

УДК 549.514.81:553.068.5

<https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.20>

**СПЕКТРОСКОПІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНУ З  
НЕОГЕНОВОГО ТИТАНО-ЦИРКОНІЄВОГО РОЗСИПИЩА  
САМОТКАНЬ (СЕРЕДНЬОПРИДНІПРОВСЬКИЙ БЛОК,  
УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)**

*Ільченко К.О.<sup>1</sup>, Лунашко Т.М.<sup>1</sup>, Старик С.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ,  
K\_Ilchenko@hotmail.com

<sup>2</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ

**THE SPECTROSCOPIC CHARACTERISTIC OF ZIRCON FROM THE  
NEOGENE SAMOTKAN TITANIUM-ZIRCONIUM PLACER (MIDDLE-  
DNIPRO MEGABLOK OF UKRAINIAN SHIELD)**

*Ilchenko K.O.<sup>1</sup>, Lupashko T.M.<sup>1</sup>, Staryk S.P.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine,  
Kyiv, K\_Ilchenko@hotmail.com

<sup>2</sup>V.M.Bakul Institute for Superhard Matherials of NAS of Ukraine, Kyiv

The infared (IR) spectra and photoluminescence (PhL) of the large collection of zircon grains from the Neogen Samotkan placer (Middle Dnieper block, Ukrainian shield) with different shapes, colors, and degrees of their rolling were investigated. The different PhL intensity and shades of yellow, the high degree of crystallinity and fixation of bands of various oxygen-hydrogen defects OH<sub>n</sub> in their IR spectra indicate zircons polygenic origin. High degree of crystallinity of many very small, mostly rounded, shiny zircon grains and presence of weak, narrow stretching bands of OH groups at 3420 and 3385 cm<sup>-1</sup> on the background of the wide stretching band of structural water in their IR spectra allows us to assume their mantle origin and kimberlite genesis. The identified differences in the luminescence color of these zircons may indicate their crystallization under variable RT parameters in the H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> system during the rise of kimberlite melts to the surface and already directly in the explosion tubes. Based on the character of the IR spectrum and the low degree of metamictization, it was determined that gabbro-norites and metaporphyries of the Middle Dnieper region, similar to the picrite porphyrites of the Yagodka tube (Sakha-Yakutia, russian federation), were probably the parent rocks for some other zircons.

**Вступ.** Титано-цирконієве розсипище Самоткань розташоване в межах Середньопридніпровського мегаблоку Українського щита. Його міоценові піски, з яких добуто наразі десятки тисяч мікроалмазів, багаті також на інші важкі мінерали, зокрема ільменіт, рутил, циркон та інші [1]. Знайдені тут мікрозерна алмазу представлені як зразками, імпактного, так і, ймовірно, ендегенного походження [1]. Морфологічні різновиди, склад і особливості домішкових центрів та ізотопний склад карбону і кисню самотканських алмазів достатньо детально вивчені [1–3], але їхня генетична природа наразі остаточно не визначена [1]. Склад і особливості власних і домішкових дефектів циркону з цього розсипища, який вважається одним із мінералів-супутників алмазу, досі не досліджувались, хоча ці дані могли б бути корисними для більш впевненого визначення генетичних типів самотканських алмазів.

**Мета роботи** – вивчити методами інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії та фотолюмінесценції (ФЛ) ступінь дефектності структури різних морфотипів циркону з теригенних відкладів розсипища Самоткань.

**Зразки і методи дослідження.** Досліджені ІЧ-спектри та ФЛ різних за морфологією дрібних монокристалів (0.1 – 0.05 мм) і їхніх уламків (колекція С.М. Цимбала). Серед вивчених зразків виділені видовжено-призматичні, коротко-призматичні слабко огранені та обкатані кристали і їхні уламки. Значна кількість зерен циркону має округлу або дещо видовжену краплеподібну форму, більша частина з яких, що має «алмазний» блиск. Вивчені прозорі та матові зерна, безколірні або різних відтінків жовтого кольору.

Неполяризовані ІЧ-спектри 7 – 10 зерен кожного з виявлених морфотипів циркону в їхньому природному стані (загалом більше 90 зерен) одержані на Фур'є ІЧ-спектрометрі Nicolet 6700 з мікроскопом Nicolet Continuum в діапазоні 1400 – 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Дуже малі розміри зерен циркону, обкатаність і, зазвичай, неплоска поверхня більшості зразків зумовили часом низьку інтенсивність деяких спектрів та унеможливили поляризаційні вимірювання.

Випромінювання зерен кожного з виділених морфотипів циркону досліджувалось під люмінесцентним мікроскопом «Люам» за УФ-збудження ( $\lambda=365 \text{ nm}$ ) і 300 К

**Результати досліджень та їх обговорення.** ФЛ відмінних за кольором і формою зерен циркону визначається складом, концентрацією і енергетичною взаємодією різних власних оксиген-вакансійних дефектів  $[\text{SiO}_m]^{n-}$ -тетраєдрів і домішок REE [4]. Випромінювання морфотипів циркону відрізняється як за інтенсивністю (від яскравої до слабкої), так і за кольором (від темно- до світло-жовтого, жовто-сірого чи жовто-блакитного і блакитного). Для зерен циркону з «алмазним» блиском характерна дуже яскрава ФЛ жовто-зеленкуватого відтінку.

*ІЧ-спектри* зерен різних морфотипів циркону виявились відмінними за складом та інтенсивністю смуг поглинання оксиген-гідрогенних дефектів  $\text{OH}_n$  ( $\text{OH}$ -груп, молекулярної структурної та вакуольної води) та за шириною і характером розділення смуг поглинання двофононних коливань зв'язків  $\text{Si}-\text{O}$  тетраєдрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 1, 2), за якими визначається ступінь кристалічності структури дрібних кристалів [4 – 7]. Серед вивчених зерен переважають повнокристалічні індивіди, в ІЧ-спектрах яких в діапазонах  $\sim 1400 - 1625$  та  $\sim 1650 - 2100 \text{ cm}^{-1}$  фіксуються дві групи вузьких добре розділених між собою двофононних смуг поглинання (рис. 1, криві 1 – 3; рис. 2b). Значно менша кількість зерен має початковий незначний (рис. 1, криві 4, 5) або помірний ступінь аморфізації структури (рис. 1, криві 6, 7) і лише декілька зерен виявились суттєво метаміктними (рис. 1: 8) та одне з великими включенням води – цілком метаміктним.

Широка смуга  $\sim 3420 - 3440 \text{ cm}^{-1}$  валентних коливань  $\text{H}_2\text{O}$  у включеннях і слабка смуга відповідних двофононних коливань  $\sim 5220 \text{ cm}^{-1}$  (не показана на рисунку) зафіксовані в спектрах кількох зерен з початковим або середнім ступенем метаміктності (рис. 1, криві 5, 8).

Концентрація дефектів  $\text{OH}_n$  в більшості зразків не значна і не залежить від ступеню їхньої кристалічності, а в спектрах деяких, навіть частково метаміктних зерен, інтенсивність смуг  $\text{OH}_n$  навіть нижча за чутливість спектрометру (рис. 1, крива 6).

В ІЧ-спектрах, повнокристалічних (рис. 1, крива 2) або з початковим ступенем метамікності (рис. 1, криві 3, 4) дрібних обкатаних краплеподібних і витягнутих зерен з яскравою світло- або темно-жовтою ФЛ, присутня широка смуга з двома максимумами  $\sim 3290$  та  $\sim 3400$   $\text{cm}^{-1}$ , характерна для валентних коливань структурних дефектів  $\text{OH}_n$ . Аналогічна смуга поглинання спостерігались нами раніше в спектрах близького за ступенем кристалічності циркону з пікритових порфіритів трубки Ягодка (Саха-Якутія, рф) та з габро-норитів і метапорфірів (Середнє Придніпров'я, УЩ) [4, 7].

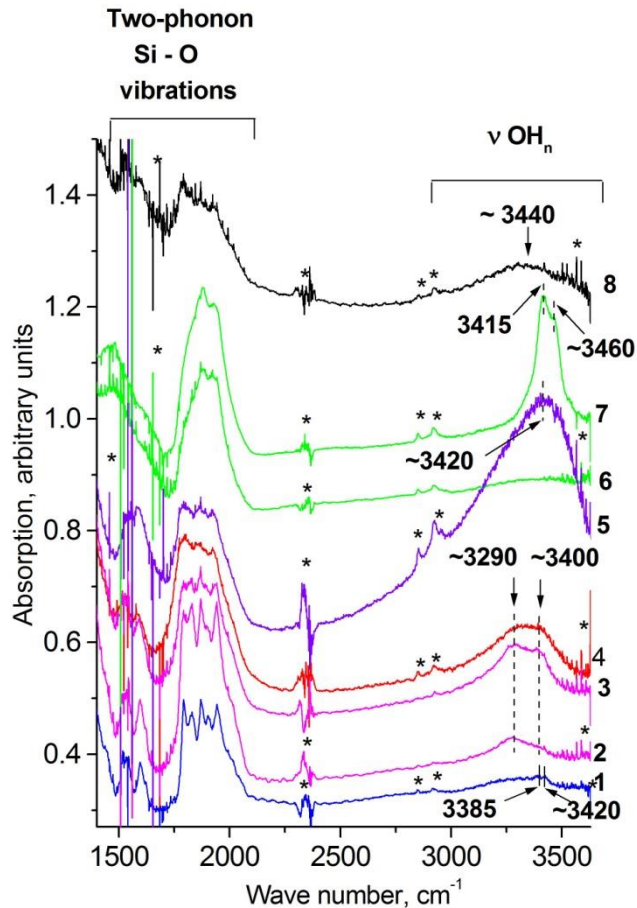


Рис. 1. Типові ІЧ-спектри монокристалів циркону з розсипища Самоткань (Середньопридніпровський мегаблок УЩ) в спектральному діапазоні двофоновних коливань зв'язків Si-O тетрадрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  та валентних коливань дефектів  $\text{OH}_n$  1400 – 3700  $\text{cm}^{-1}$

Призматичні окатані зерна: 1 – матове з жовто-блакитною ФЛ; 2 – безколірне прозоре з яскравою світло-жовто-зеленкуватою ФЛ; 3, 4, 8 – жовтуваті з темно-жовтою ФЛ; 7 – жовтуваті, прозорі з жовто-блакитною ФЛ;

Округлі або дещо видовжені краплеподібні зерна: 5, 6 – білі матові та прозорі з блакитно-сірою та темно-жовтою ФЛ, відповідно

\* – «паразитні» смуги

ІЧ-спектри обкатаних округлих і призматичних зерен циркону з однаковим середнім ступенем метамікності, (рис. 1, криві 6, 7), суттєво відрізняються між собою за вмістом дефектів  $\text{OH}_n$ . В спектрах деяких з них (рис.1, крива 6) смуги поглинання  $\text{OH}_n$  практично відсутні, в спектрах же інших кількох схожих між собою округлих зерен (рис.1, крива 7) фіксується інтенсивна смуга поглинання з максимумом 3420 та плечем  $\sim 3475$   $\text{cm}^{-1}$ , яка в спектрах монокристалів циркону, наскільки нам відомо, зафіксована вперше.

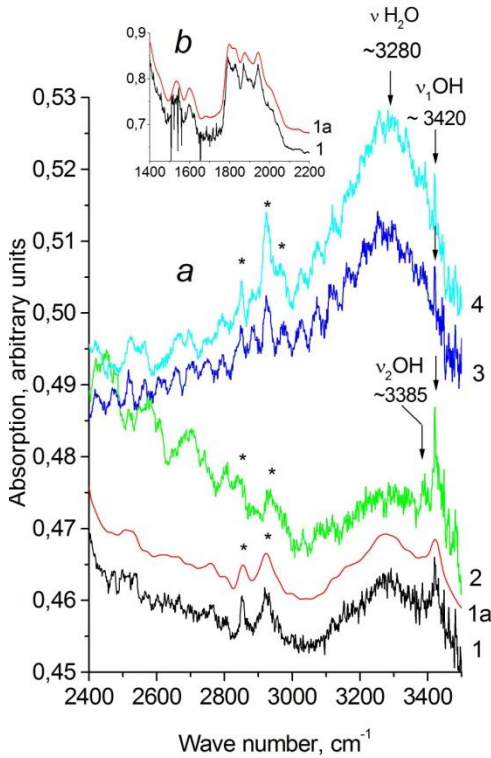


Рис. 2. ІЧ-спектри повнокристалічних зерен циркону в діапазоні валентних коливань зв'язків О – Н оксиген-гідрогенних дефектів  $\text{OH}_n$  (a) та двофонових коливань зв'язків Si – О тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (b) в діапазонах  $2400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  та  $1400 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ , відповідно

1 та 1a – безколірне краплеподібне зерно з (так званий «діамант») з яскравою світло-жовто-зеленкуватою ФЛ (вихідний та згладжений по 25 точках спектри, відповідно); 2, 3, 4 – уламки жовтуватих прозорих зерен з жовтою ФЛ

\* – «паразитні» смуги

В спектрах повнокристалічних матового призматичного зерна з жовто-блакитною ФЛ (рис. 1, крива 1), багатьох безбарвних округлих так званих «діамантів» з дуже яскравою світло-жовтою з зеленкуватим відтінком ФЛ та жовтуватих уламків і короткопризматичних обкатаних зерен з жовтою ФЛ різних відтінків (рис. 2) на тлі широкої смуги поглинання  $\sim 3280 \text{ cm}^{-1}$ , ймовірно, пов'язаної з валентними коливаннями структурних молекул води, фіксуються одна або дві слабкі і дуже вузькі смуги – сильніша  $\sim 3420$  та слабша  $3385 \text{ cm}^{-1}$ . Попри незначну їхню інтенсивність, ці смуги надійно відтворюються в ІЧ-спектрах багатьох безколірних і жовтуватих округлих краплеподібних та видовжених зерен з яскравою або більш тьмяною жовтою ФЛ. Дублет аналогічних за частотою вузьких поляризованих смуг поглинання характерний для ІЧ-спектрів циркону із різних кімберлітових трубок Саха-Якутії та Архангельської алмазонасної провінції (рф), Бразилії та Південної Африки, а також з кількох алмазонасних розсипищ [4, 6, 7]. Вимірювання спектрів кімберлітових цирконів виконувалось на значно товщих ( $1,8 - 0,3 \text{ мм}$ ), порівняно з досліджуваними тут цирконами, плоско паралельних їхніх пластинок, орієнтованих паралельно осі *c*. Необхідність значної товщини кристалів для надійної фіксації дублету  $\nu_1 3420$  ( $E // c$ ) та  $\nu_2 3385 \text{ cm}^{-1}$  ( $E \perp c$ ) в ІЧ-спектрах кімберлітового циркону свідчить про дуже низький вміст  $\text{OH}$ -груп в його структурі. Ці смуги, за дещо відмінними між собою інтерпретаціями, пов'язані з  $\text{OH}$ -групами, які локалізуються на атомах кисню  $\text{Si}$ -дефіцитних та заселених тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в результаті часткової або повної їх протонізації в процесі кристалізації з флюїду (розплаву) збідненого кремнеземом і збагаченого леткими компонентами [6, 8, 9]. Дуже низька інтенсивність смуг дублету  $3420$  та  $3385 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах цирконів з Самотканського розсипища (рис. 1: 1 і 2) пояснюється дрібними розмірами доволно орієнтованих природних (необроблених) їхніх

зерен з нерівною, часто заокругленою поверхнею. Висока кристалічність циркону, присутність зазначеного дублету в їхніх ІЧ-спектрах і характер ФЛ дозволяє, спираючись на результати попередніх досліджень [3, 4, 6, 7], припустити їхнє мантієне походження і кімберлітовий генезис.

*Висновки.* Таким чином, відмінності в кольорі та інтенсивності ФЛ-випромінювання, ступені метаміктності та інтенсивності і складі смуг ІЧ-поглинання оксиген-гідрогенних дефектів  $\text{OH}_n$  в цирконах з розсипища Самоткань підтверджують їхнє полігенне походження, а різний рівень обкатаності та зношеності окремих зерен – різну віддаленість материнських джерел. Частина з них пов'язана з метапорфірами та габро-норитами – найдавнішими архейськими гіпабісальними інтрузивними породами Середнього Придніпров'я [4].

Значна кількість повнокристалічних переважно округлих зерен з діамантовим блиском з цієї колекції, вірогідно, має кімберлітове походження, про що свідчить присутність в їхніх ІЧ-спектрах характерного дублету смуг поглинання  $3420$  та  $3385 \text{ cm}^{-1}$  [3, 4, 6, 7]. Виявлені відмінності у кольорі люмінесценції цих цирконів можуть вказувати на їхню кристалізацію за змінних РТ параметрів у системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  підчас підйому кімберлітових розплавів на поверхню та безпосередньо вже у трубках вибуху.

Походження деяких зерен циркону з ІЧ-спектрами типу наведених на рис. 1 (крива 7) вимагають додаткових досліджень.

### Література

1. Квасниця В. М. Діаманти України. Київ: Наукова думка, 2024. 403 с.
2. Taran M. N., Kvasnytsya V. M., Langer K., Pchenko K. O., Lupashko T. M. Infrared spectroscopy study of nitrogen centers in microdiamonds from Ukrainian Neogene placers // *Eur. J. Mineral.*, 2006. V. **18**, № 1. P. 71–81.
3. Ільченко К. О., Квасниця В. М., Таран М. М. Мікроалмази із кімберлітів і розсипні алмази України: їх особливості за даними інфрачервої спектроскопії // *Записки Укр. Мінерал. Тов.*, 2007. Т. **4**. С. 13 – 37.
4. Ільченко К. О., Лупашко Т. М., Возняк Д. К. Кристалохімічні особливості та генезис мантієного циркону. // *Записки Укр. Мінерал. Тов.*, 2006. Т. **3**. С. 69 – 74.
5. Zhang M., Salje E. K. H., Ewing R. C. Infrared spectra of Si–O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002. V. **14**. P. 3333–3352
6. Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). // *Amer. Journ. Sci.*, 2001. V. **301**. P. 831–857.
7. Ільченко Е. А. О гидроксил-содержащих цирконах из кимберлитов и кимберлитоподобных пород. // *Минерал. журн.*, 1994. Т. **16**, № 1. С. 46–62.
8. Balan E., Yi H., Blanchard M. First-principles study of OH defects in zircon // *Phys. Chem. Mineral.*, 2013; V. **40**. P. 547 – 554. DOI:10.1007/s00269-013-0591-7
9. Botis S. M., Pan Y., Ewing R.C. Hydrogen incorporation in crystalline zircon: insight from ab initio calculations // *Amer. Mineral.*, 2013. V. **98**. P. 745–751.