

С. Л. Вотяков, А. А. Краснобаев, Д. Р. Борисов,
В. Я. Крохалев

**ЦИРКОНЫ ДРЕВНИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ УРАЛА: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА, ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ
ЛАБОРАТОРНЫХ ТЕРМООБРАБОТКАХ**

*S. L. VOTYAKOV, A. A. KRASNOBAEV, D. R. BORISOV,
V. YA. KROKHALEV. ZIRCONS OF THE ANCIENT
METAMORPHIC COMPLEXES OF THE URALS:
SPECTROSCOPICAL PROPERTIES, DYNAMICS OF THE
TRANSFORMATION UNDER LABORATORY THERMAL
TREATMENT*

Zircons of the ancient metamorphic complexes have been studied by methods of X-ray - and thermostimulated luminescence, EPR, and optical absorption. These zircons were demonstrated to have properties like those of zircons from the Urals granitoids. For quantitative analysis of complex superposition spectra and their correlation in the various samples, computer methods of processing of spectroscopical data have been used. The results may be use as registration marks under analyses of zircons from other metamorphic complexes.

Особенности геологического строения и вопросы происхождения гнейсово-мигматитовых комплексов Урала детально изложены в ряде публикаций С. Н. Иванова, Г. А. Кейльмана и др. Наиболее изучены петрологическими и геохронологическими методами тараташский комплекс, представляющий палеоконтинентальный сектор Урала, а также ильменогорский, мугоджарский, максютовский и салдинский комплексы палеоокеанического сектора. Акцессорные минералы метаморфитов древних блоков Урала — интересный объект исследования в связи с проблемой палеореконокструкций раннедокембрийской земной коры. Ра-

нее [2] рассматривались минералогические характеристики акцессорных цирконов метаморфитов, нами исследованы их спектроскопические свойства.

Для цирконов метаморфитов амфиболитовой фации типоморфных минералогических характеристик выделить практически не удастся [2]; они характеризуются многообразием морфологических особенностей (формы, зонального строения), наличием разнообразных деформаций, залеченных трещин, признаками поверхностного растворения, наличием выростов новообразованных кристаллов, геохимической гетерогенностью, неоднородностью состава РЗЭ. Степень перекристаллизации ядер цирконов метаморфитов, по оптическому и микронзондовым данным, изменяется в широких пределах. Все это указывает на то, что цирконы метаморфитов — достаточно сложный объект для спектроскопических исследований, экспериментальные возможности которых позволяют работать не менее чем с 10—20 мг навесками цирконов, т. е. дают лишь интегральную характеристику образцов.

Цирконы древних метаморфических комплексов испытали сложную гамму экзо- и эндогенных воздействий, в первую очередь, связанных с давлением, температурой и авторадацией, вызывающей радиационную деструкцию образцов. Влияние большого числа внешних по отношению к кристаллу факторов (химизма среды, РТ-условий преобразования, возраста) и ряда внутренних факторов (содержания урана, тория и других изоморфных примесных ионов) на наблюдаемые спектроскопические характеристики образцов носит суперпозиционный характер. Вследствие этого генетическая интерпретация получаемых данных сталкивается с рядом трудностей. Для преодоления некоторых из них в настоящей работе предлагается использовать динамику изменения свойств при лабораторных термообработках в диапазоне 100—1100°C. Причем нами выделяются два температурных интервала, в пределах которых в цирконах реализуются физические процессы двух типов. В интервале 100—600°C преимущественно преобразуется система радиационных электронно-дырочных центров, все они отжигаются, некоторые образцы теряют окраску, исчезают отдельные полосы в спектрах их рентгенолюминесценции (РЛ), стимулируется процесс диффузии кислородных вакансий. В интервале 600—1100°C в цирконах происходит значительная термоактивированная диф-

фузия примесных катионов, залечивание радиационных тепловых клиньев, рекристаллизация, упорядочение структуры. При этом у низкокристаллических разностей значительно снижается степень их метамиктности. Основное внимание в работе уделено изучению динамики изменения спектроскопических свойств цирконов как возможного типоморфного признака образцов из определенного метаморфического комплекса.

Методы исследования и подготовка проб

Люминесцентные измерения. Образцы помещались в вакуумный металлический азотный криостат, позволяющий варьировать температуру (охлаждать-нагревать образец со скоростями 0.2—0.4 К/с в интервале температур 77—500 К). Рентгеновское облучение образцов осуществлялось через бериллиевое окно в криостате от трубки с медным анодом, работающей при напряжении 30—50 кВ и токе до 10 мА. При анализе спектрального состава РЛ и ТСЛ между образцом и фотоприемником помещался дифракционный монохроматор МАР-2. Запись спектрального состава ТСЛ в интервале от 220 до 600 нм осуществлялась за время 10—90 с. Для каждого пика ТСЛ удавалось записать до трех-пяти спектров. В качестве светоприемника использовался ФЭУ-39А, чувствительный в диапазоне 200—600 нм. Усиление, обработка и запись сигналов люминесценции осуществлялась в постоянноточном режиме. Температурные зависимости яркости стационарной РЛ получены в условиях охлаждения образца.

Для наведения низкотемпературной ТСЛ нами использовалось рентгеновское облучение образцов при 77 К в течение 300 с.

ЭПР измерения выполнены на спектрометре X-диапазона РЭ-1306 при комнатной температуре.

Спектры поглощения получены на двухлучевом спектрофотометре Specord-UV VIS в области 13000—30000 см⁻¹ на мозаичных препаратах, собранных из микрокристаллов циркона на кварцевой подложке.

Исследованы акцессорные цирконы салдинского (22 пробы), мугоджарского (16), максютовского (6), сысертского (2), тараташского (15) и ильменогорского комплексов (свиты: ильменогорская — 13 проб, селянkinская — 12 проб), причем в рамках одной монофракции нами выделялось несколько разновидностей циркона, различающихся своими магнитными свойствами, онтогенией, составом при-

месей. В настоящей работе изучены свойства этих разновидностей, причем индексы «а—г» у проб соответствуют их различной магнитности («а» — наиболее магнитная фракция), а индексы 1—4 — различной крупности зерен. В табл. для отдельных проб мугоджарского комплекса приведены данные по содержанию в них U и Pb. Видно, что различия по содержанию В достаточно значимы: оно уменьшается в ряду «а—г» разновидностей.

Отжиги и облучения. Наиболее типичные пробы были подвергнуты различным лабораторным обработкам: 1) отжигам на воздухе в интервале температур 100—1100 °С, длительностью от 15 до 200 минут; 2) обработке при 500 °С в нейтральной и кислой (растворы HCl, HF) средах при давлениях до 1 Кбар в течение 80 часов. В опытах, выполненных совместно с В. К. Пуртовым, использовались золотые ампулы объемом 2—3 см³, масса проб составляла 50 мг. При данных экспериментальных условиях доля растворенного и перекристаллизованного циркона пренебрежимо мала. Подобные обработки могут приводить к существенному изменению степени кристалличности, перераспределению примесных ионов по структурным позициям, «растворению» газовой-жидких включений и др.

Результаты и их обсуждение

Рентгенолюминесценция. На рис. 1 приведены типичные для цирконов метаморфитов спектры РЛ при комнатной и азотной температурах. Видно, что спектр является суперпозицией нескольких широких полос, природа которых обсуждается ниже, и ряда узких линий. Наблюдаемые узкие линии на спектре на основе сопоставления с синтетическими цирконами, активированными РЗЭ, соотнесены с различными f-f переходами ионов Dy³⁺, Gd³⁺ и др.

Ранее [1, 3] в цирконах гранитоидов Урала нами наблюдались подобные (как по составу полос, так и по интегральной яркости) сложные спектры РЛ, т. е. цирконы метаморфитов по спектрам РЛ качественной спецификой не обладают (исключение составляют цирконы салдинского комплекса, основная часть которых по интегральной яркости почти на порядок выше чем у цирконов гранитоидов; они же характеризуются достаточно специфической формой спектра РЛ: низким отношением яркостей широких полос и иона Dy³⁺). В связи с этим актуальна задача количественного анализа спектров. Подобная возможность

Таблица

Параметры ЭПР и люминесценции цирконов
мугоджарского метаморфического комплекса

№2	№2№2	Содержание, мкг/г		Интенсивности						
				ЭПР центров отн. ед		РЛ центров, отн. ед				
				U	Pb	I1	I2	C	Dy	B
1	1077a34			4.70	10.50	33	21	21	4	8
2	1077 r4	526.02	36.00	2.10	3.70	43	34	30	6	11
3	1078 r4					38	27	31	6	8
4	1079 a2			2.60	5.00	12	9	14	1	1
5	1079 r4			3.70	20	18	20	3	3	
6	1080 a1	1360.04	83.81	0.00	0.00					
7	1080 a51	1301.29	104.96							
8	1080 r1	800.28	53.01			42	28	42	5	8
9	1081 r					90	20	42	3	10
10	1082a					35	2	26	1	3
11	1082r4					113	20	50	4	8
12	1083a					42	3	24	1	3
13	1083 r4					105	12	44	3	7
14	1084a4					38	7	21	5	7
15	1084 r4	327.99	26.46			212	60	90	1	28
16	1084д2	221.82	21.33							
17	1086 r4	420.24	25.50			81	12	55	2	8
18	1087a4					35	34	28	4	6
19	1087 a4	550.29	40.24	1.50	2.80	69	102	53	3	16
20	1088r4	176.83	22.42			330	23	190	100	0
21	1089 бв4	118.93	11.29							
22	1089 бд	82.38	9.62							
23	1089r	83.90	10.08			575	168	168	4	168
24	1090 r			2.50	6.00	196	11	74	1	21
25	1090д			3.00	8.60					
26	1091a4			3.90	6.60	38	3	1	3	
27	1091 r4			5.80	9.20	74	13	43	1	6
28	1092в					48	4	14	1	3
29	1098a1	1564.85	115.61			12	4	11	1	1
30	1098 r				28	22	27	5	6	
31	1098 в34	507.33	32.24							

Примечание. Пробы 1 — 3 — гнейсовый блок Кумыс—Булак;
4—8 — кандыкаринская толща; 9 —16 —Каиндынский гнейсовый
массив; 17—шигирская свита; 18, 19 — шаникенская толща; 20—
25 — Малысайский массив; 26, 27, 29 — 31 — тулпсайская тол-
ща; 28 — Булексайский массив.

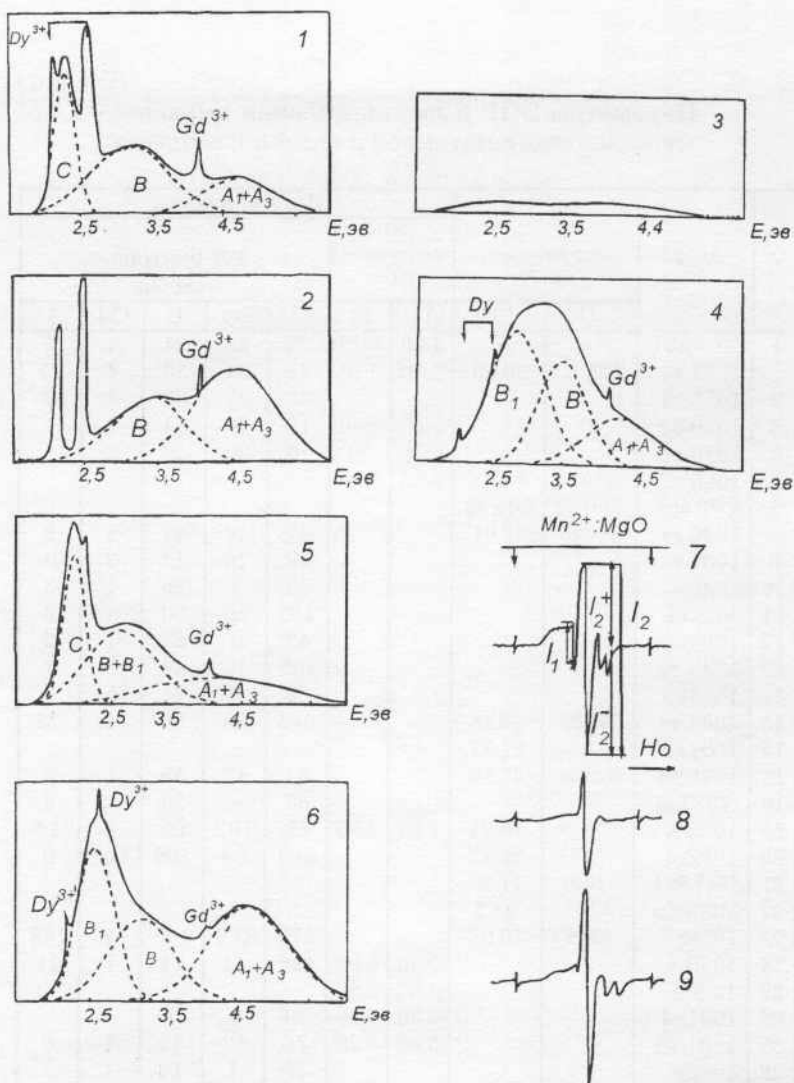


Рис. 1. Типичные спектры рентгенолюминесценции (1—6) и ЭПР (7—9) цирконов из метаморфических комплексов Урала: салдинского (1, 2, 7), тараташского (3, 4, 8), мугоджарского (5, 6, 9). 1, 3, 5, 7—9 — исходное состояние образцов, 2, 4, 6 — после отжига при 1100°C. Пунктиром показано разложение спектров на составляющие полосы гауссовой формы. 2 — сильно- и 3 — слабо- магнитные фракции

открывается при использовании компьютерной обработки спектров, что и выполнено в настоящей работе. Для анализа вклада отдельных широких полос в суммарный спектр нами проведено его разложение на отдельные составляющие гауссовой формы в энергетическом масштабе по программе Peakfit. Сохраняя введенные в работе [3] обозначения центров люминесценции (ЦЛ А, В, С) нами выделяются те же три основные группы широких полос в УФ (240—320 нм), в ближней УФ и сине-зеленой (350—500 нм), а также желтой (520—600 нм) областях спектра.

С-полоса. При комнатной температуре значительный (до 30 % по площади) вклад в спектр вносит желтая полоса С, которая удовлетворительно аппроксимируется гауссовой линией с максимумом 550—590 нм и шириной 0.40—0.50 эВ. Полученные ранее данные [3] свидетельствуют о сложной, неэлементарной природе желтой люминесценции цирконов при их фотовозбуждении. Однако при рентгеновском возбуждении основной вклад в спектр вносят центры, связанные с дефектными $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_2]^-$ группировками, обусловленными моно- и дивакансиями кислорода. Как показано ниже методом ЭПР, они распространены и в цирконах метаморфитов.

Яркость С-полосы варьирует по образцам более чем на порядок: она максимальна в цирконах Салды, минимальна в цирконах Тараташа (рис. 2). Таким образом в высококристаллических разностях — салдинских цирконах, степень метамиктности которых не превосходит 1—2 %, радиационно-стимулированные группировки $[\text{SiO}_3]^{3-}$, $[\text{SiO}_2]^-$ характеризуются наибольшей яркостью свечения, хотя число их невелико, т.е. между собой они не взаимодействуют — являются изолированными. По мере увеличения степени метамиктности образцов число этих группировок возрастает, но яркость их свечения, как показывают экспериментальные данные, при этом не увеличивается. По-видимому, они перестают быть изолированными — происходит образование их ассоциатов, начинает проявляться их взаимодействие между собой. Рентгеновское облучение этих метамиктных образцов сопровождается свечением в области с-полосы существенно меньшей яркости, чем в высококристаллических разностях. Нельзя

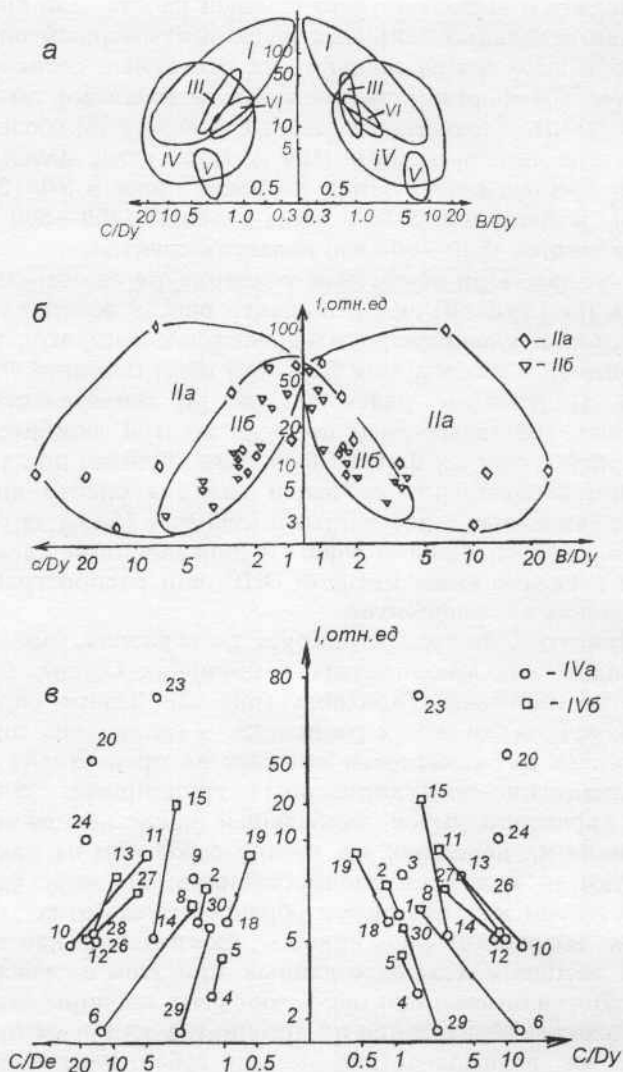


Рис. 2. Соотношение интегральной яркости рентгенолюминесценции (I) и интенсивности отдельных центров свечения C, B, Dy³⁺ в цирконах метаморфических комплексов: салдинского (I), ильменогорского (IIa — ильменогорская свита, IIб — селяннинская), сысертского (III), мугоджарского (IVa — слабо- и IVб

— сильномагнитные фракции), тараташского (V), максютовского (M1). Номера у точек на рис. 2в соответствуют номерам проб в табл.

исключить, что по мере роста метамиктности в цирконах возрастает концентрация центров тушения люминесценции, в качестве которых могут выступать дефекты $[\text{SiO}_4]^{5-}$, широко распространенные, как показано ниже, в метамиктных разностях.

При снижении температуры наблюдения от комнатной до 77 К яркость С-полосы изменяется незначительно. Оптимальна для ее наблюдения температура в области 300 К. При лабораторных термообработках С-полоса отжигается в интервале до 500—600°C, причем отжиг изменяет лишь интенсивность полосы, ее контур практически не деформируется. Высокобарические термообработки при 500°C и 1 кбар также приводят к отжигу С-полосы, т. е. повышение давления практически не изменяет ее термостабильности.

В ближней УФ и сине-зеленой области спектра (в интервале от 350 до 500 нм) сосредоточено до 50 % интегральной яркости излучения при рентгеновском возбуждении цирконов. Контур линии излучения в этом диапазоне спектра носит явно неэлементарный характер, его удается аппроксимировать двумя гауссовыми полосами (см. рис. 1), с максимумами 370—380 и 490 нм (далее В и В1-полосы, соответственно), с ширинами 0.9 и 0.5 эВ, (данные для температуры наблюдения 300 К). Относительный вклад полос изменяется от 1:1 (в цирконах Мугоджар) до 1:0 (в цирконах Салды). При снижении температуры наблюдения до 77 К яркость излучения в указанной области практически остается постоянной (или незначительно уменьшается), ширины полос уменьшаются на 0.10—0.15 эВ, максимум коротковолновой практически не изменяется, а длинноволновой — сдвигается до 510—520 нм. Сопоставление полученных данных с ранее опубликованными по синтетическим цирконам и бадделейтам [1,3] позволяет предположить, что соответствующие ЦЛ связаны с ионами титана, изоморфно замещающими катионы циркония в регулярных додекаэдрах ZrO_8 с симметрией D2d (В-полоса с максимумом 370—380 нм) и более низкосимметричных полиэдрах ZrO_7 , характерных для фазы ZrO_2 (В1-полоса с максимумом 490 нм). Заметим, что в высококристаллических разностях — цирконах салдинского комплек-

са (степень метамиктности не выше 1—2 %) В1-полосы, связанной с ионами титана в дефектных узлах, не регистрируется; напротив, в тараташских, мугоджарских и других метамиктных цирконах она достаточно интенсивна. Таким образом радиационное разрушение образцов — их метамиктизация, причем достаточно высокие ее стадии, сопровождается появлением дефектных титановых узлов. При этом нами не исключается и возможная генетическая природа этих дефектов, как связанных с исходной гелеобразной фазой ZrO_2 .

Высказанные положения подтверждаются результатами исследования цирконов после термообработок на воздухе. В интервале температур до $600^\circ C$ интенсивности В и В1-полос практически не изменяются. При этом залечивания радиационных дефектов, а также значительной диффузии катионов из фазовых примесей и гомогенизации включений не происходит. Повышение давления до 1 Кбар при тех же температурах обработки значимых изменений также не вызывает. При более высокотемпературных (до $1100^\circ C$) отжигах на воздухе яркости полос возрастают в 10—20 раз, причем коэффициент роста яркости весьма значимо варьирует по образцам (рис. 3). При этом происходит также значительная деформация контура огибающей линии, т. е. соотношение вкладов В и В1-полос изменяется по сравнению с исходным состоянием кристаллов (см. рис. 1). Физически это связано с рекристаллизацией метамиктных разностей, с изменением доли ионов титана в дефектных, низкосимметричных узлах решетки. Динамика изменения яркости в цирконах из разных метаморфических комплексов весьма различна (см. рис. 1, 3). В высококристаллических разностях салдинского комплекса контур линии в УФ и сине-зеленой области спектра при отжигах практически не деформируется. Как в исходном, так и в конечном состоянии основной вклад в него вносит В-полоса. В среднеметамиктных цирконах ильменогорского, максютовского, сысертского комплексов доля В1-полосы уменьшается, она носит в отожженных образцах подчиненный характер. Можно полагать, что природа образования дефекта В1 в этих цирконах — радиационная. Напротив, в цирконах мугоджарского и отдельных пробах тараташского комплекса при отжиге В1-полоса становится

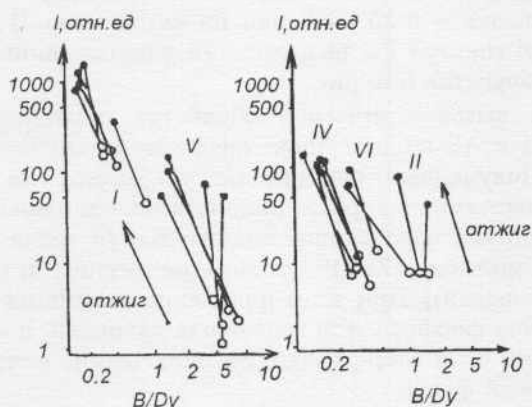


Рис. 3. Динамика изменения интегральной яркости рентгенолюминесценции (I) и интенсивностей отдельных центров свечения Ce, V, Dy^{3+} в цирконах метаморфических комплексов при отжиге на воздухе при 1100°C . Условные знаки здесь и далее те же, что и на рис. 2 (незалитые — исходное состояние цирконов, залитые — после отжига).

доминирующей на спектре, т. е. число низкосимметричных центров титана при этом не уменьшается, а даже возрастает. Можно предположить, что степень прохождения процесса рекристаллизации в них ограничена, по-видимому, из-за их существенного отклонения от стехиометрии, особенностей примесного состава. Иными словами, этот результат указывает на генетическую природу V1-дефекта в этих цирконах или в более широком плане на генетическую природу их метамиктного состояния.

A-полосы. При комнатной температуре излучение в ближней УФ-области (A-полосы) в цирконах метаморфитов малоинтенсивно: доля площади в суммарном спектре не превосходит 15%. Введенные ранее [1, 3] A1 и A3-полосы с максимумами 260 и 300 нм на спектрах практически не разрешаются, они дают одну широкую (1.2—2.0 эВ) огибающую с максимумом в области 290—300 нм. Появление данных полос связано, следуя [3], с наличием в структуре цирконов дефектных циркониевых узлов, ассоциированных с примесными ионами фосфора в позиции кремния или с щелочным катионом в междуузлии.

Отмеченные A1 и A3-полосы при отжигах образцов в области до $500\text{--}600^\circ\text{C}$ практически не изменяются ни по амплитуде, ни по форме. Последующий отжиг при 600--

1100°C вызывает значительный (в салдинских — в 5 раз, в тараташских — в 25 раз) рост их амплитуды. В широкой огибающей спектра РЛ выделить их удается лишь при машинной обработке (см. рис. 1).

При высокобарической обработке цирконов (500°C, 1 кбар) А1 и А3-полосы практически не меняются по амплитуде. Полученные результаты указывают на то, что лишь высокотемпературные рекристаллизационные отжиги стимулируют образование значительного числа ассоциативных комплексов $[Zr+P^{5+}(\text{тетраэдрический})]$ и $[Zr+Me^+(\text{междуузельный})]$. При этом появление входящих в их состав ионов фосфора или щелочных катионов, по-видимому, связано с их диффузией из включений, в частности, ксенотимовой фазы.

При охлаждении образцов до 150—77 К в ближней УФ области появляется и значимо возрастает по амплитуде А2-полоса с максимумом 280 нм. Ранее [3] нами предполагалась связь данной полосы со свечением собственных структурных группировок, указывалось на то, что свечение этого типа тушится — его яркость уменьшается при активации синтетических цирконов ионами РЗЭ и элементов группы железа. В цирконах метаморфитов сохраняется та же тенденция — яркость А2-полосы уменьшается при возрастании количества изоморфных примесей в минерале, как в рамках образцов, представляющих одну пробу, так и при сопоставлении образцов из разных комплексов.

TR^{3+} . Как известно [1], в цирконах метаморфитов, по данным химического анализа представлены практически все РЗЭ, причем соотношение легких и тяжелых весьма значимо варьирует по образцам из разных комплексов. Тем не менее при реализованных экспериментальных условиях в спектрах РЛ цирконов метаморфитов из ионов РЗЭ фиксируются линии, соответствующие лишь ионам Dy^{3+} и Gd^{3+} (см. рис. 1), в отдельных случаях дополнительно наблюдаются линии иона Tb^{3+} . Подобная особенность была отмечена нами ранее [3] и для цирконов гранитоидов. Как нам представляется, это связано с двумя причинами. Во-первых, неструктурным вхождением части ионов РЗЭ или их структурным вхождением с существенным искажением симметрии кристаллографической позиции замещаемого иона Zr^{4+} за счет различной локальной компенсации недостаточного заряда при гетеровалентной схе-

ме замещения [$\text{TR}^{3+} - \text{Zr}^{4+}$]; эти РЗ-ионы на спектрах РЛ не проявляются. Во-вторых, как показали экспериментальные исследования синтетических цирконов, активированных двумя различными РЗЭ [3], происходит значительная передача энергии возбуждения от иона одного РЗЭ к иону другого, что вызывает тушение свечения первого и увеличение яркости свечения второго. Это явление сенсбилизации должно быть характерно и для природных разновидностей, для них большую роль должно играть и взаимодействие ионов РЗЭ с собственными дефектами матрицы, что также может вызывать тушение свечения на спектрах РЛ ионов отдельных РЗЭ. Заметим, что интенсивность свечения ионов Dy^{3+} и Gd^{3+} изменяется не всегда пропорционально по образцам (отношение их яркостей варьируется от 0.1 до 0.5), несмотря на близость кристаллохимических свойств этих ионов, в частности, их ионных радиусов (1.19 и 1.17 Å, для координационного числа 8).

Вариации люминесцентных спектров цирконов могут быть наглядно представлены на диаграмме, связывающей интегральную яркость их РЛ и параметры B/Dy , C/Dy (см. рис. 2). Выделяется общий тренд, охватывающий все изученные пробы, на котором с увеличением интегральной яркости свечения параметры B/Dy и C/Dy уменьшаются. Поля на диаграмме, соответствующие цирконам салдинского, мугоджарского, тараташского комплексов обособляются, а поля цирконов ильменогорского и максютовского перекрываются. Выстраивается ряд (цирконы салдинского, сысертского, ильменогорского, максютовского, мугоджарского и тараташского комплексов), в котором возрастает дефектность образцов, степень нарушенности их структуры. Обращает на себя внимание и то, что поля, соответствующие цирконам тараташского, ильменогорского, максютовского комплекса, компактны. Поля, соответствующие цирконам салдинского и мугоджарского комплексов, занимают на диаграмме протяженные области. Поля, соответствующие цирконам ильменогорской и селянкинской свит, значительно перекрываются между собой, причем вариации свойств образцов ильменогорской свиты — выше. Анализ люминесцентных данных для различных разновидностей в рамках одной монофракции цирконов мугоджарского комплекса (см. табл., рис. 2 б) показывает, что с уменьшением магнитности пробы (стрелка на рис. 2 б) интегральная яркость ее РЛ возрастает, а отношения C/Dy

и V/Dy уменьшаются. Полученные данные согласуются с общим трендом изменения люминесцентных свойств при переходе от высокометамиктных к кристаллическим разностям.

Изученные цирконы обладают различной степенью метамиктности, поэтому сравнение их спектров РЛ проведено нами (см. рис. 2—4) на основе относительных параметров, в частности, интенсивностей свечения дефектов, нормированных на яркость РЛ Dy^{3+} , принятого в качестве внутреннего репера. Все изученные образцы тараташского комплекса образуют единый тип по значениям относительных параметров спектров: $C/Dy = (1.9—4.5)$, $V/Dy = (4.9—9.0)$, $Gd/Dy = (0.4—0.2)$, $Al/Dy = (0.2—0.5)$. Большинство (17 из 22) типичных для салдинского комплекса составляют ярко люминесцирующие цирконы, у которых введенные параметры составляют, соответственно, $0.2—0.1$, $0.15—0.8$, $0.05—0.2$, $0.05—0.5$ (при этом нами встречен ряд слабо и среднелюминесцирующих образцов, у которых параметры близки к таковым у тараташских цирконов). Однозначная генетическая интерпретация наблюдаемых различий у образцов тараташского и салдинского комплексов затруднительна, тем не менее можно отметить следующее. Наиболее значимые различия проявляются у этих образцов по параметрам C/Dy и V/Dy . Первый из них отражает раз-

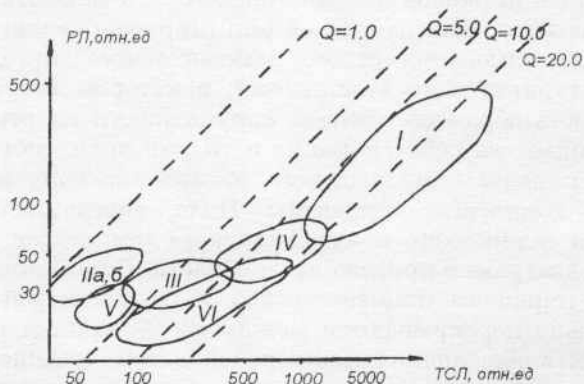


Рис. 4. Соотношение интенсивностей V -полосы в спектрах рентгено- и термостимулированной (в пике 155—160 К) люминесценции в цирконах метаморфических комплексов.

личия по дозе облучения, стимулирующего образование ЦЛ С в цирконах (в тараташских параметр C/Du больше). Повышенные значения второго параметра B/Du типичны для цирконов глубинных гранитоидов [3]. Заметим, что большие значения B/Du характерны для тараташских цирконов.

Термолюминесценция. После низкотемпературного рентгеновского облучения в образцах запасается незначительная светосумма. Ее высвечивание при нагревании происходит в пике 155—160 К, имеющем ширину 25—30 К, центры свечения — примесный ион Du^{3+} и дефект В. О наблюдении подобного пика ТСЛ в цирконах из гранитоидов Урала сообщалось в работе [3], однако моделей соответствующего центра захвата (ЦЗ) электронов (дырок) предложено не было, вопрос о природе ЦЗ остается открытым и в настоящее время. После высокотемпературного (1100°C) отжига цирконов эффективность светозапасания в пике 155—165 К значительно возрастает, что позволяет предположить примесную природу соответствующего ЦЗ, поскольку дефекты, связанные с кислородными вакансиями, при отжиге необратимо залечиваются.

На рис. 3, где приведены данные по интенсивности пика ТСЛ 155—160 К и яркости РЛ в В-полосе, наглядно видно, что у образцов значительно варьируют как сами величины этих двух интенсивностей, так и соотношение их между собой. Наиболее древние высокометамиктные тараташские и ильменские цирконы характеризуются низкой яркостью как РЛ, так и ТСЛ. По мере снижения степени метамиктности образцов (уменьшения их возраста) от тараташских к сысертским, максютовским, мугоджарским и салдинским цирконам яркости их РЛ и ТСЛ возрастают, причем можно говорить о качественной пропорциональности их роста.

Ранее [3] нами отмечалось, что для количественной оценки светозапасания (оценки концентрации оптически активных центров захвата — ОАЦЗ) целесообразно использовать параметр Q , определяемый как отношение интенсивности ТСЛ при температуре максимума пика к интенсивности РЛ того же ЦЛ при этой же температуре. На рис. 3 параметр Q равен тангенсу угла наклона линии, соединяющей начало координат с соответствующей точкой. Приведенные на рис. 3 четыре изолинии, соответствующие различным ($Q=1.0$; 5,0; 10 и 20) концентрациям ОАЦЗ.

Видно, что наиболее низкие значения Q реализуются в тараташских и ильменских цирконах. Напротив, в салдинских значения Q самые высокие. Полученный результат вполне согласуется с изложенными выше данными; в высокодефектных цирконах Тараташа концентрация ЦЗ электронов (дырок) должна быть достаточно высокой, но при этом лишь незначительная их доля проявляется как оптически активные, т. е., обуславливающие при нагревании облученных образцов пик ТСЛ 155—160 К. Изученные цирконы мугоджарского, сысертского и максютовского комплексов на предложенной диаграмме занимают промежуточное положение.

ЭПР спектры. Типичные спектры приведены на рис. 1. В цирконах тараташского комплекса спектр наиболее простой и представлен практически симметричной одиночной линией в области g -фактора, равного двум. Сигнал связан с ион-радикалами $[\text{SiO}_4]^{5-}$ [1, 3]. Во всех остальных цирконах структура ЭПР спектра более сложная: основные сигналы наблюдаются в области $g = 1.992; 1.996; 2.000; 2.005$. Они связаны с типичными для цирконов гранитоидов и перматитов кремнекислородными ион-радикалами $[\text{SiO}_2]^-$, $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_4]^{5-}$. Главные значения их g -факторов близки [1, 3], вследствие этого соответствующие им аналитические линии на спектрах поликристаллических образцов накладываются друг на друга. Для сравнительного анализа образцов нами использованы три параметра спектра — интенсивности линий в области $g = 12.005$ (I1) и 2.000 (I2), а также параметр асимметрии линии I2 (см. рис. 1). Первая интенсивность, следуя [3], позволяет оценивать суммарное содержание двух ион-радикалов ($[\text{SiO}_3]^{3-} + [\text{SiO}_2]^-$), обусловленных кислородными ди- и моновакансиями, а вторая интенсивность — содержание ($[\text{SiO}_4]^{5-} + [\text{SiO}_3]^{3-}$). Параметр асимметрии линии $[I2+/I2-]$ позволяет качественно оценить вклад в интенсивность I2 радикалов $[\text{SiO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_3]^{3-}$. Для первого параметр $[I2+/I2-]$ близок к единице (его ЭПР линия должна быть симметричной ввиду малой анизотропии g -тензора радикала), для второго параметр составляет 0.40—0.45. Из представленных на рис. 5б данных видно, что в цирконах Тараташа максимальную амплитуду имеет ион-радикал $[\text{SiO}_4]^{5-}$. Напротив, в салдинских цирконах его вклад минимален. Цирконы из других исследованных метаморфических комплексов занимают на диаграмме, свя-

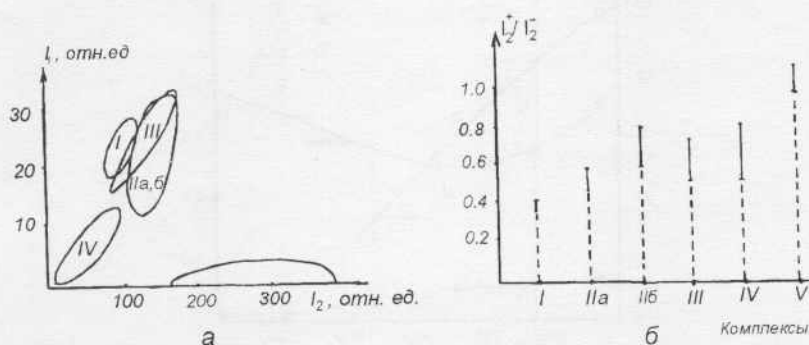


Рис. 5. Соотношение интенсивностей основных линий ЭПР $[I_1, I_2]$ (а) и параметра асимметрии линии $[I_2^+/I_2^-]$ (б) в цирконах метаморфических комплексов.

зываются интенсивности линий I_1 и I_2 (рис. 5), промежуточное положение. Можно сделать вывод о том, что с увеличением степени метамиктности образцов в них возрастает относительная интенсивность ЭПР сигнала I_2 (содержание дефектов $[\text{SiO}_4]^{5-}$), при этом уменьшается параметр асимметрии сигнала $[I_2^+/I_2^-]$. Заметим также, что параметр асимметрии увеличивается в ряду от «а» к «г» разновидности из одной фракции мугоджарского циркона, т.е. менее магнитные разновидности характеризуются более асимметричной линией. В отмеченном ряду возрастает также относительное содержание $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_2]^-$ дефектов по сравнению с $[\text{SiO}_4]^{5-}$.

В процессе отжига образцов в интервале $100\text{--}600^\circ\text{C}$ все ион-радикалы отжигаются. Динамика изменения интенсивностей I_1 , I_2 и параметра асимметрии линии $[I_2^+/I_2^-]$ представлена на рис. 6; она практически однотипна в цирконах всех метаморфических комплексов.

Спектры поглощения и окраска. Среди исследованных проб встречены практически бесцветные, желтовато-коричневые, бурые и малиново-розовые разности. Качественно по спектрам поглощения и их поведению при отжигах все образцы разбиваются на ряд групп. К первой относятся высококристаллические разности салдинского комплекса, имеющие светлую желто-коричневую окраску или

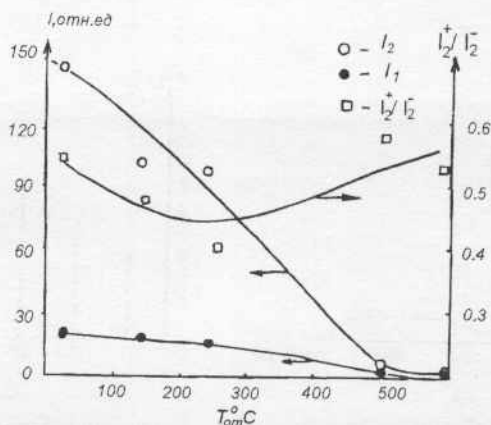


Рис. 6. Типичная динамика изменения интенсивностей основных линий ЭПР [I_1 , I_2] и параметра асимметрии линии [I_2^+/I_2^-] при отжиге на воздухе цирконов метаморфического ильменогорского комплекса (образец К-352, ильменогорская свита).

бесцветные. Их визуальная окраска обусловлена длинноволновым краем УФ полос поглощения, на который накладываются две слабые широкие полосы с максимумами 17000 и 23000 см^{-1} . При отжиге в области 100—600°C эти полосы монотонно уменьшаются по амплитуде параллельно с отжигом ЭПР сигналов от $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_2]^-$, что подтверждает высказанное ранее [3] предположение об их взаимосвязи.

Окраска метамиктных образцов мугуджарского и некоторых цирконов тараташского комплекса, объединенных во вторую группу, варьирует от желто-коричневой до буро-коричневой и рыжей. С качественной стороны спектры их оптического поглощения практически совпадают с таковыми в образцах некоторых аксессуарных цирконов гранитоидов [3]. Отличие состоит в значительно большем коэффициенте поглощения образцов из метаморфических комплексов. При отжиге при температурах 400—600°C эти образцы мутнеют, коэффициент их оптического поглощения даже увеличивается, в отдельных пробах несколько изменяется тональность окраски. После высокотемпературного отжига при 600—1100°C их окраска полностью не пропадает. На спектрах явно выраженных полос поглощения в видимой области не выделяется, окраска проб обусловлена длинноволновым краем УФ полос поглощения. По-видимо-

му, исследованные метамиктные образцы при отжигах полностью не рекристаллизуются. Это связано с тем, что их метамиктное состояние обусловлено не только радиационной деструкцией, но и генетическими факторами [2] — наличием примесных фаз гелеобразных оксидов циркония и кремния.

Специфичны образцы цирконов из слюдитов тараташского комплекса, имеющие насыщенную малиново-розовую окраску гиацинтового типа; в их спектрах поглощения выделяется полоса с максимумом $19000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$. В ЭПР спектрах этих образцов наиболее интенсивен ион-радикал $[\text{SiO}_4]^{5-}$, что указывает на его связь с окраской. Однако отжиг радикала $[\text{SiO}_4]^{5-}$ при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ не сопровождается полным обесцвечиванием, а вызывает изменение тональности окраски (подобной окраски и динамики ее изменения при отжиге у цирконов гранитоидов нами не встречено). Природа окраски гиацинтового типа была неоднократно в центре внимания исследователей, тем не менее вопрос остается открытым и до настоящего времени.

Выводы

Цирконы древних метаморфических комплексов Урала: салдинского, мугоджарского, максютовского, ильменогорского, сысертского и тараташского — изучены методами рентгено- и термостимулированной люминесценции, ЭПР и оптического поглощения. Сравнительный анализ с цирконами других генетических типов показал, что в цирконах метаморфитов наблюдаются типичные для данного минерала полосы свечения в спектрах РЛ, ион-радикалы в ЭПР-спектрах и полосы поглощения в оптических спектрах, их свойства во многом близки к таковым у аксессуарных цирконов из гранитоидов Урала. При этом отчетливо по набору спектроскопических свойств выделяется тип салдинских и тип тараташских цирконов. Для салдинских цирконов характерны: 1) наиболее яркая РЛ; 2) наиболее низкие значения относительных параметров спектра РЛ C/Dy и B/Dy ; 3) яркая ТСЛ в пике $155\text{--}165\text{ К}$, обусловленная высоким содержанием оптически-активных центров захвата; 4) относительно низкое содержание ион-радикалов $[\text{SiO}_4]^{5-}$ по сравнению с $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_2]$. Для тараташских цирконов характерны: 1) низкая или практически нулевая люминесценция — как РЛ, так и ТСЛ; 2) наличие специфической окраски гиацинтового типа; 3)

наиболее высокое содержание ион-радикалов $[\text{SiO}_4]^{5-}$. Цирконы других метаморфических комплексов качественной спецификой не обладают. Для количественного анализа сложных суперпозиционных спектров и их сопоставления в различных образцах применены компьютерные методы обработки экспериментальных спектроскопических данных. В результате показано, что в ряду цирконов от салдинского к сысертскому, ильменогорскому, максютювскому, мугоджарскому и тараташскому комплексу происходит монотонное изменение спектроскопических свойств, обусловленное ростом дефектности образцов. На примере мугоджарского комплекса продемонстрировано, что различные разновидности цирконов в рамках одной монофракции, различающиеся по своим магнитным свойствам и онтогении, характеризуются различными количественными параметрами спектров (интенсивностями линий люминесценции и ЭПР, в частности, наиболее дефектная высоко-магнитная разновидность характеризуется яркостью в 2—3 раза меньшей, чем самая низко-магнитная разновидность). Различие в динамике изменения спектроскопических свойств цирконов различных метаморфических комплексов наиболее явно проявляется при их отжиге в области 600—1100°C. Наибольшие изменения характерны для цирконов тараташского, наименьшие — для цирконов салдинского комплекса, при этом никакие лабораторные воздействия не могут выровнять свойства цирконов этих комплексов. Полученные данные могут быть использованы в качестве реперных при анализе цирконов других метаморфических комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-05-8457).

Литература

1. *Вотяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993, 200 с.
2. *Краснобаев А. А.* Циркон как индикатор геологических процессов. М. Наука, 1986, 150 с.

3. Краснобаев А. А., Вотяков С. А., Крохалев В. Я. Спектроскопия цирконов: свойства, геологические приложения. М., Наука, 1988, 150 с.