

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.017>

УДК 549.514.81 : 548.4 : 549.514.51 (477.4)

**І.М. Герасимець, Г.О. Кульчицька, О.Є. Гречановська**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: Herasimets@i.ua

## ОСОБЛИВОСТІ ЦИРКОНУ З ВЕЛИКОВИСКІВСЬКОГО СІЄНІТОВОГО МАСИВУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

---

У сієнітах Великоvisківського масиву циркон перебуває в тісній асоціації з апатитом і мінералами рідкісноземельних елементів — бритоїтом, аланітом, чевкінітом, що спричинило підвищений інтерес до цього мінералу. Кристали циркону дослідили методом рентгенофазового аналізу (РФА) з метою порівняти їх з цирконами Азовського і Яструбецького масивів, у межах яких відомі рудопрояви Zr і REE. Порівняння цирконів за параметром ОКР (область когерентного розсіювання) показало, що за ступенем структурної однорідності кристали із сієнітів Великоvisківського масиву досить близькі до мінералу з Яструбецького масиву та відрізняються від Азовського. Разом з тим, за вмістом U + Th вони порівняні з останнім і відповідають найнижчій стадії опромінення. Характерною ознакою дослідженого циркону є наявність майже на усіх дифрактограмах рефлексу кварцу в області кутів  $2\theta = 26,5-27,5$ , а в області  $2\theta = 16-25$  — дифузне розсіювання рентгенівських променів, яке зазвичай спостерігається для аморфних відмін  $\text{SiO}_2$ . В цирконах Азовського і Яструбецького масивів на даний час рефлексів кварцу не виявлено. Низький вміст актинідів у дослідженому цирконі не дає підстав вважати, що кварц у ньому утворився внаслідок розпаду радіаційно пошкодженого мінералу на складові оксиди, хоча аморфний  $\text{SiO}_2$  і кристалічний  $\text{ZrO}_2$  можуть утворюватися під час відпаду метаміктного циркону. Причина низького ступеня кристалічності циркону вбачається в умовах кристалізації великовисківських сієнітів. Кристалізація циркону на тлі швидкого охолодження розплаву призвела до захоплення "неформульних" компонентів із подальшим їх витісненням утворені внутрішні тріщини та за межі кристала у вигляді аморфної силікатної речовини. Нанокристали кварцу утворилися у залікованих тріщинах кристалів циркону як результат часткової розкристалізації аморфної речовини.

*Ключові слова:* циркон, рідкіснометалева мінералізація, рентгенофазовий аналіз, область когерентного розсіювання, аморфна речовина.

**Вступ.** Циркон — один із найбільш вивчених мінералів на території України. Висока хімічна і механічна стійкість мінералу, поширення у породах різного генезису — від осадових до магматичних, зробили його об'єктом багатьох публікацій, наукових нарад, йому присвячені окремі випуски журналів. Наскрізний характер мінералу дає змогу використовувати його типоморфні ознаки для порівняння геологічних об'єктів і визначення їхнього генезису. Як акцесорний мінерал циркон найбільш поши-

рений у гранітоїдах, хоча у породах середнього складу він також не є рідкісним. До масивів сублужних і лужних сієнітів часто приурочені поклади цирконових руд. Прикладами таких масивів в Україні є Яструбецький на Волині, Азовський і Октябрський (Жовтневий) у Приазов'ї. З цирконовими рудами нерідко трапляються руди рідкіснометалеві, як це має місце в Азовському масиві, що також спричиняє підвищений інтерес до цього мінералу [10].

**Об'єктом нашого дослідження** став циркон із розрізнених тіл сієнітів на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону. Скупчення інтрузивних тіл сієнітів серед новоук-

© І.М. ГЕРАСИМЕЦЬ, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА,  
О.Є. ГРЕЧАНОВСЬКА, 2018

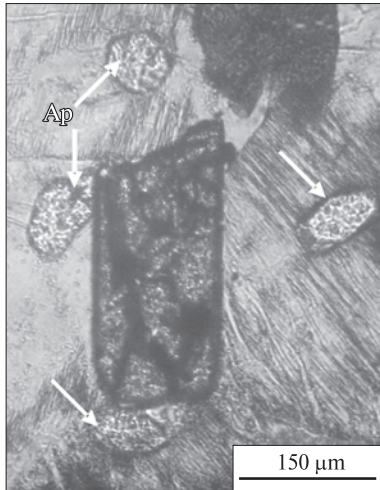


Рис. 1. Одноголовий кристал циркону в оточенні кристалів апатиту (Ap)

Fig. 1. A single-headed zircon crystal surrounded by apatite crystals (Ap)

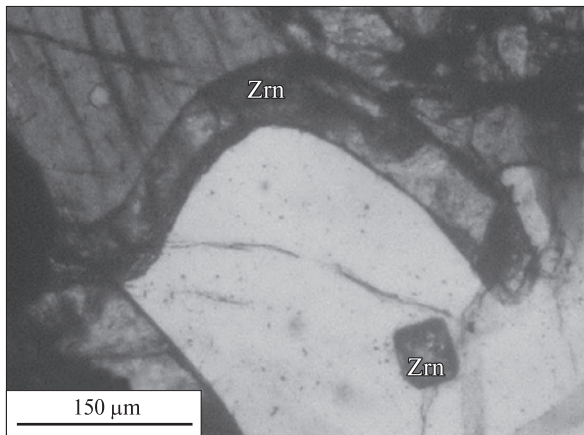


Рис. 2. Підковоподібний і дипірамідальний кристали циркону (Zrn) в олівін-піроксеновому сієніті

Fig. 2. Horseshoe and dipyramidal zircon crystals (Zrn) in olivine-pyroxene syenite

раїнських гранітів об'єднують під загальною назвою Великовисківський масив [6]. Лужно-польовошпатовий склад сієнітів і наявність Zr-REE акцесорної мінералізації спричинили інтерес до цього масиву як можливого аналога Азовського і Яструбецького сієнітових штоків. Головні породоутворювальні мінерали сієнітів — олівін (фаяліт), піроксен (геденбергіт), амфібол (гастингсит), ільменіт, санідин-мікропертит, анортотлаз-мікропертит, кварц (5–10 %). Акцесорні мінерали — циркон, апатит, чевкініт, аланіт, бритоліт, флюорит — ті ж самі, що в сієнітах Азовського штоку, хоча в дещо іншому співвідношенні. У Великовисківському масиві частіше трапляються апатит

і чевкініт, тоді як бритоліт і флюорит, навпаки, значно рідше. Циркон тісно асоціює з апатитом (рис. 1), рідше — з рідкісноземельними мінералами. Здебільшого кристали циркону та їх агрегати приурочені до периферії скупчень піроксену або амфіболу, тоді як чевкініт у вигляді дрібних кристаликів або виділень більшого розміру в сорочці з аланіту, бритоліту та ільменіту тяжіє до польвошпатових ділянок сієнітів. Чевкініт, як правило, ізотропний, аланіт і бритоліт частково анізотропні. Циркон постійно міститься у породі, але великих скупчень не утворює.

Кристали циркону досить різноманітні — від прозорих жовтих і бузкових до слабопрозорих коричневих, тріщинуватих. Розмір кристалів — від десятків до сотень мікрометрів. Існує декілька морфологічних типів кристалів циркону: а) майже міліметрові добре огранені поодинокі кристали дипірамідально-призматичного або короткопризматичного габітусу з плоскими гранями призми {110}; б) видовжені до голчастих кристали, іноді скіпетроподібні зазвичай меншого розміру; в) ще дрібніші, з викривленими гранями; г) дрібні дипірамідальні. У місцях найбільшого скупчення переважають кристали неправильної форми. Трапляються індивіди підково- і L-подібні, із заокругленими і розщепленими вершинами або одноголові (рис. 1, 2). Спостерігається чітка тенденція спотворення форми кристалів від сієнітів із фаялітом, геденбергітом та ільменітом до сієнітів із амфіболом, біотитом або змінним олівіном (рис. 3). Довкола деяких кристалів недосконалої форми спостерігається облямівка (<10 мкм) або скупчення блідо-зеленого ізотропного (аморфного) силікату з показником заломлення (~1,55) помітно більшим від показника калішпату. На відміну від бритоліту і чевкініту кристали циркону не оточені радіальними тріщинами. Тріщини, якщо вони є, відходять від облямівки або островків аморфного силікату довкола кристалів і заповнені цим самим силікатом. У найбільших тріщинах, коли ніколі схрещені, на чорному тлі можна побачити дисперсні індивіди анізотропної фази.

Всі виділення циркону анізотропні, однак перерізи з кольорами інтерференції високого порядку трапляються рідко. Забарвлення в схрещених ніколях плямисте, що може свідчити про неоднорідну структуру кристалів, наявність у них блоків із різним ступенем крис-

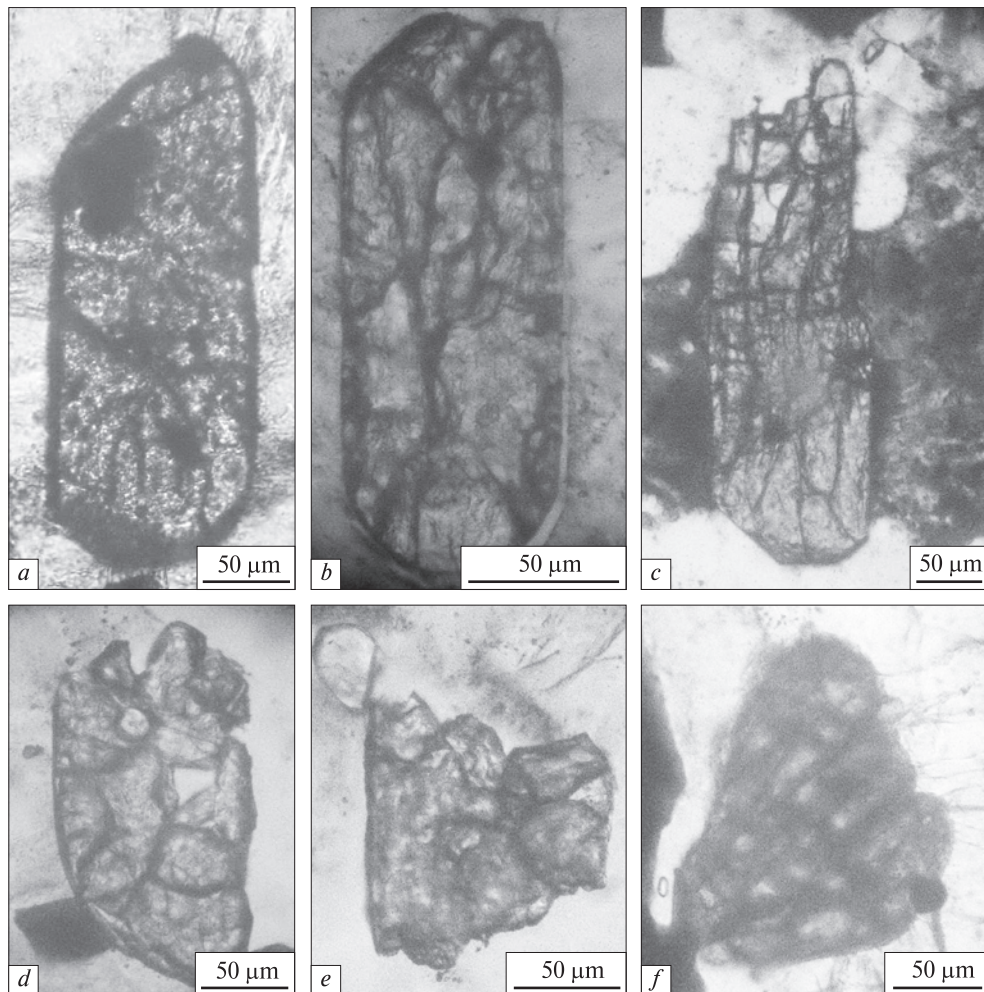


Рис. 3. Еволюція форми кристалів циркону від оливін-піроксенового (*a, b*) до амфіболового (*c–e*) і біотит-амфіболового (*f*) сієніту

Fig. 3. The evolution of the zircon crystals form from olivine-pyroxene (*a, b*) to amphibole (*c–e*) and biotite-amphibole (*f*) syenite

талічності. Форма блоків контролюється сухими тріщинами, що перетинають кристали у різних напрямках.

**Методи досліджень.** Кристали циркону досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) з метою визначення структурних параметрів мінералу, ступеня однорідності кристалів за таким параметром як область когерентного розсіювання (ОКР), щоб порівняти їх з аналогічними параметрами для цирконів Азовського і Яструбецького масивів. Умови аналізу: автоматичний дифрактометр ДРОН-3М з мідним випромінюванням ( $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Область сканування порошків циркону  $2\theta = 26–68$  і  $80–140$ , крок сканування —  $0,05$  град/с.

Розмір ОКР кристалів визначали методом апроксимацій дифракційного профілю досліджуваного зразка. За одержаними профілями

дифракційних ліній досліджуваного зразка ( $B$ ) і германію ( $b$ ), як еталона, розраховано напівширину ліній  $h00$  (600). Фізичне розширення ( $\beta$ ) дифракційної лінії зразка визначено з використанням функції проміжного розподілення Гаусса — Коші, в якому  $\beta$  зв'язане з напівшириною дифракційної лінії еталона і досліджуваного зразка залежністю:  $\beta = 0,5\{(B - b) + \sqrt{B(B - b)}\}$ . Розмір ОКР визначали за формулою Селякова — Шерера:  $L = 0,94 \lambda / \cos\theta \beta$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\theta$  — кут Брегга, а  $\beta$  — фізичне розширення дифракційного максимуму.

**Результати досліджень.** Для аналізу РФА було відібрано 22 проби кристалів циркону різної форми, забарвлення і прозорості. Як і очікувалось, циркон масиву характеризують різні параметри:  $a = 0,6612–0,6639$ ;  $c = 0,5986–$



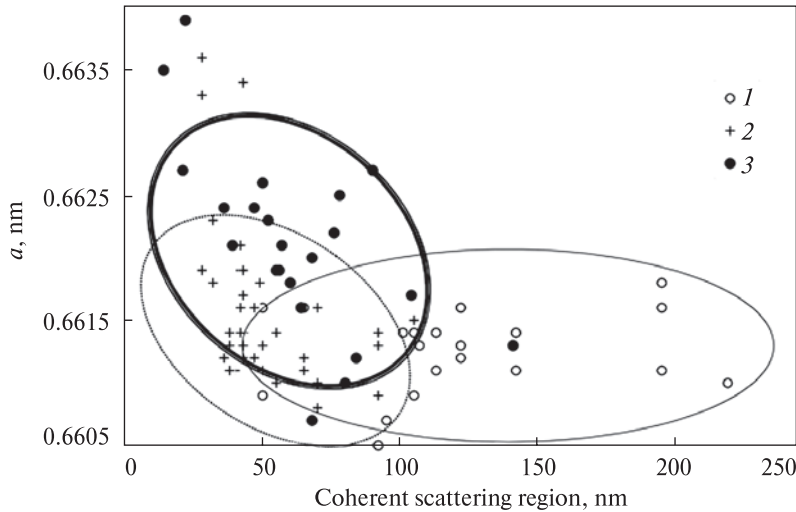


Рис. 4. Дискримінаційна діаграма для цирконів з сієнітів з рідкісно-металевою мінералізацією. Сієнітові масиви: 1 — Азовський [9], 2 — Яструбецький [9], 3 — Великоvisківський

Fig. 4. The discrimination diagram for zircons from syenites with rare-metal mineralization. Syenites massifs: 1 — Azov [9], 2 — Yastrubetsky [9], 3 — Velyka Vyska

0,6078 нм, що дещо виходять за рамки середньостатистичних даних ( $a = 0,6598\text{—}0,6618$ ;  $c = 0,5974\text{—}0,6019$  нм [2]). Найменші значення  $a$  і  $c$  отримано для прозорих кристалів, хоча чіткої кореляції фізичних властивостей кристалів і параметрів елементарної комірки не виявлено. Дифракційні рефлекси циркону відрізняються від стандартів меншою інтенсивністю і більшою шириною. Розраховані значення ОКР свідчать про невисокі значення розмірів кристалів циркону. Найбільш якісними, тобто з найбільшою ОКР (70—100 нм) є дрібні голчасті кристали, прозорі і не тріщи-

нуваті. На діаграмі (рис. 4) поле фігуративних точок циркону з великовисківських сієнітів майже збігається з таким для циркону з яструбецьких, і обидва вони значно поступаються за параметром ОКР циркону з меланократових сієнітів Азовського штоку [9]. Збіг існує для параметра  $c$  елементарної комірки, тоді як параметр  $a$  у великовисківських явно більший.

Характерною особливістю великовисківського циркону є наявність майже на усіх дифрактограмах рефлексів кварцу (в області кутів  $2\theta = 26,5\text{—}27,5$ ), що приводять до уширення дифракційної лінії (200) циркону, а в області  $2\theta = 16\text{—}25$  — дифузне розсіювання рентгєнівських променів, яке зазвичай спостерігається для аморфних відмін  $\text{SiO}_2$  (рис. 5). На дифрактограмах видно чітку позитивну кореляцію між інтенсивністю смуг кварцу та величиною області дифузного розсіювання. Розділені за допомогою програми *Fityk* лінії кварцу також широкі, що свідчить про малий розмір кристалітів цього мінералу. Такі явища на даний час не спостерігалися для циркону з Азовського і Яструбецького масивів попри те, що мікрвключення кварцу в ньому трапляються [5]. Оскільки для аналізу використано виокремлені кристали циркону, лінії кварцу можуть бути спричинені лише фазою цього мінералу всередині кристалів із великовисківських сієнітів.

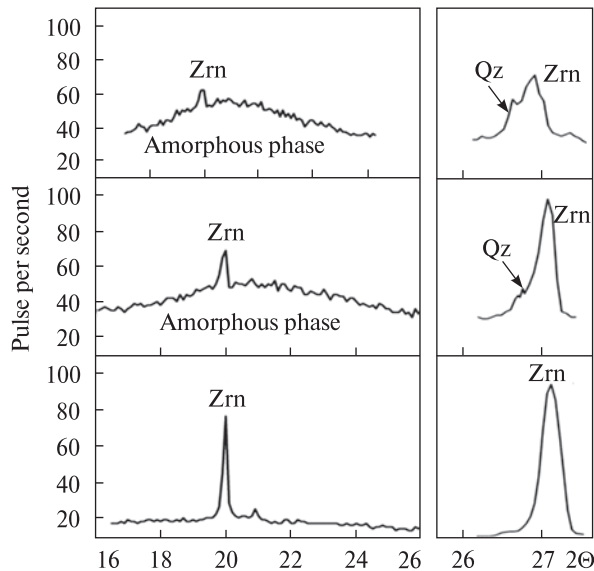


Рис. 5. Дифрактограми циркону з рефлексами кварцу. Кореляція інтенсивності піків кварцу (Qz), циркону (Zrn) і величини області дифузного розсіювання

Fig. 5. X-ray diffractogram of zircon with quartz reflexes. Correlation of quartz (Qz), zircon (Zrn) peaks intensity and magnitude of the diffuse scattering region

Шаgrenева поверхня зрізів кристалів циркону в шліфах не дає змогу розрізнити дрібні вклучення в ньому за допомогою оптичного мікроскопа. Електронно-мікроскопічні дослідження (*SEM*) показали наявність у цирконі різноманітних вклучень розміром 10—20 мкм,

в тому числі кварцу, які заслуговують на окрему публікацію. Кварц зазвичай утворює зростки з іншими мінералами, про двофазові включення кварц + амфібол і кварц + кальцит повідомлялося раніше [7]. Серед мінеральних включень у цирконі він трапляється не частіше за інші мінерали, однак останні, за винятком калішпату, РФА не фіксує. Очевидно концентрація виявлених *SEM* мінеральних включень, так само як у цирконі з Азовського масиву, надто низька для РФА. Отже, мікрвключення кварцу не можуть бути причиною появи його ліній на дифрактограмах циркону. Ймовірно рефлексі кварцу зумовлені нановключеннями, розмір яких (>3 нм) і концентрація (>5 %) задовольняють умови РФА.

**Обговорення результатів.** Теоретичний склад циркону — 67 %  $ZrO_2$  і 33 %  $SiO_2$ . Однак реальні кристали циркону містять домішки найрізноманітніших оксидів, вміст яких, за опублікованими відомостями [3], сягає кількох відсотків і більше, %:  $HfO_2$  — 5 і навіть 22—31;  $ThO_2$  — 1,5;  $UO_2$  — 5;  $UO_3$  — 2,2;  $Al_2O_3$  — 2,5;  $Fe_2O_3$  — 4,3;  $CaO$  — 4,7;  $REE_2O_3$  — 6,8;  $P_2O_5$  — 3,5;  $SO_3$  — 2,3;  $H_2O$  — 1,2 і навіть 10,9. У цирконі відмічено також домішки Ti, Mn, Mg, Sn, Nb, Ta, тоді як ізовалентний ізоморфізм доведено лише для  $Hf^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$  і  $(Th, U)^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ , гетеровалентний — для  $REE^{3+}Nb^{5+} \rightarrow 2Zr^{4+}$ ;  $REE^{3+}P^{5+} \rightarrow Zr^{4+}Si^{4+}$ ;  $Ca^{2+}S^{6+} \rightarrow Zr^{4+}Si^{4+}$ ;  $REE^{3+}O^- \rightarrow Zr^{4+}O^{2-}$ ;  $REE^{3+}OH^- \rightarrow Zr^{4+}O^{2-}$ . Допускають, що вірогідною є схема  $(OH)_4^{4-} \rightarrow [SiO_4]^{4-}$ . Очевидно, що наявність деяких домішок зумовлена не ізоморфними заміщеннями, а включеннями мінеральних фаз відповідного складу, тим паче, якщо хімічні аналізи було виконано за допомогою вагового методу.

Дійсно, вивчення кристалів циркону за допомогою сучасних фізичних методів (*EMPA*, *SEM*, *TEM*, *SXRF*, лазерна раман-спектроскопія, катодолюмінесценції тощо) уможливило виявити не лише їхню хімічну неоднорідність, часто концентрично-зональну, а також низку мінеральних фаз у вигляді включень у різних зонах кристала. У цирконі це включення бадделіту, гранату, рутилу, апатиту, мінералів Th (торит, торіаніт), Y (ксенотим-(Y), ітріаліт), *REE* (аланіт-(Ce), монацит), тортвейтиту, а також графіту, піроксенів, три- і диоктаєдричних слюд, хлоритів, смектитів, лужних польових шпатів, карбонатів, сульфатів [1, 17, 20 та ін.] і навіть золота [16] та діаманту [18].

Вважають, що циркон у магматичних породах кристалізується одним із перших, тому що його ідіоморфні кристали знаходять як включення у більш низькотемпературних мінералах даного парагенезису. Загадкою залишається як, навпаки, включення останніх потрапляють всередину кристалів циркону. Існування лише деяких із них можна пояснити розпадом твердих розчинів.

Кварц зазвичай трапляється у кристалах циркону разом із іншими мінералами і лише у цирконі з кварцитів він суттєво переважає. Окрім кварцу серед включень виявлено інші модифікації  $SiO_2$  — коесит і аморфний кремнезем [15, 17]. Той факт, що включення коеситу містяться в цирконі з ультрабаричних порід, свідчить про те, що поява того чи іншого типу включень залежить від умов утворення циркону. Можливе навіть заміщення кварцу коеситом у разі зміни умов і навпаки [21]. Причому зміна включень відбувається лише у зовнішніх оболонках кристалів циркону, кристалізованих чи перекристалізованих під дією зовнішніх чинників, тоді як у ядрі кристалів, навіть в умовах еклогітової фації, можуть зберігатися включення низькотемпературних мінералів. У всіх згаданих вище випадках діагностовано мікрвключення кварцу.

Нанорозмірні кластери складових оксидів ( $ZrO_2$  і  $SiO_2$ ) можуть утворюватись унаслідок нагрівання радіаційно пошкодженого циркону [14]. Підкреслено [22], що оксиди не виявлено у природних зразках, вони фіксуються лише після нагрівання метаміктних цирконів. Цей процес розпочинається вище 700—800 °C з розділення аморфної фази на кристалічний  $ZrO_2$  і склуватий  $SiO_2$  та завершується поступовим об'єднанням оксидів між 1100—1400 °C у нанокристали циркону (кілька сотень нанометрів). Якщо утворення нанокристалів поліморфних модифікацій оксиду цирконію, в т. ч. моноклінного бадделіту, під час відпалу метаміктного циркону неодноразово підтверджено, то кристаліти кварцу за допомогою електронних мікроскопів з високим розділенням (*HRTEM*) виявити не вдалося [12, 13, 19]. Не виявлено ліній кварцу на зразках радіаційно пошкодженого циркону з Південного Уралу, відпалених протягом 15 хв, хоча цього часу було достатньо, щоб ступінь кристалічності мінералу зроста [2].

Ефект кварцу низької кристалічності за допомогою РФА виявлено в цирконі з чаусов-

ських гранітів (Український щит) [4]. Мінерал містив близько 1 %  $UO_2$ , тому появу рефлексів кварцу пов'язали з радіаційним пошкодженням мінералу. За даними цих дослідників, рефлекси кварцу під час нагрівання від 700 до 900 °C зменшилися, тоді як фаза тетрагонального  $ZrO_2$ , навпаки, зародилася. Рефлекси кварцу знову підсилювались вище 900 °C одночасно зі збільшенням ступеня кристалічності циркону на тлі зменшення рефлексів оксиду цирконію.

Якщо розглядати утворення нанорозмірних включень кварцу у цирконі в контексті метаміктності, то потрібно задовольнити дві умови. По-перше, в цирконі має бути достатньо актинідів, щоб забезпечити опромінення кристалів  $\alpha$ -частинками зсередини. По-друге, метаміктизовані за сотні мільйонів років кристали мали зазнати нагрівання, щоб аморфний циркон розпався на оксиди-складники. Оскільки джерелом тепла у даному випадку міг бути лише магматичний розплав, метаміктний циркон мав би бути успадкованим із порід субстрату. Внутрішня анатомія кристалів це не підтверджує. Кристали належать до однієї генерації, хоча локальні умови їх росту і навіть граней кристала суттєво різні [7]. Можна припустити, що фактор часу сприяв переходу склуватого  $SiO_2$  в кварц, можливо, навіть розпаду на оксиди без нагрівання, але куди ж подівся оксид  $ZrO_2$ ? До того ж результати мікрорезонансного аналізу не підтверджують велику радіоактивність зразків. Із 17 кристалів лише один виявився з підвищеним вмістом U (1800 ppm), у решті вміст U + Th становить 200–500 ppm [7]. Відповідно до даних [19], такий вміст відповідає першій, найменшій стадії пошкодження мінералу. За такої дози опромінення розпаду силікату цирконію на складові оксиди не спостерігалось в жодному із описаних у публікаціях експериментах. Ці значення є порівнюваними з даними для циркону Азовського штоку (80–1000 ppm) і менші, ніж для Яструбецького (940–1900 ppm U + Th) [8]. Проте включення кварцу, як зазначалося вище, в останніх не виявлено. Невисокий вміст актинідів у дослідженому цирконі підтверджує факт відсутності радіаційних пошкоджень у довколишніх мінералах. Плекроїчні дворики оточують включення монациту в біотиті, навіть включення апатиту, і відсутні довкола циркону. Включення циркону у флюориті не провокують фіолетове за-

барвлення на контакті з флюоритом, як це мало місце в азовських лейкосієнітах [11]. Сумнівно, що метаміктний стан може бути причиною появи ліній кварцу на дифрактограмах дослідженого циркону.

Очевидно, причини утворення включень кварцу слід шукати в умовах кристалізації циркону у Великовисківському масиві. Результати нагрівання включень розплаву в цирконі показали дуже великі значення — 1300–1200 °C [7], більші за аналогічні вимірювання у цирконі з азовських сієнітів — 1250–870 °C [11]. Навіть якщо врахувати можливе розчинення стінок мінералу-господаря під час гомогенізації включень, значення залишаються великими. Про вищу температуру магми свідчить парагенезис мінералів у великовисківських сієнітах. Олівін і піроксен у них більш поширені порівняно з азовськими сієнітами, тоді як в яструбецьких сієнітах олівін взагалі відсутній. Лужний польовий шпат у великовисківських сієнітах представлений здебільшого високотемпературним санідин-мікропертитом, тоді як в Азовському і Яструбецькому масивах поширений лише анортотлаз-мікропертит. Водночас розміщення у породі і загальний вигляд кристалів не узгоджуються з роллю циркону як одного з перших мінералів кристалізації магми. Не всі кристали утворилися за високої температури: значна частина їх кристалізувалася після піроксену, разом із амфіболом або навіть калішпатом, на що вказує підпорядкованість форми кристалів циркону виділенням останнього (рис. 2).

Відомо, що в Азовському масиві, де взаємовідношення мінералів краще вивчені, в процесі кристалізації магми відбувалося постійне розділення розплаву на сольову і силікатну фракції, а останньої — на феро- і лужно-силікатну [11]. Циркон у цих сієнітах тяжіє до скупчень меланократових мінералів, хоча знахідки циркону відомі також серед лейкократового ядра масиву. З того, що нині відомо, Великовисківський масив не є настільки розширеним як Азовський або Яструбецький, однак з очевидною тенденцією до нерівномірного розподілення фемічних мінералів. Більша частина утвореного циркону приурочена до скупчень феровмісних мінералів і лише дрібні кристали — до лейкократових. Отже, циркон кристалізувався переважно із феро-силікатної фракції магматичного розплаву, відносно "сухої", разом з олівіном і піроксе-

ном, або водонасиченої, разом з амфіболом і залізистою слюдою. Не можна оминати той факт, що збільшення водонасичення розплаву визначало форму утворених кристалів циркону (рис. 3). Ймовірно, що спотворення форми відбувалось унаслідок захоплення "неформульних" компонентів, у тому числі гідратованого кремнезему, оскільки утворення кристалів відбувалося в локальній системі, в краплях феро-силікатного розплаву, що відокремилися від лужно-силікатного. У разі повільного охолодження кристалів надлишкові компоненти мали би сегрегувати і утворити ексолуційні фази різних мінералів за межами кристалів циркону або всередині них [20]. Невеликий розмір сієнітових тіл у Великоvisківському масиві не дає підстав припускати повільне зниження температури.

У зв'язку з цим увагу привертають облямівки і тріщини з аморфною силікатною речовиною довкола кристалів циркону. Внаслідок швидкого охолодження кристали тріскалися, а гідратований силікатний флюїд витіснявся у внутрішні тріщини і в тріщини довкола кристалів, де зберігся як аморфна силікатна речовина. Утворення нанокристалічного кварцу в разі її розкристалізації цілком імовірно.

Отже, на даному етапі досліджень найімовірнішим джерелом кварцової фази у цирконі може бути аморфна речовина, що міститься у залікованих тріщинах або у граничному шарі циркону поблизу тріщин. У праці [12] на прикладі одного кристалу циркону, дослідженого із застосуванням комплексу сучасних методів, переконливо показали зміну складу мінералу довкола внутрішньої тріщини. Причому най-

більш аморфною, з включеннями мінеральних фаз, виявилася саме зона тріщини.

**Висновки.** 1. Кристали циркону з Великоvisківського масиву є досить недосконалими. За величиною ОКР їх можна порівняти з цирконами Яструбецького масиву, тоді як ступінь кристалічності мінералу з Азовського масиву значно вищий.

2. У кристалах циркону методом РФА виявлено вірогідно нанорозмірну фазу кварцу. В аналогічних кристалах з Азовського і Яструбецького масивів кварц методом РФА не зафіксований.

3. Попри те, що мікроскопічні включення кварцу виявлено у цирконі, вони не є джерелом рефлексів на дифрактограмах через низьку концентрацію включень.

4. Низький вміст актинідів у цирконі та низка інших ознак не дають підстав вважати, що кварц міг утворитись унаслідок розпаду циркону на складові оксиди під дією радіоактивного випромінювання.

5. Причина низького ступеня кристалічності циркону може полягати в умовах утворення мінералу: швидке охолодження розплаву спричинило захоплення кристалами циркону "неформульних" компонентів з подальшим витісненням їх в утворені внутрішні тріщини і за межі кристала у вигляді аморфної силікатної речовини. Нанокристали кварцу утворились унаслідок часткової розкристалізації аморфної речовини у тріщинах.

*Автори висловлюють подяку С.Г. Кривдіку за надані фракції мінералів Великоvisківського масиву і шліфи порід, а також О.А. Вишневському за виконані SEM дослідження.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Вишневський О.А., Квасниця І.В., Шумлянський Л.В., Гурненко І.В. Циркон із білокоровицьких протерозойських пісковиків (кристаломорфологія, анатомія, хімічний склад, мінеральні включення, генезис) // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2015. — **12**. — С. 88—102.
2. Вотяков С.Л., Шапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микроразового датирования / Под ред. Н.П. Юшкина. — Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2011. — 340 с.
3. Годовиков А.А. Минералогия. — М. : Недра, 1973. — 647 с.
4. Калиниченко Е.А., Брик А.Б., Степанюк Л.М., Калиниченко А.М. Особенности структуры метамиктного циркона по данным РФА и ЯМР // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 3. — С. 34—44.
5. Квасниця В.М., Вишневський О.А., Квасниця І.В., Гурненко І.В. Дипірамідальні кристали циркону із лужних порід Приазов'я // Мінерал. журн. — 2016. — **38**, № 3. — С. 9—23. — doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009>
6. Кривдік С.Г., Безсмолова Н.В. Петрологічні та геохімічні особливості сієнітів Великоvisківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон, Україна) // Геол. журн. — 2011. — № 3. — С. 39—45.
7. Крочук В.М., Легкова Г.В., Галабурда Ю.А., Орса В.И., Усова Л.В. Кристаллогенезис циркона из сиєнітов Корсунь-Новомиргородского плутона (Украинский щит) // Мінерал. журн. — 1989. — **11**, № 6. — С. 18—29.



8. Левашова Е.В., Скублов С.Г., Ли Х.Г., Кривдик С.Г., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Алексеев В.И. Геохимия циркона и U-Pb возраст редкометалльного месторождения в сенинтах Украинского щита // Геология рудных месторождений. — 2016. — **58**, № 3. — С. 267—291.
9. Лупашко Т., Ильченко К., Гречановська О., Возняк Д., Кривдик С., Кульчицька Г. Кристалохімічні особливості циркону з сєнітів розшарованих інтрузій Азовського Zr, REE та Y родовищ // Мінерал. зб. — 2012. — **2**, № 62. — С. 158—172.
10. Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Кривдик С.Г., Левашова Е.В., Скублов С.Г. Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометалльных месторождений // Мінерал. журн. — 2014. — **36**, № 4. — С. 20—38.
11. Шеремет Е.М., Мельников В.С., Стрекозов С.Н., Козар Н.А., Возняк Д.К., Кульчицкая А.А., Кривдик С.Г., Бородиня Б.В., Волкова Т.П., Седова Е.В., Омельченко А.А., Николаев И.Ю., Николаев Ю.И., Сетая Л.Д., Агаркова Н.Г., Гречановская Е.Е., Фоций Н.В., Екатеринбург В.Н. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, руды, комплексные критерии поисков, проблемы эксплуатации). — Донецк : Ноулидж, 2012. — 374 с.
12. Anderson A.J., Wirth R., Thomas R. The alteration of metamict zircon and its role in the remobilization of high-field-strength elements in the Georgeville granite, Nova Scotia // *Canad. Mineral.* — 2008. — **46**. — P. 1—18. — doi: <https://doi.org/10.3749/canmin.46.1.1>
13. Capitani G.C., Leroux H., Doukhan J.C., Ríos S., Zhang M., Salje E.K.H. A TEM investigation of natural metamict zircons: structure and recovery of amorphous domains // *Phys. and Chem. Miner.* — 2000. — **27**. — P. 545—556.
14. Ewing R.C., Meldrum A., Wang LuMin, Weber W.J., Corrales L.Renè. Radiation Effects in Zircon // *Revs Miner. and Geochem.* — 2003. — **53**. — P. 387—425. — doi: <https://doi.org/10.2113/0530387>
15. Katayama I., Maruyama S. Inclusion study in zircon from ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Kokchetav massif: an excellent tracer of metamorphic history // *J. Geol. Soc.* — 2009. — **166**. — P. 783—796. — doi: <https://doi.org/10.1144/0016-76492008-019>
16. Kerrich R., King R. Hydrothermal zircon and baddeleyite in Val-d'Or Archean mesothermal gold deposits: characteristics, compositions, and fluid-inclusion properties, with implications fortiming of primary gold mineralization // *Canad. J. Earth Sci.* — 1993. — **30**. — P. 2334—2351. — doi: <https://doi.org/10.1139/e93-203>
17. Liu J., Ye K., Maruyama S., Cong B., Fan H. Mineral Inclusions in Zircon from Gneisses in the Ultrahigh-Pressure Zone of the Dabie Mountains, China // *J. Geol.* — 2011. — **109**, № 4. — P. 523—535. — doi: <https://doi.org/10.1086/320796>
18. Massonne H.-J., Nasdala L. Characterization of an early metamorphic stage through inclusions in zircon of a diamondiferous quartzofeldspathic rock from the Erzgebirge, Germany // *Amer. Miner.* — 2003. — **88**. — P. 883—889. — doi: <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-618>
19. Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. Alpha-decay event damage in zircon // *Amer. Miner.* — 1991. — **76**. — P. 1510—1532.
20. Spandler C., Hermann J., Rubatto D. Exsolution of thortveitite, yttrialite, and xenotime during low-temperature recrystallization of zircon from New Caledonia, and their significance for trace element incorporation in zircon // *Amer. Miner.* — 2004. — **89**. — P. 1795—1806. — doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-11-1226>
21. Ye K., Liou J.-Bo, Cong B., Maruyama S. Overpressures induced by coesite-quartz transition in zircon // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**. — P. 1151—1155. — doi: <https://doi.org/10.2138/am-2001-1004>
22. Zhang M., Salje E.K.H., Capitani G.C., Leroux H., Clark A.M., Schlüter J., Ewing R.C. Annealing of  $\alpha$ -decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study // *J. Phys.: Condensed Matter.* — 2000. — **12**. — P. 3131—3148.

Надійшла 05.04.2018

## REFERENCES

1. Vyshnevskyy, O.A., Kvasnytsya, I.V., Shumlyanskyy, L.V. and Gurnenko, I.V. (2015), *Zap. Ukr. Mineral. tov-va*, Vol. 12, Kyiv, UA, pp. 88-102.
2. Votyakov, S.L., Shchapova, Yu.V. and Khiller, V.V. (2011), *Crystal chemistry and physics of radiation and thermal effects in some U-Th-bearing minerals as a basis for the chemical microprobe age dating*, Institute of Geol. and Geochem. UB RAS, Ekaterinburg, RU, 340 p.
3. Godovikov, A.A (1973), *Mineralogy*, Nedra, Moscow, RU, 647 p.
4. Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Stepanyuk, L.M. and Kalinichenko, A.M. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 3, Kyiv, UA, pp. 34-44.
5. Kvasnytsya, V.M., Vyshnevskyy, O.A., Kvasnytsya, I.V. and Gurnenko, I.O. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 3, Kyiv, UA, pp. 9-23, doi: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009>
6. Kryvdik, S.G. and Bezsmolova, N.V. (2011), *Geol. Journ.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 39-45.
7. Krochuk, V.M., Legkova, H.V., Galaburda, Yu.A., Orsa, V.I. and Usova, L.V. (1989), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 11, No. 6, Kyiv, UA, pp. 18-29.



8. Levashova, E.V., Skublov, S.G., Ly, Kh.H., Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O. and Alekseev, V.I. (2016), *Geology of ore deposits*, Vol. 58, No. 3, Nauka, Moscow, RU, pp. 267-291.
9. Lupashko, T., Ilchenko, K., Grechanovskaya, E., Voznyak, D., Kryvdik, S. and Kulchytska, H. (2012), *Mineral. zb.*, No. 62, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 158-172.
10. Lupashko, T.N., Ilchenko, E.A., Kryvdik, S.G., Levashova, E.V. and Skublov, S.G. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, UA, pp. 20-38.
11. Sheremet, E.M., Melnikov, V.S., Strekozov, S.N., Kozar, N.A., Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O., Kryvdik, S.G., Borodynya, B.V., Volkova, T.P., Sedova, E.V., Omelchenko, A.A., Nikolaev, I.Yu., Nikolaev, Yu.I., Setaya, L.D., Agarkova, N.G., Grechanovskaya, E.E., Foshchiy, N.V. and Ekaterinenko, V.N. (2012), *The Azov rare-earth deposit of the Azov Sea region megablock of Ukrainian Shield (geology, mineralogy, geochemistry, genesis, ores, integrated exploration criteria, problems of exploitation)*, Noulidzh, Donetsk, UA, 374 p.
12. Anderson, A.I., Wirth, R. and Thomas, R. (2008), *Canad. Mineral.*, Vol. 46, pp. 1-18, doi: <https://doi.org/10.3749/canmin.46.1.1>
13. Capitani, G.C., Leroux, H., Doukhan, J.C., Ríos, S., Zhang, M. and Salje, E.K.H. (2000), *Phys. and Chem. Miner.*, Vol. 27, pp. 545-556.
14. Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, LuMin, Weber, W.J. and Corrales, L.René (2003), *Revs Miner. and Geochem.*, Vol. 53, pp. 387-425, doi: <https://doi.org/10.2113/0530387>
15. Katayama, I. and Maruyama, S. (2009), *J. Geol. Soc.*, Vol. 166, pp. 783-796, doi: <https://doi.org/10.1144/0016-76492008-019>
16. Kerrich, R. and King, R. (1993), *Canad. J. Earth Sci.*, Vol. 30, pp. 2334-2351, doi: <https://doi.org/10.1139/e93-203>
17. Liu, J., Ye, K., Maruyama, S., Cong, B. and Fan, H. (2011), *J. Geol.*, Vol. 109, No. 4, pp. 523-535, doi: <https://doi.org/10.1086/320796>
18. Massonne, H.-J. and Nasdala, L. (2003), *Amer. Miner.*, Vol. 88, pp. 883-889, doi: <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-618>
19. Murakami, T., Chakoumakos, B.C., Ewing, R.C., Lumpkin, G.R. and Weber, W.J. (1991), *Amer. Miner.*, Vol. 76, pp. 1510-1532.
20. Spandler, C., Hermann, J. and Rubatto, D. (2004), *Amer. Miner.*, Vol. 89, pp. 1795-1806, doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-11-1226>
21. Ye, K., Liou, J.-Bo, Cong, B. and Maruyama, S. (2001), *Amer. Miner.*, Vol. 86, pp. 1151-1155, doi: <https://doi.org/10.2138/am-2001-1004>
22. Zhang, M., Salje, E.K.H., Capitani, G.C., Leroux, H., Clark, A.M., Schlüter, J. and Ewing, R.C. (2000), *J. Phys.: Condensed Matter*, Vol. 12, pp. 3131-3148.

Received 05.04.2018

*И.Н. Герасимец, А.А. Кульчицкая, Е.Е. Гречановская*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: Herasimets@i.ua

#### ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНА ИЗ ВЕЛИКОВИСКОВСКОГО СИЕНИТОВОГО МАССИВА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

В сиенитах Великовисковского массива циркон находится в тесной ассоциации с апатитом и минералами редкоземельных элементов — бритолином, алланитом, чевкинитом, что привлекло повышенный интерес к этому минералу. Кристаллы циркона исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с целью сравнить их с цирконами Азовского и Ястребецкого массивов, в пределах которых известны рудопроявления Zr и REE. Сравнение параметров ОКР (область когерентного рассеяния) цирконов показало, что по степени структурной однородности кристаллы из сиенитов Великовисковского массива достаточно близки к минералам из Ястребецкого массива и уступают подобным из Азовского. Вместе с тем по содержанию U + Th они подобны последнему и соответствуют самой низкой стадии облучения. Характерный признак исследованного циркона — наличие почти на всех дифрактограммах рефлекса кварца в области углов  $2\theta = 26,5-27,5$ , а в области  $2\theta = 16-25$  — диффузное рассеяние рентгеновских лучей, которое обычно наблюдается для аморфных отличий SiO<sub>2</sub>. В цирконах Азовского и Ястребецкого массивов в настоящее время рефлексов кварца не обнаружено. Низкое содержание актиноидов в исследованном цирконе не дает оснований считать, что кварц в нем образовался в результате распада радиационно поврежденного минерала на составляющие окислы, хотя аморфный SiO<sub>2</sub> и кристаллический ZrO<sub>2</sub> могут образовываться при отжиге метамиктного циркона. Причина низкой степени кристалличности циркона видится в условиях кристаллизации великовисковских сиенитов. Кристаллизация циркона на фоне быстрого охлаждения расплава привела к захвату "неформульных" компонентов с последующим их вытеснением в образовавшиеся внутренние трещины и за пределы кристалла в виде аморфного силикатного

вещества. Нанокристаллы кварца образовались в заполненных трещинах кристаллов циркона как результат частичной раскристаллизации аморфного вещества.

*Ключевые слова:* циркон, редкометалльная минерализация, рентгенофазовый анализ, область когерентного рассеяния, аморфное вещество.

*I.N. Gerasimets, H.O. Kulchytska, E.E. Grechanovskaya*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy  
and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142  
E-mail: Herasimets@i.ua

#### PECULIARITIES OF ZIRCON FROM THE VELYKA VYSKA MASSIF (THE UKRAINIAN SHIELD)

In the Velyka Vyska syenite Massif zircon is closely associated with apatite and REE-minerals britholite, allanite, chevkinite that increased the interest of this mineral. The zircon crystals were investigated by of X-ray diffraction (XRD) in order to compare them with the zircons of the Azov and Yastrubetsky syenite Massifs, which also contains REE are known. A comparison of the CSR parameter (coherent scattering region) of the zircons showed that the degree of structural homogeneity of the crystals from the Velyka Vyska syenite Massif is similar as in the minerals from the Yastrubetsky Massif, and smaller that in those from the Azov Massif. However, the content of U + Th is similar to the latter and corresponds to the lowest stage of irradiation. On almost all diffractograms a characteristic feature of the investigated zircon is the presence of the quartz reflex in the range of  $2\theta = 26.5\text{--}27.5$ . At present time in zircons from the Azov and Yastrubetsky Massifs the quartz reflexes were not detected. The low content of actinides in the investigated zircon does not give grounds to assume that quartz was formed as a result of the decay of radiation-damaged minerals into the constituent oxides, although amorphous  $\text{SiO}_2$  and crystalline  $\text{ZrO}_2$  can form during annealing of metamict zircon. The reason for the low degree of crystallinity of the zircon is seen in the crystallization conditions of the Velyka Vyska syenites. The crystallization of zircon at rapid cooling of the melt led to the capture of "nonformular" components and their subsequent displacement into newly formed internal cracks and outside the crystal in the form of amorphous silicate. Nanocrystals of quartz were formed in the filled cracks of zircon crystals as a result of partial crystallization of amorphous substance.

*Keywords:* zircon, rare-metal mineralization, X-ray diffraction analysis, coherent scattering region, amorphous substance.