

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ПАРАМЕТРИ ЦИРКОНУ – ІНДИКАТОРИ УМОВ ФОРМУВАННЯ КІМБЕРЛІТІВ

Ільченко К.О., Лупашко Т.М., Мацюк С.С., Тарашан А.М.

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка
НАН України, Київ, K_Ilchenko@hotmail.com*

За результатами вивчення методами фотолумінесценції та ІЧ-спектроскопії циркону з алмазозної кімберлітової трубки Мир і неалмазозних трубок Слюдянка і П'ятниця (Якутська алмазозна провінція) були виділені три групи кристалів циркону-I, -II і -III, які суттєво відрізняються за складом і концентрацією оптично-активних центрів на власних дефектах структури $[\text{SiO}_m]^n$, домішкових іонів HREE та дефектів $(\text{OH})_n$, що свідчить про значні відмінності умов їхньої кристалізації. Циркон з трубки П'ятниця кристалізувався за найбільш широкого діапазону PT-умов процесів диференціації кімберлітової магми і збагачення флюїдів H_2O .

Ключові слова: циркон, кімберлітова трубка, фотолумінесценція, ІЧ-спектроскопія, умови кристалізації

SPECTROSCOPIC PARAMETERS OF ZIRCON – INDICATORS OF THE CONDITIONS OF KIMBERLITE FORMATION

Ilchenko K.O., Lupashko T.M., Matsyuk S.S., Tarashchan A.N.

*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev,
K_Ilchenko@hotmail.com*

By results of photoluminescence and IR spectra study of zircon from the diamond-bearing kimberlite pipe Mir and the diamond-free pipes Pyatnytsia and Slyudyanka (Yakut diamond-bearing province), three groups of zircon crystals were distinguished. They differ from each other by of optically active own structure defects $[\text{SiO}_m]^n$, HREE impurity ions and $(\text{OH})_n$ -groups content and composition, which indicates significant differences in conditions of their crystallization. Zircon from the Pyatnitsa tube crystallized under the widest range of PT conditions of the differentiation processes of kimberlite magma and fluids enrichment by H_2O .

Keywords: zircon, kimberlite tubes, photoluminescence, IR spectroscopy, crystallization conditions

Вступ. Циркон – характерний мінерал кімберлітів, де він разом з гранатом-піропом, пікроільменітом, хромшпінелідами, хромдіоксидом і алмазом утворює стійку типоморфну асоціацію акцесорних мінералів, зберігаючи в особливостях своєї структури важливу інформацію про фізико-хімічні умови глибинного мінералоутворення та еволюцію магматичної речовини у приповерхневих умовах і у період консолідації кімберлітових тіл [1, 3, 7]. Накопичені дотепер результати дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) та інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії циркону з різних за складом порід (ультраосновних, основних, лужних, карбонатитів, гранітоїдів різних формаційних типів та ін.) виявились надзвичайно інформативними у генетичному плані і можуть бути корисними у вирішенні багатьох геологічних задач. У контексті існуючої проблеми алмазоносності кімберлітових порід для спектроскопічного дослідження циркону були вибрані три кімберлітові трубки Якутської алмазоносної провінції (ЯАП, Сибірська платформа, рф), що відрізняються за структурною позицією і еволюцією кімберлітового магматизму, а саме – алмазоносної Мир (Малоботуобінське поле) і неалмазоносних Слюдянка і П'ятниця (Куойксько-Беєнчимське поле) [3]. Зауважимо, що це лише незначна частина колекції зразків циркону, зібраної С.С. Мацюком підчас польових робіт у 1976÷1988 рр.

Мета роботи – вивчення складу і концентрації (умов. од.) оптично активних центрів (ОАЦ) та OH_n -дефектів у зразках циркону з вище перерахованих об'єктів, виявлення змін у його структурі за відповідних умов кристалізації, аналіз генетичної інформативності отриманих спектроскопічних параметрів задля вирішення питань петрогенезу і алмазоносності кімберлітів.

Зразки, методи і результати дослідження. Для ФЛ і ІЧ-спектроскопічного дослідження із кристалів розміром 0.5–10 мм, забарвлених у різні відтінки жовтого кольору, були виготовлені плоско-паралельні поліровані пластинки, зорієнтовані за коноскопічними фігурами (мікроскоп МПН-8) паралельно кристалографічній осі *c*. Конфігурацію спектрів ФЛ циркону (мікроспектрофлюориметр «Люам-1», УФ-збудження, $\lambda = 365$ нм) у діапазоні 460–700 нм і 300 К визначають три смуги ОАЦ на

власних дефектах структури типу $[\text{SiO}_m]^{n-}$ з λ_{max} 450 нм, 540 нм і 600 нм та лінії домішкових дефектів HREE (рис. 1а і 2b). В усіх спектрах ФЛ цирконів кожного з об'єктів постійно домінує смуга 540 нм центрів SiO_2^- (дивакансія кисню з компенсацією заряду вакансіями Zr^{4+}). Інтенсивність решти смуг і ліній в спектрах різних кристалів від одного об'єкта до іншого і від зразка до зразка в межах кожного з них помітно змінюється.

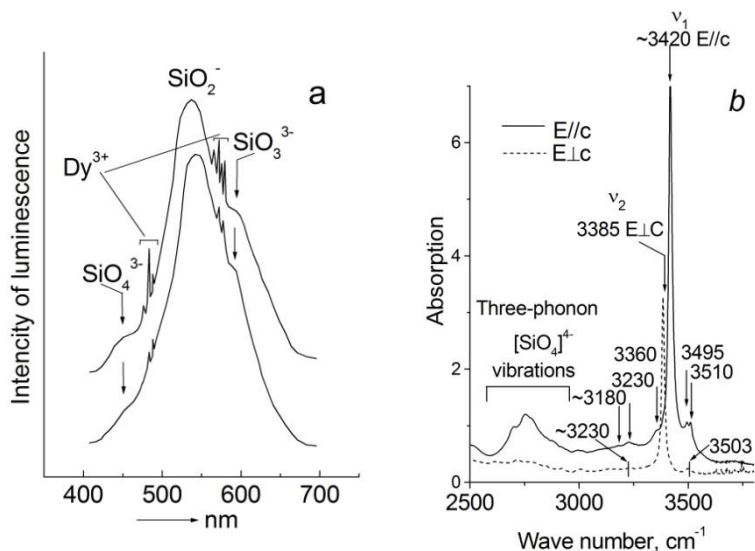


Рис. 1. ФЛ- (а) і РС-спектри (b, $E // c$ – суцільна крива, $E \perp c$ – штрихова) циркону-І з кімберлітової трубки Мир (Малоботуобінське поле, ЯАП)

Найбільші варіації зафіксовані для інтенсивності смуг 450 нм (центри SiO_4^{3-} , зарядова компенсація за рахунок OH^- -груп), і 600 нм (центри SiO_3^{3-} , вакансія кисню, стабілізована іонами Y^{3+} в позиції Zr^{4+}).

Чітка структура ліній іонів HREE у спектрах ФЛ (рис. 1а і 2b) та наявність в РС-спектрах вузьких смуг двофонових коливань зв'язків $\text{Si} - \text{O}$ тетрадрів $[\text{SiO}_4]^{4+}$ (діапазон $1350\text{--}2050 \text{ cm}^{-1}$) і трифонових коливань ($2600\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$, $E//c$; рис. 1b,) свідчать про високий ступінь кристалічності циркону. За ФЛ-параметрами кристали циркону об'єднуються у три головні групи (рис. 1а і 2b).

Група циркону-I – найбільш численна (кілька десятків зразків), а група циркону-III – найменша (перший десяток). Циркону-I притаманна світло-жовто-зеленувата ФЛ, $\text{SiO}_3^{3-} > \text{SiO}_4^{3-}$. ФЛ циркону-II – жовта різних відтінків, $\text{SiO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{3-}$. Концентрація

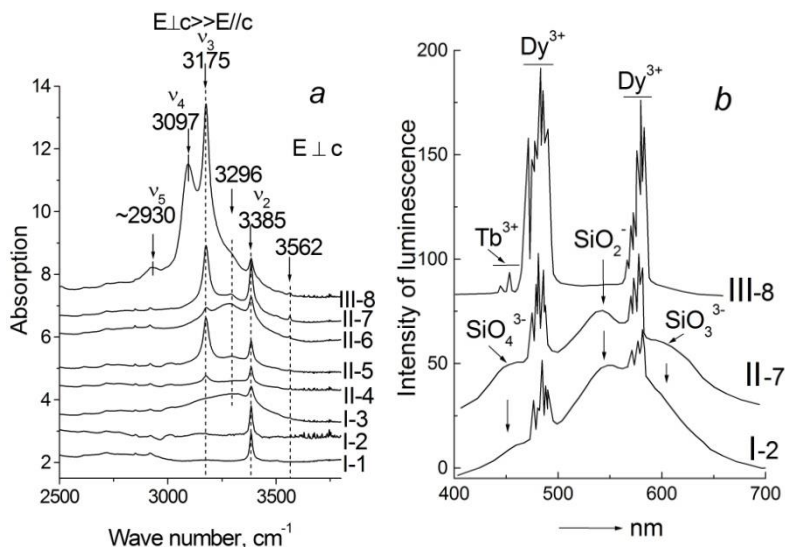


Рис. 2. ІЧ- (а, $E \perp c$) і ФЛ-спектри (b) циркону з кімберлітової трубки П'ятниця (Куойксько-Беснчимське поле, ЯАП). I, II і III – циркон-I-II і -III, 1÷8 – різні зразки

Dy^{3+} у цирконі-I, порівняно з цирконом-II, значно (у десятки разів) менша і інколи фіксується на рівні слідів (рис. 1a і 2b). У спектрах циркону-III присутні лише дуже інтенсивні лінії домішкових іонів Dy^{3+} (діапазони 470–490 нм і 565–582 нм) і Tb^{3+} (450–465 нм) за повної відсутності ОАЦ на власних дефектах структури (рис. 2b). ФЛ циркону-III – рожевого кольору.

Реєстрація різної кількості відмінних за спектральними характеристиками смуг поглинання у поляризованих ($E // c$ і $E \perp c$) ІЧ-спектрах усіх зразків циркону у діапазоні 3000–3800 cm^{-1} (FTIR спектрофотометр Bruker IFS 66 v з ІЧ-мікроскопом, накопичення 256 сканів) засвідчує присутність в його структурі окисген-гідрогенних дефектів OH_n (рис. 1b, 2a) [2, 8–10]. За

конфігурацією ІЧ-спектру кристали об'єднуються у групи, які відповідають групам циркону-I, -II і -III, виділеним за ФЛ параметрами. Наявність в ІЧ-спектрах дублету вузьких інтенсивних смуг поглинання ν_1 та ν_2 з частотами ~ 3420 (E//c) та 3385 cm^{-1} (E \perp c), відповідно – характерна особливість циркону-I. Зазвичай, смуги дублету супроводжуються і значно слабшими смугами у діапазоні 3470 – 3567 cm^{-1} , активними в обох поляризаціях (рис. 1 b). Дублет смуг ν_1 і ν_2 присутній в ІЧ-спектрах усіх трьох груп циркону. У спектрі циркону-II присутня, в першу чергу, ще одна додаткова вузька та інтенсивна смуга ν_3 3175 – 3180 cm^{-1} (E \perp c \gg E//c). Смуга ν_1 пов'язана з валентними коливаннями пари ОН-груп, які заміщують атоми кисню у тетрадрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ з вакансією Si (ОН//c), а смуга ν_2 – з валентними коливаннями ОН-груп, що заміщують атом кисню у заповненому тетрадрі $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (ОН \perp c), розташованому поруч з двома іонами Zr^{4+} . Смугою ν_3 відносять до валентних коливань аналогічних ОН-груп, але поруч з вакансією Zr^{4+} (ОН \perp c) [9]. Вважається, що у кристалічному цирконі дефекти ОН $_n$ представлені виключно ОН-групами різної локалізації, які входять у структуру в процесі кристалізації задля зарядової компенсації структурних і домішкових дефектів [9]. Однак, в ІЧ-спектрах частини зразків (рис. 1b і 2a: I-3, II-5 – II-7, III-8) вузькі смуги ОН-дефектів часто перекриваються значно ширшими смугами різної інтенсивності (діапазон 3300 – 3000 cm^{-1}), що віднесені до поглинання молекул структурно зв'язаної води $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ [2, 8]. В ІЧ-спектрах циркону-III окрім вузьких смуг, характерних для спектрів циркону-II, спостерігаються ще дві додаткові – дуже інтенсивна смуга ν_4 3096 cm^{-1} і значно слабша ν_5 ~ 2930 cm^{-1} (обидві E \perp c \gg E//c) (рис. 2a: III-8). Поява низькочастотних смуг ν_4 і ν_5 в спектрах циркону-III, вірогідно, пов'язана з заміщенням $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{H}^+$ [9]. Зафіксовано, що відносна інтенсивність смуг ν_3 і ν_4 і їх співвідношення у спектрах різних зразків змінюється.

У трубці Мир присутній виключно циркон-I. У трубці Слюдянка його $> 60\%$, а у трубці П'ятниця – 20% . Циркон-II, навпаки, найбільш поширений у трубці П'ятниця – $> 50\%$, а у трубці Слюдянка – його $\sim 10\%$. Циркон-III трапляється лише у трубках П'ятниця ($\sim 10\%$) і Слюдянка ($\sim 20\%$).

Обговорення результатів і висновки. Виконане дослідження циркону з кімберлітів ЯАП продемонструвало винятково хорошу збіжність у виділенні груп кристалів, як за складом і концентрацією ОАЦ на власних і домішкових дефектах структури, так і за якісним і кількісним складом $(\text{OH})_n$ -угруповань у структурі. Виявлено, що не лише циркон різних кімберлітових комплексів (Малоботуобінського і Куойксько-Беєнчимського полів) може відрізнятися за своїми специфічними спектроскопічними параметрами, а й кристали з кімберлітових трубок, формування яких генетично пов'язано з однією структурно-тектонічною зоною (наприклад, Слюдянка і П'ятниця). Про це свідчать емпіричні співвідношення концентрації ОАЦ на власних дефектах структури – параметрів $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_3^{3-}$ і $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_4^{3-}$ (і їхні середні значення). Параметр $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_3^{3-}$ є геохімічним індикатором зміни режиму $f\text{O}_2$, за визначальної ролі CO_2 у флюїдах, а $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_4^{3-}$ – вмісту води у системі $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Розмаїття значень цих параметрів дозволяє опосередковано підтвердити, що кристалізація циркону відбувалась з розплавів верхньої мантиї різних рівнів глибинності, ступеню диференційованості та еволюції флюїдного режиму [4–5]. Для циркону з трубки Мир вони складають, відповідно, $4,5 \div 7,9$ ($5,1_{\text{сер}}$) і $4,8 \div 8,6$ ($4,6_{\text{сер}}$); з трубки Слюдянка – $1,6 \div 10,3$ ($5,3_{\text{сер}}$) і $2,6 \div 8,2$ ($5,6_{\text{сер}}$) та $1,3 \div 4,7$ ($2,8_{\text{сер}}$) і $3,5 \div 21$ ($7,5_{\text{сер}}$) – з трубки П'ятниця. Найменша варіабельність ФЛ-параметрів, що властиві циркону-І з алмазозносною трубкою Мир, підтверджуються однорідним характером мантийного флюїду і петрохімічного складу кімберлітів [5]. Найбільша – для циркону з трубки П'ятниця, що вказує на його кристалізацію за широкого діапазону РТ-умов процесів диференціації кімберлітової магми і збагачення флюїдів H_2O . Це відображується (рис. 2) у зростанні інтенсивності смуги центрів SiO_4^{3-} (компенсація за рахунок ОН-груп) у спектрах ФЛ і збільшенням кількості і інтенсивності вузьких смуг поглинання ОН-груп та різних за інтенсивністю широких смуг $\text{H}_2\text{O}_{\text{ст}}$ в ІЧ-спектрах, що в меншій мірі притаманно для циркону з трубки Слюдянка.

Найбільш низькотемпературний циркон-ІІІ утворився за умов високого тиску води у флюїдах і збагачення залишкових розплавів REE. Зростання $f\text{O}_2$, що визначає еволюцію флюїдно-

магматичної диференціації розплавів, є важливим фактором умов його кристалізації.

Перелік використаної літератури

1. Возняк Д.К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. Київ: Наукова думка, 2007. 280 с.
2. Ильченко Е.А. О гидроксил-содержащих цирконах из кимберлитов и кимберлитоподобных пород // Минералогический журнал, 1994. Т. 16, №1. С. 46–62.
3. Мацюк С.С., Зинчук Н.Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. Москва: Недра, 2001. 280 с.
4. Соболев В.С. Строение верхней мантии и способы образования магмы. 13-ое чтение им. В.И. Вернадского. Москва: Наука, 1973. С.34.
5. Соболев Н.В., Харьков А.Д., Похиленко Н.П. Кимберлиты, лампроиты и проблема состава верхней мантии // Геол. и геофизика, № 7, 1986. С. 18–27.
6. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
7. Черенкова А.Ф., Черенков В.Г. Кимберлиты Харамайского поля и глубинные ксенолиты в них. Москва: ООО «Геоинформмарк», 2007. 238 с.
8. Caruba R., and Iacconi P. Les zircons des pegmatites de Narssârssuk (Groënland) – l'eau et les groupements OH dans les zircons metamictes // Chemical Geology, 1983. V. 38. P. 75–92.
9. Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ($ZrSiO_4$) // American Journal of Science, 2001. V. 301. P. 831–857.
10. Woodhead, J.A., Rossman, G.R., and Thomas, A.P. Hydrous species in zircon // American mineralogist, 1991. V. 76. P. 1533–1546.