

Г. А. ДЫМКОВА, Ю. М. ДЫМКОВ, Е. Г. ПАВЛОВ

## ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЗЕРЕН МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА

Проведено минераграфическое изучение акцессорного метамиктного циркона из двуслюдяных гранитов, содержащих в качестве сопутствующих акцессорных минералов апатит, молибденит, уранинит. Циркон образует слабоудлиненные призматические округлые кристаллы от 0,01 до 0,2 мм в длину. Рентгеноаморфен; инфракрасная спектроскопия (ИКС) подтвердила его метамиктное состояние. Радиографически установлено, что метамиктный циркон содержит уран. Внутреннее строение зерен исследовалось преимущественно в полированных шлифах до и после травления в парах HF минераграфически (в темном и светлом поле) и электронномикроскопически — путем изучения двуступенчатых самооттененных целлюлозо-угольных реплик на микроскопе ЭМ-7.

Травление метамиктных цирконов в парах концентрированной плавиковой кислоты в течение 5 сек. выявило сложное строение зерен (рис. 1, 2). Выделены следующие отличающиеся структурно внутренние области зерен:

- 1) области метамиктного состояния — с признаками раскристаллизации или без них;
- 2) области диффузионного изменения;
- 3) области раскристаллизации и перекристаллизации.

Зерна метамиктного циркона во всех случаях имеют агрегатное многофазовое строение, свойственное и другим метамиктным минералам (Беляева, 1971), и, по существу, представляют собой псевдоморфозы радиоактивного превращения (псевдокристаллы).

**Области метамиктного состояния** захватывают все зерно или сохраняются в виде реликтов среди участков изменения и регенерации. По объему — это резко преобладающие области, поэтому метамиктное состояние определяемое по ИКС, характеризует в целом весь концентрат циркона.

В ИК-спектрах цирконов, полученных и расшифрованных О. В. Щипановой, наблюдаются полосы поглощения 465, 520, 800, 1100, 1170, 1640, (2860, 2930) и 3300—3500  $см^{-1}$ . Присутствие полосы 800  $см^{-1}$ , свидетельствующей о наличии  $SiO_2$ , и форма (размытые, широкие) полос валентных колебаний  $SiO_4$ -тетраэдров (сдвиг к 1100—1200  $см^{-1}$ ) указывает, согласно М. В. Ахмановой (1963), на метамиктность минерала.

Метамиктность циркона подтверждается также сильной гидратацией, на что указывают полосы поглощения 1640, 3300—3500  $см^{-1}$  (деформационные колебания  $H_2O$ ). Полосы 2800—2930  $см^{-1}$  могут быть связаны с присутствием глинистых минералов или органического вещества, а также с наличием иона оксония —  $H_3O^+$ .



Рис. 1. Агрегатное строение псевдокристаллов метамиктного циркона *I*), расположенного среди хрупких минералов; *2*— молибденит; *3* — полевого шпата. Микрофото протравленного в HF полированного шлифа. Увел. 900

*I* — зона диффузионного изменения, *II* — «память» о зональности роста граней, *III* — участки частичной раскристаллизации

Наблюдения в проходящем свете также подтверждают метамиктность — изотропизацию цирконов, проявляющуюся в понижении интерференционной окраски.

Интерференционная окраска кристаллов циркона, расположенных в биотите и на контактах с ним, четко зональная, в центральных частях окраска малиновая и синяя, не выше второго порядка, по периферическим частям кристаллов окраска желтая и серая первого порядка. При одном никеле резко неравномерная шагреневая поверхность центральных частей цирконов подтверждает наблюдения в отраженном свете о наличии участков раскристаллизации циркона (образование микрокристаллического агрегата). В полевоом шпате и кварце циркон более изотропизирован, интерференционная окраска его ниже; в краевых участках зерен преобладают серые интерференционные тона, в центральных — синие первого порядка. Менее выражена и шагреневая поверхность. Зональность цирконов при одном никеле слабо заметна. Появление зональности и снижение двупреломления при «саморазложении цирконов» было отмечено ранее В. Н. Лодочниковым (1947).

После протравливания в парах HF в отраженном свете участки изотропизации (метамиктизации) кажутся гладкими. Под электронным микроскопом в них отчетливо проступает сетка канавок травления, раз-

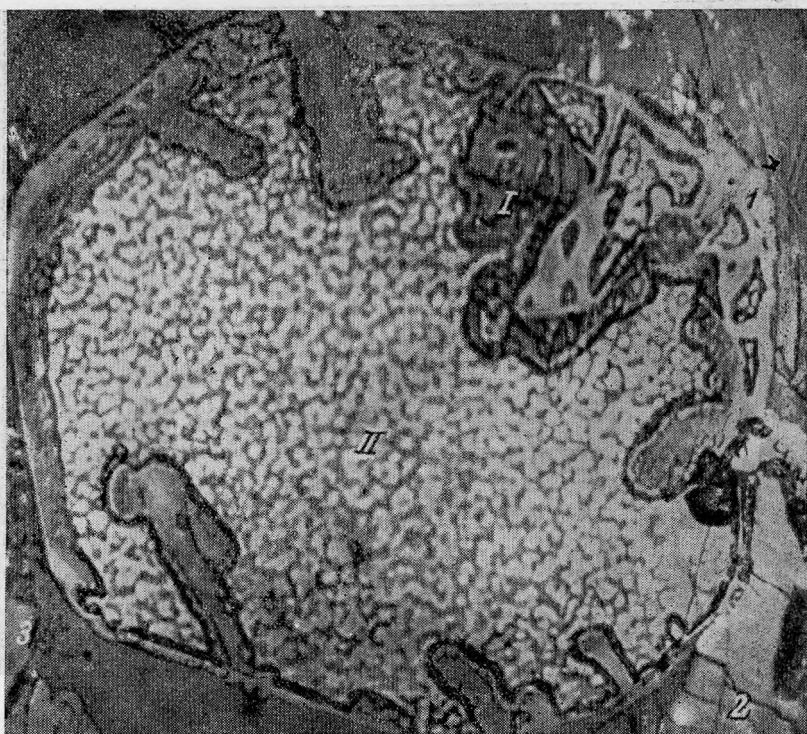


Рис. 2. Агрегатное строение псевдокристаллов метамиктного циркона (1), находящегося в агрегате биотита (2) и полевого шпата (3). Микрофото протравленного в HF полированного шлифа. Увел. 900

I — зона диффузионного изменения, II — область интенсивной раскристаллизации

бывающая изотропизированный циркон на ячейки, достигающие 1  $\mu\text{м}$  в поперечнике. В пределах таких ячеек можно встретить угловатые, реже сферические ядра более протравленной фазы. Аналогичные структуры характерны для метамиктных коффинита и браннерита.

В легко протравливаемой фазе видны цепочки одноименно ориентированных кристалликов, что свидетельствует об эндотаксиальном зарождении и, следовательно, о сохранении кристаллической «памяти» при метамиктном распаде.

Существуют также фазы, в которых видна структура ячеек. Ячейки сложены одним сферокристаллом, образующимся вокруг протравливающих центров (рис. 3). Сферокристаллы состоят из волокон толщиной 0,1—0,2  $\mu\text{м}$ , разделенных, судя по небольшому числу ямок травления, дислокационными субграницами. Длина волокон может достигать десятков микрон, однако общая ориентировка, о чем свидетельствует структурное травление сферокристалла (см. пунктир на рис. 3), сохранена. Интересно, что в коффините и браннерите протравливающиеся границы ячеек возможно также представляют собой срезы индукционных поверхностей не отпрепарированных сферокристаллов.

Сферокристаллическая раскристаллизация метамиктных цирконов объясняет эффекты их оптической «изотропизации» и снижения порядка интерференционной окраски.

В метамиктных участках можно встретить редкие дендриты травящегося в парах HF минерала. Аналогичные дендриты встречены и в изотропизированном коффините с различных месторождений. Предположительно этот минерал может быть отнесен к кварцу. По рельефу он резко

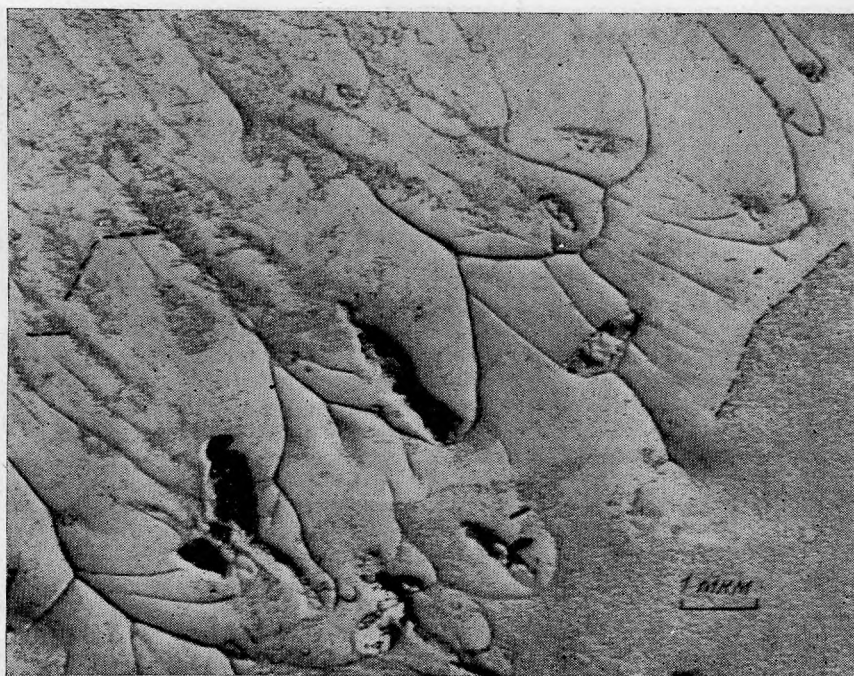


Рис. 3. Сферокристаллическое строение участков слабо раскристаллизованного метамиктного циркона. Электронная микрофотография

Пунктиром отмечены зоны роста сферолитов

выступает над метамиктным цирконом, что объясняется заметным снижением твердости метамиктных областей. Микротвердость метамиктного циркона  $H=650-680 \text{ кг/мм}^2$ . Для сравнения, по С. И. Лебедевой (1963), микротвердость неметамиктных цирконов  $H=810-1468 \text{ кг/мм}^2$ . Еще более снижается микротвердость в участках диффузионного изменения ( $H=515-580 \text{ кг/мм}^2$ ).

**Области диффузионного изменения.** Своеобразные изменения развиваются во внешних зонах зерен циркона (рис. 2), вокруг включений (рис. 1) или вдоль тончайших трещин.

Участки изменения имеют вид сложных односторонних или двусторонних зональных «колломорфных» корок. Такие «структуры метамиктного распада» описаны для тантало-ниобатов Г. П. Барсановым (1957) и известны для настуранов (Дымков, 1973). Ряд деталей морфологии и внутреннего строения участков изменения свидетельствует о том, что изменение происходило путем диффузионных твердофазных процессов. К числу таких признаков относятся:

1) приуроченность участков изменения к трещинам, вокруг которых образуются симметричные полосы, а также обособленные симметричные фигуры (рис. 1, 4);

2) сохранение внутри участков изменения следов первичной зональности цирконов (рис. 1);

3) экранирование участков изменения трещинами и зонами роста (рис. 4).

Диффузионно измененные участки характеризуются более темной окраской по сравнению с основной массой циркона и часто сложены зонами, отличающимися друг от друга по интенсивности окраски. Диффузионные зоны представляют собой зоны распределения равной кон-

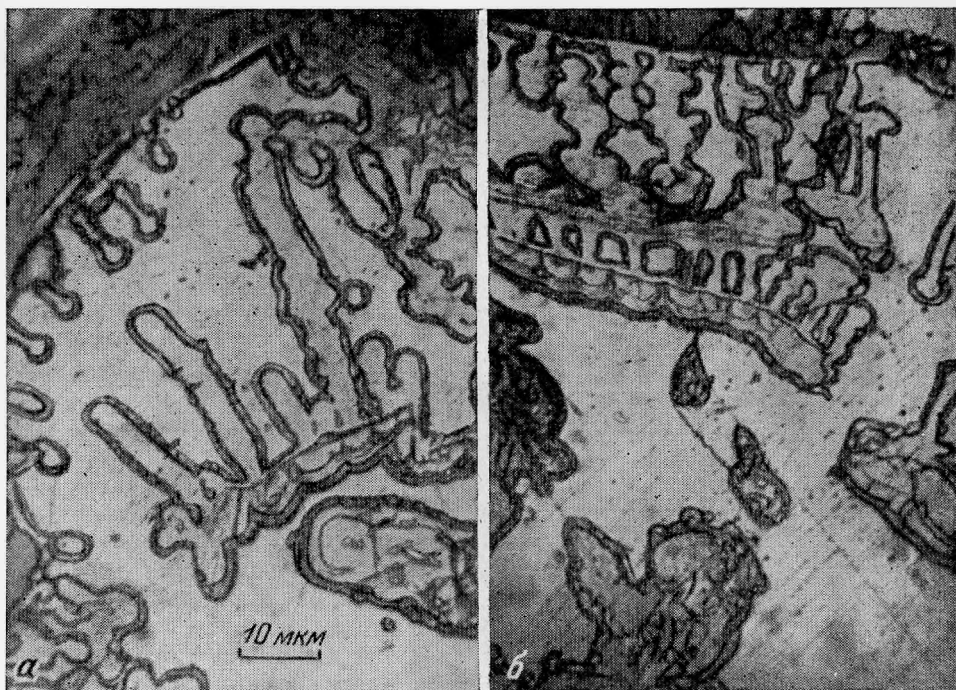


Рис. 4. Детали строения диффузионной зоны изменения в цирконе. Микрофото-полированного шлифа, протравленного в HF. Увел. 1000

Отчетливо заметно экранирующее влияние зон роста

центрации вещества. Известно (Зайт, 1958), что линии равной концентрации будут иметь ту или иную форму в зависимости от соотношения между объемной диффузией и диффузией по границам зерен.

В репликах с диффузионных зон видна крайне слабая раскристаллизация вещества. Зоны изменения сложены однородной фазой с равномерным распределением ямок травления. Отдельные зоны имеют строение, аналогичное метамиктным участкам со сферокристаллической раскристаллизацией.

В ядрах диффузионных фигур циркон имеет тонкозернистое строение; размер зерен не превышает десятых долей микрона. Появляются редкие крупные (1—2 мкм) зерна иной фазы (кварц?). В центре ядер местами можно видеть капиллярную трещину (рис. 5) шириной до 100 мкм. К ней идут перпендикулярные трещины, которые вместе с трещинами по границам зон расшифровываются как трещины усадки. Небольшие размеры трещин свидетельствуют о незначительных объемных колебаниях в метамиктном цирконе в процессе диффузионного изменения. Пространство между зонами выполнено метамиктным либо частично раскристаллизованным цирконом.

**Области раскристаллизации и перекристаллизации.** Явление природной раскристаллизации отмечалось ранее для метамиктного пироксена Б. В. Чесноковым и С. П. Еремеевым (1962). В изученных цирконах раскристаллизованные участки сложены агрегатом мелких (до 5 мкм) разобщенных или частично сросшихся кристаллов минерала более устойчивого по отношению к травлению и с более высокой твердостью (микротвердость агрегата  $H = 680\text{--}820 \text{ кг/мм}^2$ ).

По формам кристаллов (удлиненные призмы, срезанные дипирамидой, квадратные сечения) и по рисунку травления (признаки последую-

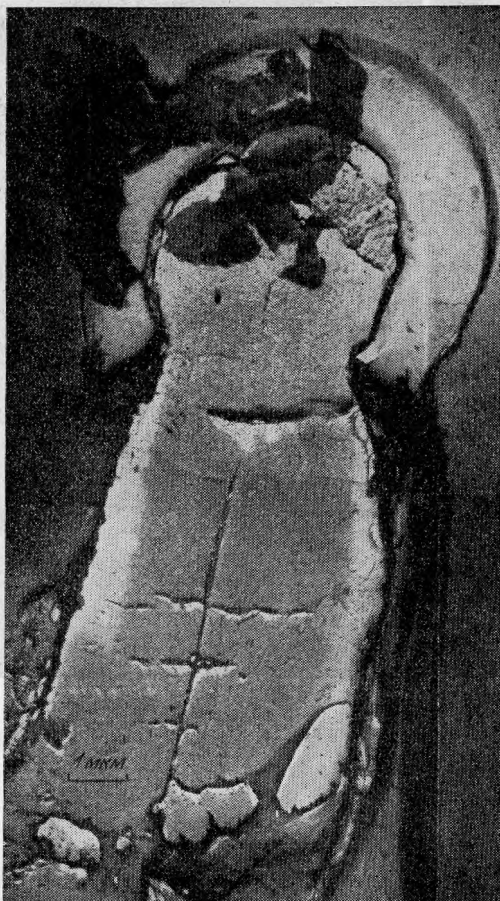


Рис. 5. Трещины усадки в фигуре диффузионного изменения в массе метамиктного циркона. Электронная микрофотография

В основании фигуры видны включения новой фазы неизвестного состава

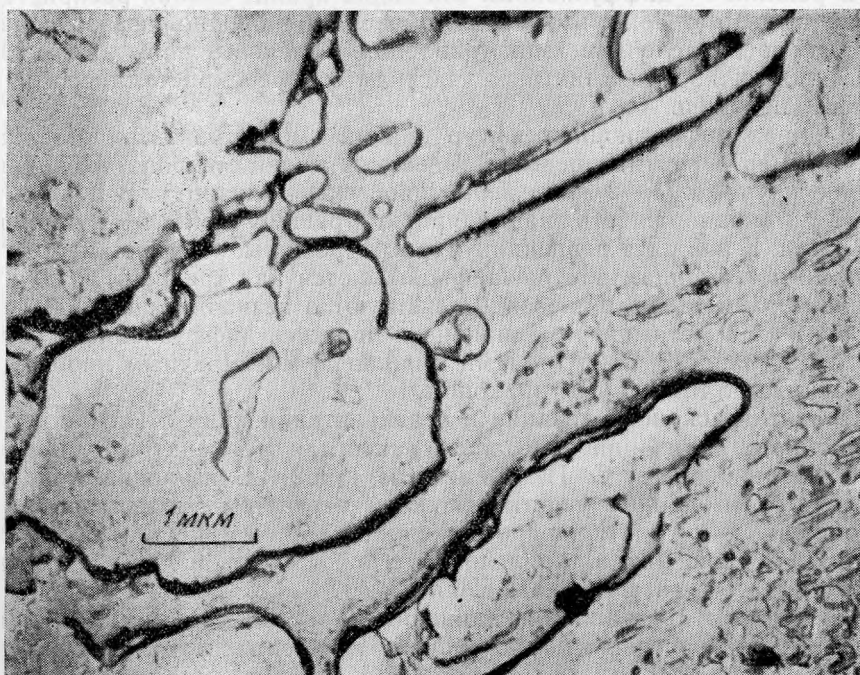


Рис. 6. Участки раскристаллизации метамиктного циркона. Электронная микрофотография

щего вторичного метамиктного распада), этот минерал может быть отнесен и к циркону и к бадделиту.

Микродифракционное изучение извлеченных на реплику частиц показало высокую степень метамиктности циркона. Так, на одной из электронограмм (№ 3221) удалось замерить всего 4 дифракционных кольца, отвечающих межплоскостным расстояниям 4,41; 3,28; 2,51; 2,07 Å в решетке циркона. На этой же электронограмме наблюдаются четкие монокристалльные рефлексы с  $d_1=3,67$  и  $d_2=1,21$  Å, которые можно отнести к бадделиту. Бадделитовая линия 1,21—1,22 Å неоднократно отмечалась и на рентгенограммах метамиктных цирконов (Swanson, 1955).

На электронных микрофото (рис. 6) изображены участки с регулярно расположенными вторичными кристаллами, но встречаются и зерна с дезориентированными кристаллами — свидетельство полной разупорядоченности таких участков циркона, претерпевших метамиктный распад.

**Взаимоотношения циркона с другими минералами.** В минералах, окружающих зерна метамиктного циркона, можно видеть оба типа деформаций, установленных Б. В. Чесноковым (1956, 1954). В хрупких минералах, таких как кварц и уранинит, вокруг циркона появляются радиальные трещины. В уранините такие трещины часто выполнены галенитом. В пластических средах, в нашем случае в слюдах, вокруг метамиктного циркона образуются зоны смятия. Оба вида деформаций вызваны увеличением объема минералов при метамиктном распаде.

Параметр уранинита  $a_0=5,46$  Å, микротвердость  $H=780-870$  кг/мм<sup>2</sup>. Вблизи зерен циркона микротвердость понижается до 730 кг/мм<sup>2</sup>. Микротвердость полевого шпата вблизи циркона снижается от 885 до 350 кг/мм<sup>2</sup>, кварца от 1030 до 780 кг/мм<sup>2</sup>.

Подмечается и обратная связь: влияние окружающих минералов на процессы изменения метамиктного циркона. Так, например, в зернах циркона среди хрупких минералов области диффузионных изменений занимают заметно больший объем (рис. 1). Хрупкая среда благоприятна для образования трещин. В деталях ширина зон диффузионного изменения увеличивается на контакте с уранинитом в результате более интенсивного радиационного облучения. С другой стороны, в зернах циркона среди пластических минералов увеличиваются области раскристаллизации (рис. 2).

**Последовательность явлений.** Образование регенерированного циркона в результате раскристаллизации метамиктного циркона, как это отчетливо видно на рис. 1 и 2, началось позже диффузионных изменений. Сферокристаллическая раскристаллизация произошла еще позже вокруг мельчайших кристаллических центров в метамиктном цирконе (рис. 3).

Метамиктно распавшийся циркон, если не произошло его полное разложение до  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ , можно рассматривать как стекло с многочисленными точечными реликтами кристаллической структуры, сохранившими первоначальную ориентировку кристаллического зерна. Такие «островки» (реликты) согласно И. М. Липовой и др. (1965), сохраняются даже в наиболее метамиктных цирконах.

Наблюдаемые явления подтверждают и иллюстрируют представления К. К. Жирова (1952) о связи между интенсивностью метамиктного распада циркона и особенностями его консервации, регулирующей влияние поздних метасоматических процессов на метамиктный распад.

Диффузионные процессы по аналогии с другими минералами могут иметь гидротермальный генезис. При снижении температуры скорость диффузии уменьшается и начинается рост реликтовых ядер. При дальнейшем снижении температуры начинается сферокристаллический рост. Полного восстановления кристаллической структуры циркона не происходит, так как часть вещества необратимо распалась с образованием  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- Ахманова М. В., Леонова Л. Л.*—Труды Минерал. музея АН СССР им. А. Е. Ферсмана, вып. 14. 1963.
- Барсанов Г. П.* Структурные особенности строения метамиктных ниоботанталатов.—Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 8. 1957.
- Беллева И. Д.* Электронномикроскопическое исследование метамиктных минералов. «Наука», 1971.
- Дымков Ю. М.* Природа урановой смоляной руды (вопросы генетической минералогии). Атомиздат, 1973.
- Жиров К. К.* О переходе циркона в метамиктное состояние.—Докл. АН СССР, 1952, 85, № 4.
- Зайт В.* Диффузия в металлах. ИЛ, 1958.
- Лебедева С. И.* Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Липова И. М., Кузнецова Г. А., Макаров Е. С.* Изучение метамиктного состояния цирконов и циртолитов.—Геохимия, 1965, № 6.
- Лодочников В. Н.* Главнейшие породообразующие минералы. Госгеолиздат, 1947.
- Чесноков Б. В.* Определение приращения объема минерала при метамиктном распаде.—Зап. Всес. Минерал. об-ва, сер. 2, ч. 85. 1956.
- Чесноков Б. В.* Находка бетафита в легматитах нефелино-полевошпатового состава.—Зап. Всес. Минерал. об-ва сер. 2, ч. 93, 1964.
- Чесноков Б. В., Еремеев С. П.* Раскristализация метамиктного пироклора в природных условиях.—Докл. АН СССР, 1962, 146, № 3.
- Swanson N. E., Fuyat R. K., Ugrinic G. M.* Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. NBS Circ. 539, IV, 1955.