}$), а цирконів з Vt-амфіболітів — в межах $I = 2,82 \text{ } 0,47 \text{ у. о.}$ ($I_{\text{сеп}} = 1,33 \text{ у. о.}$). Це є безумовним свідченням більшої концентрації воденьвмісних дефектів у цирконах з Gr-вмісних парагенезисів. У спектрах окремих природних зерен з Gr-амфіболітів, як і у випадку цирконів Vt-амфіболітів, також фіксується смуга 3482 cm^{-1} , яку ми пов'язуємо з можливим включенням титаніту (рис. 5, *b*, крива 3).

Порівняння з ІЧ-спектрами цирконів з різних типів порід (рис. 5, *c*) показало, що части-

на досліджених нами цирконів з Gr-амфіболітів (рис. 5, *b*, крива 1 та рис. 5, *c*, крива 1) близька за конфігурацією та спектральним положенням смуг поглинання до повністю метаміктного циркону з альвікітів Чернігівського карбонатитового масиву (рис. 5, *c*, крива 2) та із сієнітів Яструбецького масиву (рис. 5, *c*, крива 3) [9].

Обговорення результатів. Петрографічний аналіз цирконвмісних амфіболітів дозволив розділити їх за складом мінеральних парагенезисів на Vt-амфіболіти (безгранатові) та Gr-амфіболіти (гранатвмісні). Залишки реліктового циркону, збережені в деяких кристалах у вигляді ядер різної форми (рис. 1), свідчать про те, що циркон з мінеральних асоціацій обох виділених груп амфіболітів за вищевказаних умов був підданий руйнуванню та метаморфогенній перекристалізації. Такі кристали, в яких циркон вихідних порід "консервується" під зовнішнім шаром новоутвореного циркону метаморфогенного генезису, найбільш розповсюджені в Vt-амфіболітах. Подібні до них кристали інколи трапляються у Gr-амфіболітах, але рідше, ядра реліктової цирконової фази в них значно меншого розміру або гірше збережені.

Порівняння ФЛ- та ІЧ-параметрів природних та відпалених кристалів циркону виявило можливість використання деяких із них для якісної оцінки ступеня їхнього метаморфогенного перетворення в Vt- і Gr-амфіболітах та визначення кристалохімічних ознак, що зберігають інформацію про природу первинних порід. Так, цирконам з Vt-амфіболітів притаманний однотипний склад смуг випромінювання власних дефектів — $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, SiO_2^- і SiO_3^{3-} (1 тип спектра ФЛ). Для ідіоморфних короткопризматичних напівпрозорих рожевих кристалів, в яких ядро домінує над тонкою зовнішньою оболонкою, це співвідношення схематично виглядає так: $\text{SiO}_4^{3-} \times \times \text{OH}^- < \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$. Непрозорі замутнені коричневі кристали внаслідок значних структурних порушень не випромінюють. Для прозорих безбарвних ізометричних зерен метаморфогенного циркону воно має вигляд $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- > \text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$. Це викликано збільшенням інтенсивності смуги центрів з гідроксильною компенсацією — $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ в їхніх спектрах. Від рожевої до безбарвної відміни циркону зменшується концентрація домішки іонів Dy^{3+} .

Встановлено, що для цирконів з пр. 10-67,4 Vt-амфіболітів характерні варіації концентрацій дефектів $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, SiO_2^- і SiO_3^{3-} , що зумовлюють різноманітність конфігурації спектрів ФЛ, віднесених до типів I, Ia і Ib. Кристалам з пр. 10-82,3, навпаки, властиве стає співвідношення вмісту цих дефектів та спектри тільки однієї конфігурації — типу Ib (табл. 3). Це може свідчити про часткову та нерівномірну метаморфогенну перекристалізацію циркону первинних порід у верхній частині розрізу (гл. 67,4 м), яка стає більш інтенсивною та рівномірною з глибиною (82,3 м). Завдяки дослідженням на растровому електронному мікроскопі в режимі *СМРО* виявлені численні фазові неоднорідності та гетерогенність хімічного складу циркону з Vt-амфіболітів.

Результати експериментів з короткочасним відпалюванням циркону з Vt-амфіболітів дозволяють зробити припущення щодо генетичних особливостей первинних порід. Однакова конфігурація спектрів ФЛ відпалених кристалів з обох проб (10-67,4 і 10-82,3) вказує на близькість їхнього складу та термодинамічних умов утворення. Вона зумовлена смугами випромінювання киснево-вакансійних дефектів SiO_2^- і SiO_3^{3-} ($\text{SiO}_2^- > \text{SiO}_3^{3-}$) і аналогічна конфігурації спектрів природних кристалів циркону з глибинних ультраосновних та основних магматичних порід — пікритів, габро, деяких карбонатитів та інших [9, 11]. Для них є типовими саме спектри з характерним співвідношенням інтенсивності смуг $\text{SiO}_2^- > > \text{SiO}_3^{3-}$. Слід підкреслити, що утворення цих дефектів у структурі циркону можливе лише за умови його кристалізації за низької летючості кисню з "сухих" розплавів, що не містять води. Збереження кристалохімічних ознак первинного циркону основних порід ми пов'язуємо з низьким ступенем його метаморфогенної перекристалізації в процесі формування Vt-амфіболітів.

Термічна стійкість дефектів SiO_2^- у структурі цирконів з Vt-амфіболітів, найімовірніше, зумовлена локальною зарядовою компенсацією дивакансій кисню (двох іонів O_1 і O_2 (або O_3 і O_4), що належать одному додекаедру), вакансією цирконію в ближньому катіонному оточенні, а дефектів SiO_3^{3-} — локальною зарядовою компенсацією вакансії кисню ітрієм, що заміщує цирконій [7]. Формування локальної зарядової компенсації дефектів у структурі циркону тісно пов'язано з термічною після-

кристалізаційною історією (довготривале охолодження розплаву, високі значення температури метаморфізму тощо) та з особливостями структури його кристалів (кількістю вакансій, домішкових атомів у вузлах кристалічної ґратки та в інтерстиціях тощо) у вихідних породах.

Формування мінеральних парагенезисів гранатвмісних амфіболітів відбувається за зміни фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища, що супроводжується поглибленням метаморфогенної перекристалізації циркону та відображується в кристалохімічних особливостях його структури і, зокрема, у складі та концентрації власних і домішкових дефектів. Доказом перекристалізації [5, 13] є те, що в цирконах з Gr-амфіболітів концентрація киснево-вакансійних дефектів SiO_2^- значно зменшується, а дефекти SiO_4^{3-} руйнуються і повністю зникають. Концентрація ж дефектів з гідроксильною компенсацією ($\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$), навпаки, сильно зростає (рис. 3; табл. 3), що є наслідком збільшення вмісту води у порових розчинах мінералоутворювального середовища за умов амфіболітової фації метаморфізму. При цьому відбувається захоплення води (ОН-груп, структурної та вакуольної води) кристалічною ґраткою циркону та поступове вимивання диспрозю з його структури, про що свідчать результати ФЛ і ІЧ-спектроскопічних досліджень. Найбільшої перекристалізації, на наш погляд, зазнали циркони з пр. 35-45,0 і 10-287,5, для яких виявлено максимальну серед цирконів з амфіболітів концентрацію власних дефектів $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$, повну відсутність домішкових — Dy^{3+} та гомогенність хімічного складу, встановлену на растровому електронному мікроскопі в режимі *СОМРО*.

Експерименти з відпалюванням циркону з Gr-амфіболітів виявили надзвичайну термічну стійкість власних дефектів структури — $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ і SiO_2^- (рис. 3, *b* і *c*), що притаманні для його природних кристалів. Наприклад, короткочасне відпалювання не змінює інтенсивність смуги випромінювання дефектів $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ в спектрах ФЛ. Спостерігається лише деяке звуження її напівширини та переміщення максимуму в більш короткохвильову область — 440 нм. Це, ймовірно, пов'язано з втратою цирконом незначної кількості ОН-груп, за рахунок яких відбувається зарядова компенсація частини дефектних тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{3-}$. Більш значна, але все ж не-

повна дегідратація кристалів, яка супроводжується руйнуванням великої кількості протонвмісних угруповань, спостерігається лише після довготривалого відпалювання (рис. 3, *c*, крива 3'').

Дуже важливим фактом у генетико-інформаційному плані є термічна стійкість дефектів SiO_2^- у цирконі з Gr-амфіболітів, незначна концентрація яких фіксується у частині його природних зерен і яка практично не змінюється після його відпалювання (1173 К, 20 і 60 хв). Вона свідчить про збереження в ньому мікрофаз первинного циркону з дефектами SiO_2^- , більшою мірою характерних для цирконів із Vt-амфіболітів, і про однаковий для Vt- і Gr-амфіболітів склад вихідних порід — базитів (рис. 3, *b*). Суттєва відмінність концентрацій дефектів SiO_2^- у цирконах з амфіболітів обох типів — результат різних за ступенем епігенетичних перетворень за умов амфіболітової фації. Довший час (90 хв), що є необхідним для руйнування дефектів SiO_2^- у цирконі з зони прояву Gr-амфіболітів, ніж у цирконі з Vt-амфіболітів (60 хв), складно пояснити однією з наведених причин. Найімовірніше — це результат тривалішого впливу високої температури на структуру циркону. Слід зауважити, що у зв'язку з інтенсивною метаморфогенною перекристалізацією циркону в деяких парагенезисах Gr-амфіболітів (наприклад пр. 35-45,0 і 10-287,5) петрологічна інформативність його спектроскопічних параметрів стосовно генезису вихідних порід практично втрачена.

Згідно з нашими термобарометричними розрахунками (табл. 2), Vt- та Gr-амфіболіти св. 35 та 13 утворилися за близьких значень температури, але ж за суттєво різних значень тиску. Зокрема, Gr-амфіболіти св. 10 (гл. 287,5 м) утворились за тиску нижчого, ніж Vt-амфіболіти, але за набагато вищої температури, що формально відповідає умовам гранулітової фації.

Виконані дослідження цирконів з амфіболітів різного мінерального складу в межах ЧС дозволили виділити один з його люмінесцентних параметрів — $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$, що зберігає інформацію про зміни в реальній структурі кристалів у високотемпературних умовах амфіболітової фації метаморфізму і вплив на мінерал збагачених водою флюїдів. Найменші значення параметра $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ (від 0,4 до 1,3) зафіксовані для циркону

з пр. 10-67,4, дещо більші (від 1,25 до 2,0) — з пр. 10-82,3 Vt-амфіболітів, а максимальні (від 1,4—2,6 до 3,1—7,9) мають циркони з Gr-амфіболітів. Для останніх значно вищий, ніж у цирконах з Vt-амфіболітів, вміст воденьвмісних дефектів різного складу був встановлений також і за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Для виділених відмін циркону в межах кожної окремої проби параметр $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ зростає від рожевих, найменш змінених кристалів (але все ж структурно недосконалих — слабо-метаміктних), до коричневих — метаміктних, з найбільш зруйнованою кристалічною ґраткою. Найбільші значення цього параметра властиві безбарвним, практично повністю перекристалізованим в умовах амфіболітової фації кристалам. Підкреслимо, що за даними ІЧ-спектроскопічних досліджень, структурно досконалих (повнокристалічних) цирконів у амфіболітах ЧС не виявлено.

Існує кілька різних, часом протилежних, думок щодо складу воденьвмісних дефектів та їхнього зв'язку з метаміктністю. Зокрема, встановлено [8], що гідроксили спостерігаються не лише у цирконі з різним ступенем аморфізації його структури, а й у повністю кристалічному, наприклад, з кімберлітів. Відома думка, що присутність воденьвмісних дефектів у цирконі не є необхідною передумовою його метаміктизації, але, з іншого боку, метаміктні циркони є ідеальним середовищем для вторинної інкорпорації в них водню [25]. Гайслер зі співавторами на основі експериментальних досліджень також зробили висновки, що вода дифундує в метаміктний циркон у результаті його взаємодії з гідротермальними флюїдами [23, 24]. За нашими даними, усі досліджені за методом ІЧ-спектроскопії циркони із амфіболітів з різним ступенем метаміктизації структури містять воденьвмісні дефекти. Припущення про важливу роль ОН-груп у стабілізації метаміктного стану циркону (за рахунок можливого утворення груп Zr-OH та Si-OH) зроблено в [22].

Висновки. Встановлено, що відпалені кристали циркону із Vt-амфіболітів ЧС за своїми спектроскопічними параметрами відповідають глибинним магматичним породам основного складу, що мають аналоги в інших геологічних об'єктах Українського щита та за його межами. У Gr-амфіболітах не зберігся циркон з властивостями, притаманними циркону з первинних базитів. Цей факт вказує на потужніше

перетворення порід у процесі утворення гранатвмісних парагенезисів.

Показано, що під дією водних флюїдів та в залежності від *PT* параметрів амфіболітової фації метаморфізму циркон суттєво змінює свої кристалохімічні параметри (склад і концентрацію домішкових та власних дефектів структури), що значно відрізняє його від кристалів вихідних базитів.

Під час переходу від Vt- до Gr-амфіболітів поступово зростає ступінь метаміктизації кристалів циркону, що супроводжується різким збільшенням концентрації воденьвмісних дефектів — ОН-груп, структурної молекулярної та вакуольної води. Варіації значень параметра ФЛ — $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ є діагностичною ознакою зміни мінералоутворювального середовища за умов амфіболітової фації.

Встановлені варіації у складі та концентрації власних і домішкових дефектів у цирконах із Vt-амфіболітів свідчать про їхню нерівноважність в умовах метаморфізму. Ознакою цього є також широке розповсюдження реліктових ядер у їх кристалах, пов'язане, можливо, з обмеженим у часі доступом до них флюїдних потоків. Для циркону з Gr-амфіболітів така рівновага, ймовірно, була досягнута. За результатами проведеного дослідження циркони з Vt-амфіболітів пр. 10-67,4 є найменш перекристалізованими і найбільш придатними для ізотопного визначення віку вихідних порід. У складі Gr-амфіболітів переважає циркон різного ступеня метаморфогенної перекристалізації, що може призвести до дискордантності значень абсолютного віку.

Автори вдячні С.Г. Кривдіку, І.М. Лісній, О.А. Вишневу за консультації, суттєві поради і зауваження.

1. Бобров О.Б., Сіворнов А.О., Степанюк Л.М та ін. Геологічна позиція та вік гранітів Майського золоторудного родовища (Середнє Побужжя) // *Мінерал. журн.* — 1999. — 21, № 4. — С. 83—86.
2. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. — Екатеринбург : Наука, 1993. — 235 с.
3. Гайнуллина Н.М., Евграфова Л.А., Низамутдинов Н.М., Винокуров В.М. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона // *Физика минералов.* — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1971. — Вып. III. — С. 3—13.
4. *Генерацiонний* анализ акцессорного циркона / И.В. Носырев, В.М. Робул, К.Е. Есипчук, В.И. Орса. — М. : Наука, 1989. — 203 с.
5. *Геологический словарь* / Ред. Л.В. Власова, Л.М. Старикова. — М. : Недра, 1983. — Т. 2. — 224 с.

6. *Державна* геологічна карта України. Централь-ноукраїнська серія. Аркуш М-36-XXXI (Первомайськ) / Укл. В.М. Ключков, Я.П. Білинська, Ю.М. Веклич та ін. — 1 : 200 000. — К. : Геоінформ, 2002. — 162 с.
7. *Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Вотяков С.Л.* Структурное моделирование кислородно-вакансионных дефектов в цирконе // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : Материалы междунар. науч. конф. — Екатеринбург : Изд. Ин-та геологии и геохимии УрО РАН, 2007. — С.42—44.
8. *Ільченко Е.А.* О гидроксилсодержащих цирконах из кимберлитов и кимберлитоподобных пород // Минерал. журн. — 1994. — **16**, № 1. — С. 46—62.
9. *Ільченко К.О., Лупашко Т.М., Возняк Д.К.* Кристаллохімічні особливості та генезис мантіїного циркону // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2006. — **3**. — С. 69—74.
10. *Лесная И.М.* Геохронология чарнокитоидов Побужья. — Киев : Наук. думка, 1988. — 136 с.
11. *Лупашко Т.Н., Артеменко Г.В., Легкова Г.В. и др.* Петрологическая информативность спектроскопических свойств циркона из кристаллических пород Среднего Приднепровья // Минерал. журн. — 2005. — **27**, № 3. — С. 116—127.
12. *Павлюк О.В., Квасниця В.М., Кислюк В.В., Павлюк В.М.* Самородна платина в породах Чемерпільської структури (Середнє Побужжя) // Там само. — 2010. — **32**, № 1. — С. 50—56.
13. *Петрографический кодекс России.* Магматические, метаморфические, импактные образования. — СПб. : Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. — 200 с.
14. *Руденко С.А., Иванов М.А.* Метаморфизм породообразующих минералов — важный типоморфный признак // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов : Материалы XI съезда Междунар. минерал. ассоц. — М. : Наука, 1980. — С. 29—35.
15. *Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В.* Радикалы SiO_2^- , SiO_3^{3-} в структуре ZrSiO_4 по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖСХ. — 1974. — **15**, № 2. — С. 216—221.
16. *Степанюк Л.М.* Кристаллогенезис и возраст циркона из пород мафит-ультрамафитовой ассоциации Среднего Побужья // Минерал. журн. — 1996. — **18**, № 4. — С. 10—19
17. *Степанюк Л.М., Пономаренко О.М.* Вікова кореляція хроностратиграфічних підрозділів Дністровсько-Бузького та Росинсько-Тікицького мегаблоків Українського щита // Геохімія та рудоутворення. — 2008. — Вип. 26. — С. 15—20.
18. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. — Киев : Наук. думка, 1978. — 296 с.
19. *Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др.* Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. — Киев : Наук. думка, 2008. — 239 с.
20. *Ярошук М.А.* Железорудные формации Белоцерковско-Одесской металлогенической зоны. — Киев : Наук. думка, 1983. — 224 с.
21. *Ярошук М.А., Вайло А.В.* Савранское золоторудное поле Голованевской гнейсо-гранулитовой зоны Украинского щита / Гос. науч. центр радиогеохимии окружающей среды НАН Украины. — Киев, 1998. — 65 с.
22. *Farges F., Calas G.* Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite : An X-ray absorption spectroscopic study // Amer. Miner. — 1991. — **76**, No 1—2. — P. 60—73.
23. *Geisler T., Pidgeon R.T., Kurtz R. et al.* Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon // Ibid. — 2003. — **88**, No 10. — P. 1496—1513.
24. *Geisler T., Seydoux-Guillaume A.-M., Wiedebeck M. et al.* Periodic precipitation pattern formation in hydrothermally treated metamict zircon // Ibid. — 2004. — **89**, No 8—9. — P. 1341—1347.
25. *Nasdala L., Bearn A., Libowitzky E., Wolf D.* The incorporation of hydroxyle groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO_4) // Amer. J. Sci. — 2001. — **30**, No 10. — P. 831—857.
26. *Woodhead J., Rossman G.R., Thomas A.P.* Hydrous species in zircon // Amer. Miner. — 1991. — **76**, No 9—10. — P. 1533—1546.
27. *Zhang M., Groat L.A., Salje E.K.H. et al.* Hydrous species in crystalline and metamict titanites // Ibid. — 2001. — **86**, No 7—8. — P. 904—909.
28. *Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C.* Infrared spectra of Si—O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon : radiation damage and recrystallization // J. Phys. : Condens. Matter. — 2002. — **14**. — P. 3333—3352.

Надійшла 26.01.2011

В.А. Гаценко, Т.Н. Лупашко, К.А. Ільченко

ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ЦИРКОНА ИЗ АМФИБОЛИТОВ
ЧЕМЕРПОЛЬСКОЙ СТРУКТУРЫ
СРЕДНЕГО ПОБУЖЬЯ

С целью качественной оценки степени метаморфогенной перекристаллизации в условиях амфиболитовой фации с помощью методов фотолюминесценции и инфракрасной спектроскопии изучены кристаллохимические особенности циркона (степень кристаллическости, состав примесных и собственных дефектов) из разных парагенезисов амфиболитов Чемерпольской структуры (северная часть Синицевского блока Голованевской шовной зоны). Для цирконов Среднего Побужья такие исследования проведены впервые. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при переходе от биотитовых амфиболитов к гранатовым постепенно возрастает степень несовершенства структуры кристаллов циркона. Процесс метамиктизации циркона сопровождается резким увеличением концентрации структурных водородсодержащих дефектов (ОН-групп, структурной молекулярной и вакуольной воды). Генетическая информативность вариаций параметра ФЛ — $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ — связана с кристаллохимическими особенностями циркона исходных и метаморфизованных пород и с взаимодействием его кристаллов с водными флюида-

ми, что служит диагностическим признаком обогащения минералообразующей среды водой в условиях амфиболитовой фации. В биотитовых амфиболитах Чернопольской структуры были найдены кристаллы циркона, которые, согласно спектроскопическим параметрам, соответствуют глубинным магматическим основным породам. Это позволяет считать биотитовые амфиболиты производными от основных пород (габброидов). До сих пор исследователи Среднего Побужья, датируя метаморфогенный циркон, могли оценить только время метаморфического преобразования исходных магматических пород.

V.O. Gatsenko, T.M. Lupashko, K.O. Ilchenko

PETROGENETIC ASPECTS OF SPECTROSCOPIC FEATURES OF ZIRCON FROM CHERMPIL STRUCTURE AMPHIBOLITES OF THE MIDDLE BUG REGION

This article presents the crystalchemical study of accessory zircon from Chempil structure amphibolites (Northern part of Synytskyi block of Golovanevsk Sutural zone of Ukrainian Shield). The precise photoluminescence (PhL) and infrared (IR) spectroscopy methods were used. For zircons from Middle Bug region such analysis was made for the first time. For individual zircon crystals from biotite- (Bt-) and garnet- (Gr-) amphibolites IR absorption and PhL spectra were recorded and interpreted. Origin and regular change of own and impurity defects composition and concentration were analysed.

The following conclusions were made: 1. In biotite amphibolites of the Chempil structure the zircon crystals with the spectroscopic parameters typical for deep magmatic rocks were revealed. They were similar to zircons from other geological abyssal objects of Ukrainian Shield and beyond it. Until now, the Middle Bug explorers were dealing with metamorphogene zircon. So by its isotopic age only the age of altered metamorphic magmatic rocks could be estimated. In garnet amphibolites zircon with properties characteristic for primary basites was not saved. This fact indicates stronger rocks' conversion giving rise to forming of garnet-bearing paragenesis. 2. Zircon crystal-

chemical parameters were substantially modified by the exposure of aqueous fluids. They also were strongly influenced by the *PT* parameters of amphibolites phase metamorphism and substantially differed from those of original rocks zircon. 3. The transition from Bt- to Gr-amphibolites has led to a gradual increase of the crystal structure imperfection (degree of structure metamectization). The last was accompanied by sharp increase in content of hydrogen species — OH-groups, structure molecular water and vacuole water in inclusions. The genetic informing of variations of the PhL parameter — the bands intensity ratio of defects $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^- / \text{SiO}_2^-$ is related to crystalchemical differences of zircons in the initial and metamorphic rocks and reflects their crystals interaction with water fluids. It is the diagnostic feature of water enrichment mineral-forming medium under amphibolites phase conditions. 4. A wide composition variety and ratio of own and impurity defects concentration in zircon from Bt-amphibolites are the evidences of the high degree of disequilibrium between the zircon (rock) and fluid content in metamorphic process and allows to assume that the fluid access on its crystals was time-limited. For zircons from Gr-amphibolites such equilibrium was probably reached. Reliability of this conclusion is confirmed by the increase of metamorphogene recrystallization degree of zircon-bearing rocks from Bt- to Gr-amphibolites within Chempil structure. It is reflected by their mineral composition. 5. According to results of our study, the zircons from Bt-amphibolites (specimen 10-67.4) are the least recrystallized and they are the most suitable for isotopic age analysis of initial rocks. The zircon with varying degree of metamorphogene recrystallization dominates in Gr-amphibolites. It may cause discordant values of absolute age of the last.

So, the spectroscopic peculiarities of zircon from Chempil amphibolites are rather informing in petrological aspect as its' own and impurity structure defects content and concentration contain some important genetic information. They allow reconstructing the terms of formation and further epigenetic transformations of initial rocks, that could be used to solve the questions of their genesis, partition and correlation.