

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.01.025>  
УДК 549.514.81 : 544.228 : 004.94

**О.Є. Гречанівський**, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: grechanovsky@gmail.com; ResearcherID: AAR-7086-2020

**А.М. Калініченко**, канд. геол. наук, пров. наук. співроб.

E-mail: kalinichenko@nas.gov.ua; ResearcherID: AAR-4512-2020

**О.Є. Гречановська**, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com; ResearcherID: AAC-5285-2020

**О.Б. Брик**, д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від.

E-mail: abrik.igmr@gmail.com; ResearcherID: AAR-4559-2020

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

## АВТОРАДІАЦІЙНЕ ПОШКОДЖЕННЯ ЦИРКОНІВ ЯСТРУБЕЦЬКОГО РУДОПРОЯВУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ ТА ЯМР)

За допомогою методів рентгенофазового аналізу (РФА) і ядерного магнітного резонансу високої роздільної здатності (MAS ЯМР) вивчено особливості структури частково метаміктних цирконів на прикладі Яструбецького рудопрояву Українського щита (УЩ). Зразки 1 та 2 (глибини 627 і 1069 м) належать до середньометаміктних цирконів, а зразок 3 (глибина 1302,5 м) — до слабкометаміктних. Метою цієї роботи було з'ясувати особливості структури частково метаміктних цирконів на прикладі Яструбецького рудопрояву УЩ і особливості їх рекристалізації. За допомогою методу РФА показано наявність дифузних дифракційних смуг, які вказують на наявність аморфної фази. Для зразка 3 ці смуги виражені менше. Після прогріву за  $T = 1100$  °С смуги значно зменшуються. За даними РФА також розраховано ступінь кристалічності і параметри елементарної комірки зразків. Для отримання інформації про локальну структуру зразків отримано спектри для вихідних і відпалених зразків. За допомогою методу MAS ЯМР показано, що у вихідній структурі є ділянки, в яких тетраедри  $[\text{SiO}_4]$  пов'язані між собою. Ці ділянки позначають  $Q^n$  ( $n$  — кількість мостикових атомів кисню на один атом Si). Встановлено, що в зразках циркону Яструбецького рудопрояву фази кремнезему практично немає. У таких зразках відбувається в основному  $Q^{1-2}$  та  $Q^3$  полімеризація тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  (для зразка 3 характерна тільки полімеризація  $Q^{1-2}$ ). Результати MAS ЯМР добре узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу.

**Ключові слова:** радіаційна мінералогія, циркон, метод ядерного магнітного резонансу високої роздільної здатності, метод рентгенофазового аналізу, аморфізація.

Циркон  $\text{ZrSiO}_4$  — акцесорний мінерал магматичних, метаморфічних і осадових порід. Багато дослідників розглядають циркон як перспективну матрицю для утилізації ядерного палива та військового плутонію.  $\alpha$ -Розпад ра-

діоактивних елементів (переважно, U і Th), що ізоморфно заміщають атоми Zr, спричиняє руйнування кристалічної структури і перехід циркону в метаміктний стан. Зазвичай циркон містить 5—4000 ppm U та 2—2000 ppm Th і

Цитування: Гречанівський, О.Є., Калініченко, А.М., Гречановська О.Є., Брик О.Б. Авторадіаційне пошкодження цирконів Яструбецького рудопрояву Українського щита (за даними рентгенофазового аналізу та ЯМР). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 1. С. 25—33. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.01.025>

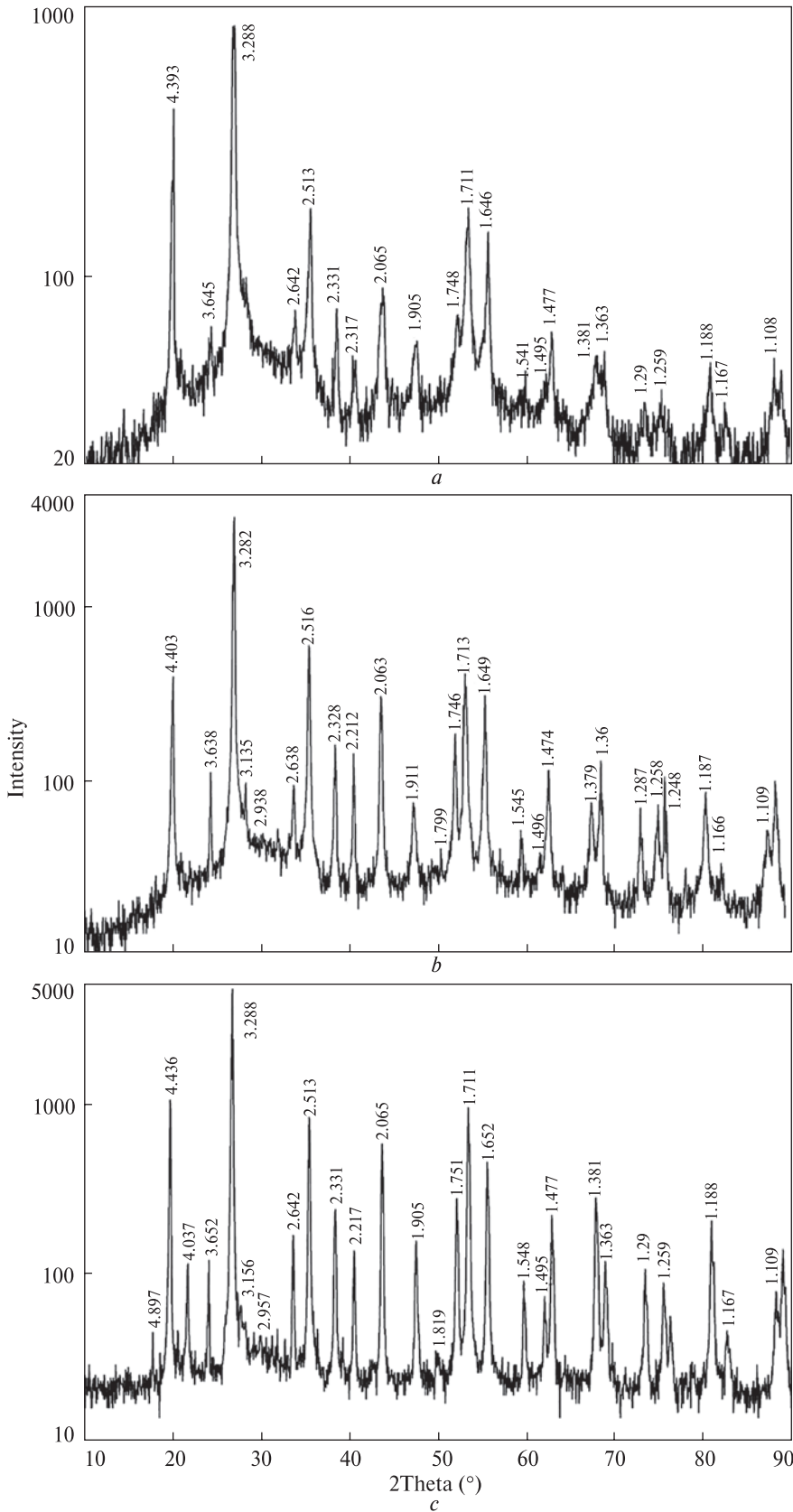


Рис. 1. Дифрактограма зр. 1: вихідного (а), після відпалу за 800 °С (b) та 1100 °С (c)  
 Fig. 1. Diffraction pattern of initial sample 1 (a), after annealing at 800 °C (b) and 1100 °C (c)

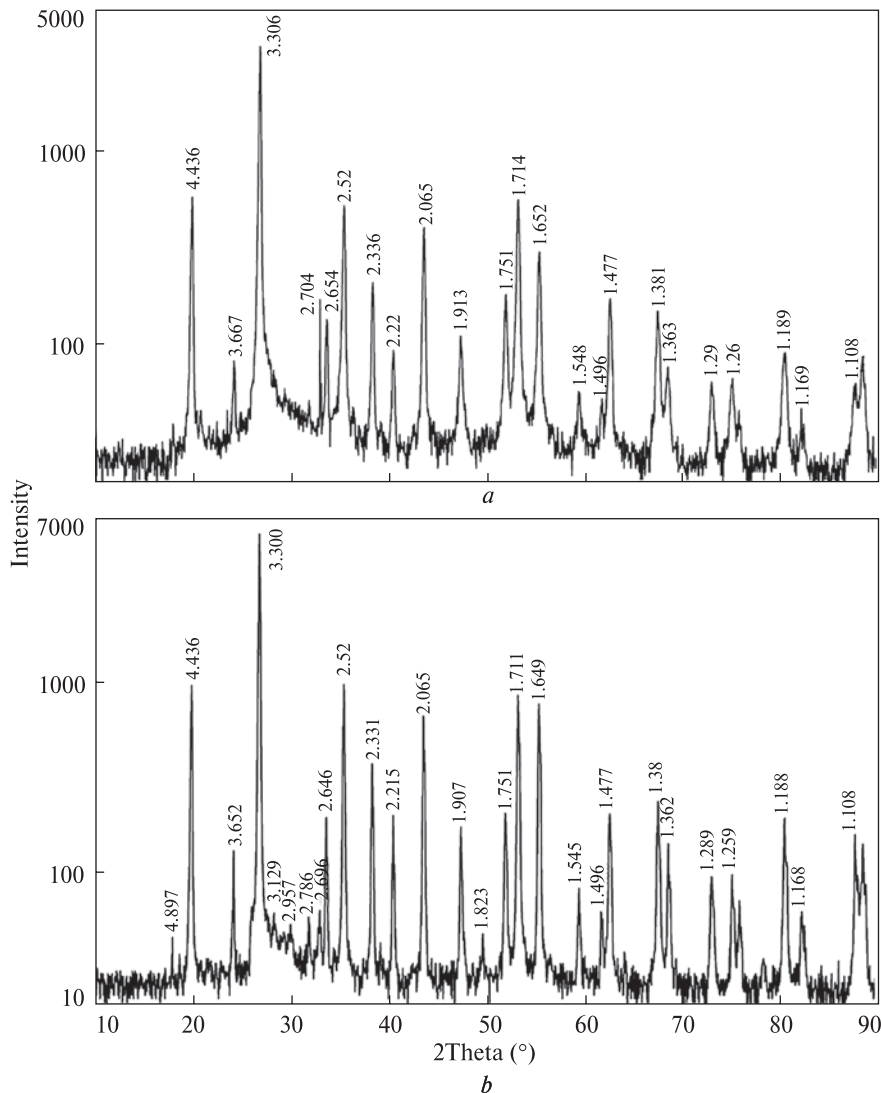


Рис. 2. Дифрактограма вихідного зр. 3 (а) та після відпалу за 1100 °С (b)

Fig. 2. Diffraction pattern of initial sample 3 (a) and after annealing at 1100 °C (b)

широко використовують у U-Th-Pb датуванні геологічних об'єктів [2, 6, 11].

Природу метамікстності циркону досліджують за допомогою комплексу фізико-хімічних методів тривалий час. Залежно від накопиченої дози  $\alpha$ -опромінення  $D$  виділяють три стадії руйнування структури циркону [6]. У слабо-метамікстному цирконі ( $D < 3 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -розпад/г, I стадія) переважають точкові дефекти. За середньої метамікстності ( $D = (3-8) \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -розпад/г, II стадія) структура складається з кристалічних ділянок з точковими дефектами і аморфізованих ділянок. У метамікстному цирконі ( $D > 8 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -розп./г, III стадія) далекого порядку немає, структура пориста. Можливо також формування ділянок аморфних фаз  $\text{SiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  [5].

Дослідження метамікстних цирконів за допомогою методу ядерного магнітного резонансу

(ЯМР) встановили низку характерних особливостей їхньої структури, зокрема, наявність кристалічних і аморфних ділянок, велика кількість дефектів у кристалічних ділянках, формування фаз  $\text{SiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  в аморфних ділянках [4, 7, 8]. Незважаючи на значний обсяг досліджень, уявлення про механізми радіаційного пошкодження структури циркону залишаються дискусійними.

**Метою** цієї роботи було з'ясувати особливості структури частково метамікстних цирконів на прикладі Яструбецького рудопрояву Українського щита (УЩ) і особливості їх рекристалізації.

**Об'єкти і методи дослідження.** Досліджено цирконі: зразки 1 та 2 (гл. 627 та 1069 м), які належать до середньометамікстних (II стадія) і зр. 3 (гл. 1302,5 м), вміст U в якому менше (I стадія). Вік цирконів становить 1,6 млрд рр.

[3]. Основними методами дослідження були ЯМР високої роздільної здатності (*MAS ЯМР*) на ядрі  $^{29}\text{Si}$  та метод рентгенофазового аналізу (РФА). Також було вивчено зразки циркону з глибини 1285 м. На жаль, мала кількість матеріалу не дала змогу виконати ЯМР дослідження цих зразків (необхідно 300–400 мг).

Значна кількість зр. 1 уможливила здійснити послідовний прогрів за температур 600, 800, 900, 1000 і 1100 °С протягом однієї години. Після кожного відпалу було виконано дослідження за допомогою методу *MAS ЯМР*. Спектри ЯМР реєстрували на імпульсному спектрометрі з Фур'є перетворенням *AVANCE-400 (Bruker)*. Частота обертання зразків 5 кГц. Хімічні зсуви  $\delta$  виміряні у мільйонних частках (ppm) відносно тетраметилсілана (ТМС).

Рентгенівський аналіз порошкових зразків циркону виконано на дифрактометрі ДРОН-3М, мідному випромінюванні ( $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ), зі швидкістю сканування 0,5–0,2 град/хв. Ділянка сканування зразків — 10–92° 2 $\theta$ . Дифрактограми і спектри ЯМР отримано за кімнатної температури.

**Експериментальні результати та їх обговорення.** За допомогою методу рентгенофазового аналізу показано, що зр. 1 переважно містить циркон (рис. 1, *a*). Так само в цьому зразку є невелика кількість гематиту (рефлекс 3,645 Å). Поруч з вузькими піками виразно проявляються дифузні дифракційні смуги. Це відповідає даним РФА для метамікитних цирконів [6]. Усі рефлекси дифрактограми вихідного зразка розширені, що вказує на наявність як блоків кристалічного  $\text{ZrSiO}_4$ , так і аморфної фази. Зі свого боку, аморфна фаза представлена широким фоновим рефлексом в діапазоні 2 $\theta = 20$ –40° [6], а також меншим — у діапазоні 2 $\theta = 40$ –70°.

Після прогріву за  $T = 800$  та 1100 °С (рис. 1, *b*, *c*) інтенсивність дифузних дифракційних

смуг зменшується, інтенсивність рефлексів кристалічного циркону зростає. Після прогріву за  $T = 800$  °С значно зменшується фоновий рефлекс в діапазоні 2 $\theta = 40$ –70°, а за  $T = 1100$  °С він зникає і значно зменшується фоновий рефлекс в діапазоні 2 $\theta = 20$ –40°. Це свідчить про якісну зміну в структурі циркону, зокрема, про значне збільшення його кристалічності.

За  $T = 800$  °С з'являються дуже слабкі рефлекси від тетрагональної фази  $\text{ZrO}_2$  (*t-ZrO*<sub>2</sub>, рефлекси 2,94 і 1,8 Å). Їхня інтенсивність практично не змінюється після прогріву за  $T = 1100$  °С. Також можлива наявність слідів баделейту (рефлекси 3,14–3,16 Å).

Дифрактограма вихідного зр. 3 (рис. 2, *a*) містить переважно рефлекси циркону, а також гематиту (рефлекси 3,67 та 2,7 Å). Зазначимо, що дифузні дифракційні смуги виражені значно слабше, ніж у випадку зі зр. 1. Так, фоновий рефлекс в діапазоні 2 $\theta = 40$ –70° немає, а у діапазоні 2 $\theta = 20$ –40° він виражений слабше, ніж на рис. 1. Після прогріву за  $T = 1100$  °С фоновий рефлекс в діапазоні 2 $\theta = 20$ –40° значно зменшується (рис. 2, *b*).

Варто зазначити наявність слабких рефлексів від *t-ZrO*<sub>2</sub> (рефлекси 2,96 та 1,82 Å). Також можлива наявність слідів баделейту (рефлекси 3,13 та 2,79 Å).

Нами було розраховано ступінь кристалічності циркону, отриманий за формулою:

$$f_c = \frac{I_{cryst}}{(I_{cryst} + I_{am})} [6], \quad (1)$$

де  $I_{cryst}$  — інтегральна інтенсивність брегівських рефлексів,  $I_{am}$  — інтегральна інтенсивність дифузного розсіяння.

Для обчислення величин  $I_{cryst}$  і  $I_{am}$  було розділено "складні" піки на дифрактограмах за допомогою програми *Fityk* [13]. Результати об-

Таблиця 1. Ступінь аморфізації та параметри елементарної комірки цирконів Яструбського *Zr-REE* рудопрояву і циркону з чаусівського граніту Середнього Побужжя

Table 1. The degree of amorphization and unit cell parameters of the Yastrubtsi *Zr-REE* ore occurrence and zircon from the Chausiv granite of the Middle Bouh Area

Параметр	Номер зразка							
	1			2	3		4	5
$T$ відпалу, °С	—	800	1100	—	—	1100	—	—
$f_c$ , %	35	56	75	38	64	84	43	20
$a$ , nm	0,6618	0,6604	0,6607	0,6617	0,6615	0,6607	0,6621	0,6632
$c$ , nm	0,6007	0,5990	0,5985	0,6007	0,6001	0,5982	0,6017	0,6028

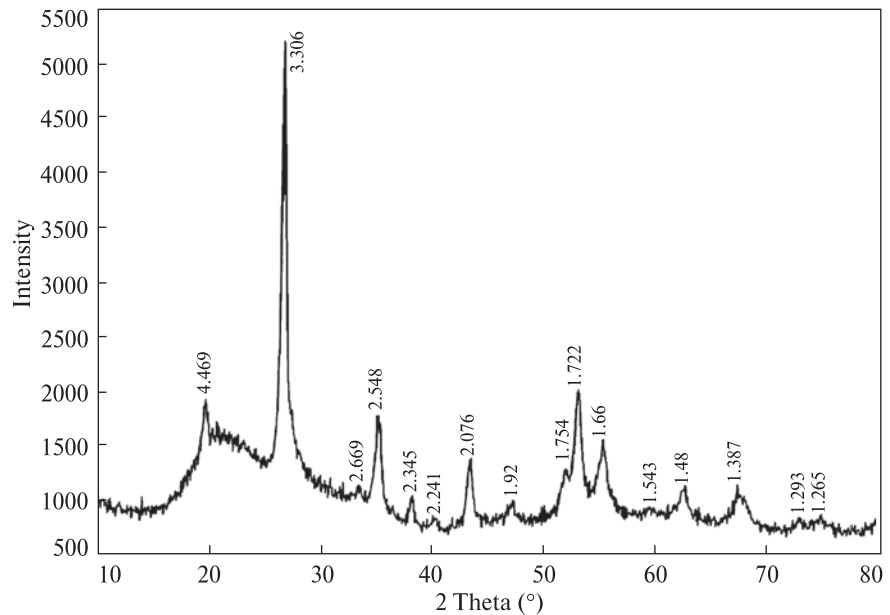


Рис. 3. Дифрактограма вихідного зр. 5 [1]  
 Fig. 3. Diffraction pattern of initial sample 5 [1]

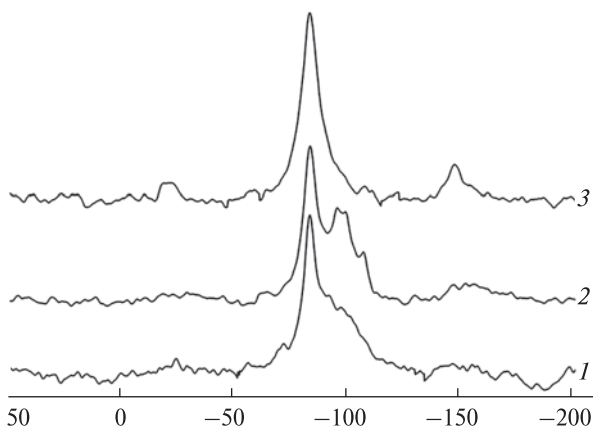


Рис. 4. Спектри MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$  вихідних зразків 1–3  
 Fig. 4.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of initial samples 1–3

числень, наведені в табл. 1, показують, що ступінь кристалічності вихідного зр. 3 значно вище, ніж для зразків 1 і 2. Це якісно пов'язано зі значно меншими фоновими рефлексамися для зр. 3. Після відпалу за  $T = 1100^\circ\text{C}$  ці рефлекси практично повністю зникають. Варто зазначити, що навіть після такого відпалу ширина рефлексу 600 ( $d = 1,101 \text{ \AA}$ ) для вивчених зразків значно вища, ніж у випадку кристалічних цирконів. Також було вивчено зразки циркону з гл. 1285 м (зр. 4).

Розраховано ступінь кристалічності для вивчених зразків (табл. 1). Параметри елементарної комірки зразків розраховано з використанням програми *UnitCell*, що ґрунтується на нелінійному методі найменших квадратів [10].

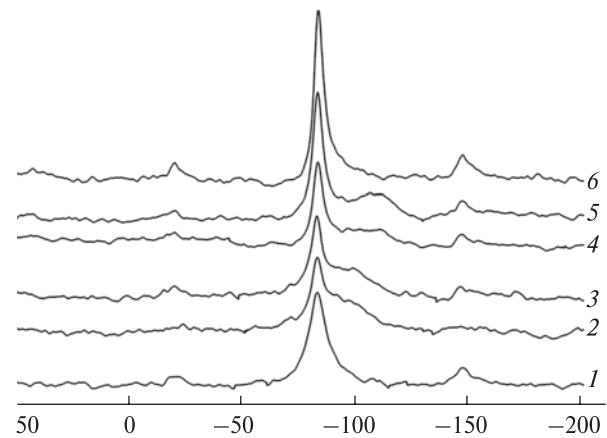


Рис. 5. Спектри MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$  вихідного зр. 3 (1) і зр. 1: вихідного (2) і після відпалу за  $T = 600$  (3),  $800$  (4),  $900$  (5) і  $1100$  (6)  $^\circ\text{C}$   
 Fig. 5.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of initial sample 3 (1) and sample 1: initial (2) and after annealing at  $T = 600$  (3),  $800$  (4),  $900$  (5) and  $1100$  (6)  $^\circ\text{C}$

Для детальнішого аналізу кристалічності зразків циркону Яструбецького рудопрояву ми розглянули дифрактограму циркону з чаусівського граніту Середнього Побужжя [1] (зр. 5). Вихідну дифрактограму зр. 5 показано на рис. 3. Ступінь кристалічності цього зразка була підрахована за допомогою того ж методу, що й для інших зразків (формула (1)). Результати розрахунків узгоджуються з результатами попередніх досліджень [1].

**MAS ЯМР.** Для одержання інформації про локальну структуру зразків отримано спектри MAS ЯМР для вихідних зр. 1–3, а також для зр. 1 після відпалу за температур 600, 800, 900

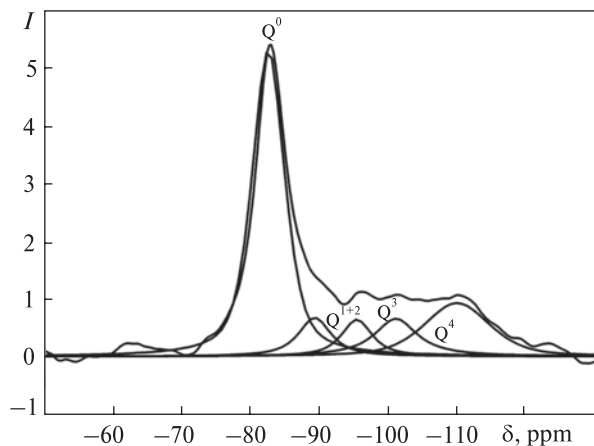


Рис. 6. Поділ спектра MAS ЯМР <sup>29</sup>Si зр. 1, відпаленого за T = 600 °C з використанням модуля SOLA програмного забезпечення TopSpin

Fig. 6. Separation of the <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum of sample 1 annealed at T = 600 °C using the SOLA module of the TopSpin software

та 1100 °C. Отримані експериментальні результати за даними MAS ЯМР наведено на рис. 4, 5.

Пошкоджена структура циркону складається з різних полімеризованих ділянок, в яких тетраедри [SiO<sub>4</sub>] різним способом пов'язані між собою [8, 9]. Полімеризація в таких ділянках описується індексом n — кількістю мостикових атомів кисню на один атом Si. Ділянка з такою конфігурацією позначається Q<sup>n</sup>. Відносний вміст конфігурації Q<sup>n</sup> (I(Q<sup>n</sup>)) визначається співвідношенням числа атомів Si, що ма-

ють n мостикових атомів кисню, до загальної кількості атомів кремнію.

Поділ (розкладення на компоненти) спектрів (рис. 6) здійснено з використанням модуля SOLA програмного забезпечення TopSpin. Спектри апроксимовані за допомогою методу найменших квадратів з використанням кривих Лоренца і Гауса, з внеском першої 70—100 % та другої 30—0 % відповідно. Отримані лінії згруповано за конфігураціями Q<sup>0</sup>, Q<sup>1-2</sup>, Q<sup>3</sup> і Q<sup>4</sup>.

Компоненти на хімічному зсуві δ<sub>0</sub> ~ -82 ppm з ширинами на половині висоти Δv<sub>1/2</sub> = 3—8 ppm, імовірно, зумовлені ядрами кремнію Q<sub>0</sub> (електронна конфігурація Si-4Zr) в кристалічній фазі з малими точковими пошкодженнями структури, тобто ізольованими кремнієвими тетраедрами. Компоненти на хімічному зсуві δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub> ~ -83...-100 ppm і значно більшими ширинами зумовлені ядрами кремнію в електронних конфігураціях Q<sub>1</sub>(Si-3Zr), Q<sub>2</sub>(Si-2Zr), в яких починається полімеризація з одним або двома тетраедрами відповідно. Компоненти на хімічних зсувах δ<sub>3</sub>, δ<sub>4</sub> ~ -100...-110 ppm зумовлені ядрами кремнію Q<sub>3</sub>(Si-Zr), Q<sub>4</sub>(Si-0Zr) відповідно.

Отже, збільшення хімічного зсуву компонентів, імовірно, вказує на ступінь полімеризації кремнієвих тетраедрів, а їхня ширина — на ступінь кристалічності структурних утворень під час авторадіації [6].

Таблиця 2. Характеристики ліній MAS ЯМР <sup>29</sup>Si вихідних та відпалених зразків

Table 2. Characteristics of <sup>29</sup>Si MAS NMR bands of zircon samples

Параметр	Номер зразка							
	1					2	3	
T відпалу, °C	—	600	800	900	1100	—	—	
Q <sup>0</sup>	δ	-82,1	-81,9	-82,6	-82,4	-82,4	-82,1	-82,2
	Δv <sub>1/2</sub>	6,4	6,3	5,6	5,3	4,8	6,7	7,1
	I	42	51	56	56	85	46	69
Q <sup>1+2</sup>	δ	-90,2	-90,7	-89,3; -95,4	-87,7; -93,2; -97,7	-86,8; -92,7	-87,5; -94,5	-87,2; -94,8
	Δv <sub>1/2</sub>	12,5	10,6	5,6; 5,3	6,9; 4,2; 4,4	6,3; 6,0	7,5; 7,5	8,8; 8,3
	I	28	18	15	14	11	34	30
Q <sup>3</sup>	δ	-100,2	-99,6	-101,1	-101,5; -105,1	-99,8; -103	-98,5; -101,4	—
	Δv <sub>1/2</sub>	16,1	12,3	7,4	4,7; 5,2	4,3; 2,5	4,1; 3,6	—
	I	30	27	11	10	3	11	—
Q <sup>4</sup>	δ	—	-108,7	-109,9	-111,4	-106,6	-105,8	-106,6
	Δv <sub>1/2</sub>	—	4,6	11,2	10,5	2,4	5,4	2,8
	I	—	2	19	20	1	9	1

Результати наведені в табл. 2 (хімічний зсув  $\delta$ , ширина  $\Delta\nu_{1/2}$  (ppm), інтенсивність  $I$  (%)). У випадку, коли до індексу полімеризації належать кілька смуг, в таблиці вказані параметри  $\delta$  і  $\Delta\nu_{1/2}$ , а також їхня загальна інтенсивність  $I$ .

Спектри *MAS ЯМР*  $^{29}\text{Si}$  вихідних та відпалених зразків представлені однією вузькою компонентою (рис. 6, табл. 2) з індексом полімеризації  $Q^0$ , а також декількома компонентами ("лініями") з індексами полімеризації  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ .

З одного боку видно, що за температури  $600^\circ\text{C}$  для зр. 1 кристалічна фаза збільшується за рахунок зменшення  $Q^{1+2}$ -фази. З іншого боку, частина  $Q^3$ -фази починає переходити в  $Q^4$ -фазу (фазу кремнезему). За  $800^\circ\text{C}$  триває деяке збільшення фази  $Q^0$  за рахунок фази  $Q^2$ , але загалом відбувається значний перехід  $Q^3$ -фази у  $Q^4$ -фазу. За температури  $900^\circ\text{C}$  значних змін не відбувається, а за  $1100^\circ\text{C}$  відбувається значне зменшення фази  $Q^4$ , яка переходить в кристалічну фазу  $Q^0$ . Результати *MAS ЯМР* добре узгоджуються з даними РФА (ступінь кристалічності  $f_c$ ) (табл. 3).

Слід зазначити, що в невідпалених зразках циркону Яструбецького рудопрояву фази аморфного  $\text{SiO}_2$  практично немає. У таких зразках відбувається переважно  $Q^2$  і  $Q^3$  полімеризація тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  (для зр. 3 характерна тільки полімеризація  $Q^2$ ). Фаза кремнезему виникає лише в умовах відпалу зразка циркону за рахунок фази  $Q^3$ . Цей висновок узгоджується з дослідженнями [7, 8]. Найвність тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  у відпаленому зр. 5 [1], можливо, пов'язана з більшим ступенем аморфізації вихідного зразку.

Для отримання додаткової експериментальної інформації виконано аналітичні мікрорезонансові дослідження двох зразків (1 та 3) на рентгенівському мікроаналізаторі *JXA-733*, за допомогою спектрометрів з хвильовою дисперсією (*WDS*). Умови та аналітичні характеристики вимірювань такі: напруга прискорення електронів  $15\text{ кВ}$ ; сила електричного струму зонда  $20\text{ нА}$ ; локальність мікроаналізу —  $10\text{ мкм}$ . Метод перерахунку — *ZAF*. Межа виявлення —  $0,01\%$ . Еталонні зразки:  $\text{PbCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Th}$  —  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{U}$  —  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Zr}$  — *zircon*,  $\text{Si}$  — *zircon*,  $\text{Hf}$  —  $\text{HfO}_2$ .

Отримані дані вмісту  $\text{U}$  та  $\text{Th}$  (табл. 4) істотно відмінні в різних зонах через складну структуру зерен зразків циркону.

Як правило для мінералів як міру дози авто-радіації  $D$  використовують число  $\alpha$ -розпадів  $\text{U}$  та  $\text{Th}$  на одиницю маси речовини (розп./г) [12].

Згідно з [11], ця доза може бути визначена за допомогою виразу:

$$D = 8 \cdot \frac{c_{\text{U}} \cdot N_{\text{A}} \cdot 0,9928}{M_{238} \cdot 10^6} \cdot (e^{\lambda_{238} \cdot t} - 1) + 7 \cdot \frac{c_{\text{U}} \cdot N_{\text{A}} \cdot 0,0072}{M_{235} \cdot 10^6} \cdot (e^{\lambda_{235} \cdot t} - 1) + 6 \cdot \frac{c_{\text{Th}} \cdot N_{\text{A}}}{M_{232} \cdot 10^6} \cdot (e^{\lambda_{232} \cdot t} - 1), \quad (2)$$

де  $c_{\text{U}}$  і  $c_{\text{Th}}$  — концентрації актиноїдів  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$  у мільйонних частках на даний момент часу,  $N_{\text{A}}$  — число Авогадро,  $M_{238}$ ,  $M_{235}$  і  $M_{232}$  — молекулярна вага материнських ізотопів (г/моль),  $\lambda_{238}$ ,  $\lambda_{235}$  й  $\lambda_{232}$  — відповідні константи розпаду цих ізотопів. Числа 8, 7 і 6 відповідають кількості  $\alpha$ -частинок, що виникають у ході повного розпаду материнських ізотопів з утворенням дочірніх стабільних ізотопів  $\text{Pb}$ .

Результати показують, що доза опромінення значно менше для зр. 3, порівняно зі зр. 1.

**Висновки.** 1. Встановлено, що циркони Яструбецького рудопрояву УЩ належать до метаміктних цирконів (зр. 1) і до цирконів з середньою метаміктністю (зр. 2).

2. За допомогою методу ядерного магнітного резонансу високого розділення (*MAS ЯМР*) показано, що у вихідних цирконах немає фази кремнезему (фаза з індексом полімеризації  $Q^4$ ). У цирконах із середнім ступенем метаміктності також бракує фази  $Q^3$ .

Таблиця 3. Порівняння ступеня кристалічності, отриманого за допомогою методів рентгенівського аналізу і методу ядерного магнітного резонансу  
Table 3. Comparison of the degree of crystallinity obtained by XRD and nuclear magnetic resonance

Параметр	Номер зразка				
		1	2	3	
$T$ відпалу, $^\circ\text{C}$	—	800	1100	—	—
$f_c$ (XRD), %	35	56	75	38	64
$f_c$ (NMR), %	42	56	85	46	69

Таблиця 4. Вміст  $\text{U}$  та  $\text{Th}$  в зразках 1 та 3, мас. %  
Table 4. The content of  $\text{U}$  and  $\text{Th}$  in sample 1 and 3, wt. %

Зразок	Зона	$\text{UO}_2$	$\text{ThO}_2$	$D$ , $10^{18}$ $\alpha$ -розп./г
1	1	0,06	0,00	3,3
	2	0,10	0,04	6,0
3	1	0,02	0,00	1,1
	2	0,03	0,00	1,6

3. Результати *MAS* ЯМР добре узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу.

*Автори висловлюють подяку проф. С.Г. Кривдіку за колекцію зразків циркону з Яструбецького рудопрояву.*

*Дослідження виконано за проектом "Перспективи використання цирконових руд як комплексної сировини на прикладі Азовського родовища і Яструбецького рудопрояву (Український щит)".*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. Москва: Атомиздат, 1972. 158 с.
3. Лупашко Т., Ілченко К., Гречановська О., Возняк Д., Кривдік С., Кульчицька Г. Кристалохімічні особливості циркону з сієнітів розшарованих інтрузій Азовського Zr, REE та Y родовищ. *Мінерал. зб.* 2012. № 62, вип. 2. С. 158—172.
4. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Гречановский А.Е., Лариков А.Л., Калиниченко А.М. Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов. *Мінерал. журн.* 2009. **29**, № 2. С. 45—58.
5. Ashbrook S.E., Farnan I. Solid-state  $^{17}\text{O}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy without isotopic enrichment: direct detection of bridging oxygen in radiation damaged zircon. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2004. **26**. P. 105—112. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.06.003>
6. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation Effects in Zircon. *Rev. Miner. Geochem.* 2003. **53**(1). P. 387—425. <https://doi.org/10.2113/0530387>
7. Farnan I.  $^{29}\text{Si}$  NMR characterisation of the crystalline-amorphous transition in  $\text{ZrSiO}_4$ . *Phase Transitions.* 1999. **69**. P. 47—60. <https://doi.org/10.1080/01411599908208007>
8. Farnan I., Salje E.K.H. The degree and nature of radiation damage in zircon observed by  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance. *J. Appl. Phys.* 2001. **89**. P. 2084—2090. <https://doi.org/10.1063/1.1343523>
9. Grechanovsky A.E., Urusov V.S., Eremin N.N. Molecular dynamics study of self-radiation damage in mineral matrices. *J. Struct. Chemistry.* 2016. **57**. P. 1243—1262. <https://doi.org/10.1134/S0022476616060263>
10. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit Cell Refinement from Powder Diffraction Data: The Use of Regression Diagnostics. *Mineral. Mag.* 1997. **62**, № 404. P. 65—77.
11. Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plötze M. Spectroscopic methods applied to zircon. *Rev. Miner. Geochem.* 2003. **53**. P. 427—467. <https://doi.org/10.2113/0530427>
12. Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000. **12**, № 11. P. 2401—2412. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/11/306>
13. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.* 2010. **43**. P. 1126—1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>

Надійшла 04.09.2020

#### REFERENCES

1. Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Stepanyuk, L.M. and Kalinichenko, A.M. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 3, Kyiv, pp. 34-44 [in Russian].
2. Lipova, I.M. (1972), *Priroda metamiktnykh tsirkonov*, Atomizdat, Moscow, 158 p. [in Russian].
3. 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 [in Ukrainian].
4. Ponomarenko, A.N., Brik, A.B., Grechanovsky, A.E., Larikov, A.L. and Kalinichenko, A.M. (2009), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 29, No. 2, Kyiv, UA, pp. 45-58 [in Russian].
5. Ashbrook, S.E. and Farnan, I. (2004), *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, Vol. 26, No. 2, pp. 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.06.003>
6. Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L., Weber, W.J. and Corrales, L.R. (2003), *Rev. Miner. Geochem.*, Vol. 53(1), pp. 387-425. <https://doi.org/10.2113/0530387>
7. Farnan, I. (1999), *Phase Transitions*, Vol. 69, No. 1, pp. 47-60. <https://doi.org/10.1080/01411599908208007>
8. Farnan, I. and Salje, E.K.H. (2001), *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 4, pp. 2084-2090. <https://doi.org/10.1063/1.1343523>
9. Grechanovsky, A.E., Urusov, V.S. and Eremin, N.N. (2016), *J. Struct. Chemistry*, Vol. 57, pp. 1243-1262. <https://doi.org/10.1134/S0022476616060263>
10. Holland, T.J.B. and Redfern, S.A.T. (1997), *Mineral. Mag.*, Vol. 62, No. 404, pp. 65-77.
11. Nasdala, L., Zhang, M., Kempe, U., Panczer, G., Gaft, M., Andrut, M. and Plötze, M. (2003), *Rev. Miner. Geochem.*, Vol. 53, pp. 427-467. <https://doi.org/10.2113/0530427>
12. Rios, S., Salje, E.K.H., Zhang, M. and Ewing, R.C. (2000), *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 12, No. 11, pp. 2401-2412
13. Wojdyr, M. (2010), *J. Appl. Cryst.*, Vol. 43, pp. 1126-1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>

Received 04.09.2020



*A.E. Grechanovsky*, PhD (Physics), Senior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: grechanovsky@gmail.com; ResearcherID: AAP-7086-2020

*A.M. Kalinichenko*, PhD (Geology), Leading Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: kalinichenko@nas.gov.ua; ResearcherID: AAP-4512-2020

*E.E. Grechanovskaya*, PhD (Geology), Senior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com; ResearcherID: AAC-5285-2020

*A.B. Brik*, DrSc (Physics), Corresp. member of NAS of Ukraine, Prof., Head of Department

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: abrik.igmr@gmail.com; ResearcherID: AAP-4559-2020

**AUTO-RADIATION DAMAGES IN ZIRCONS  
OF THE YASTRUBTSI ORE OCCURRENCE OF THE UKRAINIAN  
SHIELD ACCORDING TO THE DATA OF NMR AND XRD**

By the method of XRD and high-resolution nuclear magnetic resonance (*MAS* NMR), the features of the structure of partially metamict zircons from Yastrubtsi ore occurrence of the Ukrainian Shield were studied. Samples 1 and 2 (depths 627 and 1069 m) belong to middle metamict zircons, and sample 3 (depth 1302.5 m) — to weak metamict zircons. The purpose of this work was to elucidate the features of the structure of partially metamictic zircons from Yastrubtsi ore occurrence of the Ukrainian Shield and the features of their recrystallization. The XRD method showed the presence of diffuse diffraction bands, which indicates the presence of an amorphous phase. For sample 3, these bands are less pronounced. After heating at  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ , these bands significantly decrease. Based on the XRD data, the degree of crystallinity and unit cell parameters of the samples were calculated. To obtain information on the local structure of the samples, spectra were obtained for the initial and annealed samples. It was shown by *MAS* NMR that there are regions in the initial structure in which  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra are interconnected. These regions are designated  $Q^n$  ( $n$  is the number of bridging oxygen atoms per Si atom). It has been established that the silica phase is practically absent in the zircon samples. In such samples, mainly  $Q^{1-2}$  and  $Q^3$  polymerization of silicon atoms occurs (for sample 3, only  $Q^{1-2}$  polymerization is characteristic). The *MAS* NMR results are in good agreement with the XRD data.

*Keywords*: radiation mineralogy, zircon, high-resolution *MAS* NMR method, XRD method, amorphization.