

УДК 549.6:535.37:548.75

<https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.26>

## МАНТІЙНИЙ ЦИРКОН З РОЗСИПИЩ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА ЯК ІНДИКАТОР КІМБЕРЛІТОВОЇ ПРИРОДИ ДІАМАНТУ

*Лушако Т.М., Ільченко К.О., Таращан А.М., Манзюк Л.П.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ,  
Україна, [lupashkot@ukr.net](mailto:lupashkot@ukr.net)

## MANTLE ZIRCON FROM THE UKRAINIAN SHIELD PLACERS AS INDICATOR OF KIMBERLITE NATURE OF DIAMOND

*Lupasko T.M., Ilchenko K.O., Taraschan A.M., Mansyuk L.P.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [lupashkot@ukr.net](mailto:lupashkot@ukr.net)

In the terrigenous sediments of the diamond-bearing Ti-Zr placer deposit of Samotkan (Ukrainian shield), a variety of mantle zircon was discovered, which can serve as an indicator of the kimberlite nature of the diamond. It is mainly presented by rounded almost colorless grains (0.05 – 0.1 mm) with a strong diamond shine and high relief. By degree of crystallinity, color of luminescence, qualitative composition of oxygen-hydrogen defects  $\text{OH}_n$  and own defects of  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetrahedra they are similar to crystals from kimberlite explosion tubes. The same spectroscopic parameters have the central cores of zonal zircon individuals from kimberlites. This discovered simillarity of spectroscopic parameters makes it possible to assume that zircon from placere is one of the earliest products of crystallization of the upper mantle melt.

**Вступ.** Значне поширення циркону у кімберлітових породах разом з мінералами-супутниками діаманту – піропом, пікроільменітом, хромшпінелідами, хромдіопсідом є беззаперечним фактом його генетичної приналежності до процесів діамантоутворення, що дозволяє розглядати кристалохімічні особливості структури як індикатори кімберлітового походження [1, 2]. Кристалізація циркону пов'язується з винесенням залишкових розплавів фракціонування перидотитового прошарку мантиї у верхні горизонти земної кори і формуванням кімберлітів різних фацій глибинності. Виявлені у кристалах циркону розтріскані за експлозивним законом первинні включення вказують на генетичний зв'язок з кімберлітами гіпабісальної фації, а відсутність подібних включень – з кімберлітами діатремової фації, що утворилися за умов кристалізаційної диференціації флюїдних розплавів вже безпосередньо у жерлі трубок вибуху [2]. Термодинамічна стійкість структури циркону до вторинних перетворень є сприятливою умовою для дослідження флюїдних включень у його кристалах з фіксацією еволюційних змін вмісту легких компонентів у розплавах за умов кристалізації [2]. Поряд з цим, не менш перспективним у вирішенні цього питання, на наш погляд, може бути залучення до вивчення кристалохімії циркону методів фотолюмінесценції (ФЛ) та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Теоретичною основою аналізу і інтерпретації ФЛ- і ІЧ-параметрів являються склад і емпіричні співвідношення інтенсивності смуг власних оксиген-вакансійних дефектів типу  $\text{SiO}_m^{n-}$  і ліній домішкових елементів REE у спектрах ФЛ циркону та різних за шириною смуг поглинання оксиген-гідрогенних дефектів  $\text{OH}_n$  в ІЧ-спектрах. У своїй сукупності ФЛ- і ІЧ-параметри кристалів циркону віддзеркалюють основно-лужно-кислотні особливості вмісних порід і,

подібно до складу флюїдних включень [2, 3], визначають спорідненість з однією із двох груп магматичних розплавів, що різняться між собою за переважаючим вмістом головних летких компонентів:  $\text{CO}_2$  – у основно-ультраосновних і  $\text{H}_2\text{O}$  – у кислих. Проведені дослідження методами ФЛ і ІЧ-спектроскопії циркону з діамантоносних трубок вибуху, мантійне походження якого не викликає сумніву [4, 5], зробили можливим використання спектроскопічних параметрів цього мінералу для одержання об'єктивної інформації щодо проходження кімберлітового процесу і вирішення питання генезису діаманту. У цій роботі автори планують використати цей досвід до вивчення різних морфотипів зерен циркону із неогенового Ti-Zr розсипища Самоткань (Середньо придніпровський мегаблок, Український щит) з високим вмістом мікродіамантів, корінні джерела яких невідомі [6].

Дослідження циркону з розсипища Самоткань методами ФЛ і ІЧ-спектроскопії і можливе виявлення його кристалів мантійного походження, які є індикаторами кімберлітової природи діаманту, – **мета цієї роботи**.

**Зразки та методи дослідження.** Виконані експериментальні дослідження циркону з діамантоносного розсипища Самоткань (колекція С.М. Цимбала) і кімберлітових трубок вибуху різних діамантоносних провінцій світу (колекція С.С. Мацюка [1]). Назагал, циркон у теригенних відкладах розсипища Самоткань має полігенну природу і представлений у різній мірі обкатаними кристалами (0,1 – 0,5 мм і дрібнішими) зі згладженими формами та їхніми уламками. Візуально зерна циркону прозорі, мутні, чи непрозорі. Вони частіше безбарвні і жовтуваті, зрідка коричневі з рожевим відтінком. За умов УФ-збудження ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) і 300 К. колір їхньої люмінесценції жовтий різних відтінків, жовто-блакитний, помаранчевий.

У монофракції розсипного циркону серед виявлених 7 – 10 морфотипів особливу увагу привертають безбарвні, чи ледь жовтуваті сильно обкатані переважно округлі зерна розміром 0,05–0,1 мм з сильним (діамантовим) блиском і високим рельєфом. За цими характеристиками можна припустити високу кристалічність його структури і довготривалу гіпергенну історію. Округлим зернам притаманна яскрава світло-жовта і світло-жовто-зеленувата ФЛ. Співмірність інтенсивності і однаковий колір ФЛ різних зерен вказують на близькість складу, співвідношення концентрації і енергетичної взаємодії усіх оптично активних центрів (ОАЦ) у їхній структурі. Інтенсивність випромінювання зерен цього циркону, порівняно з іншими морфотипами, у 5-10 разів сильніша.

Спектри ФЛ циркону реєструвались у діапазоні 400–700 нм і 300 К на мікроспектрофлюориметрі «Люмам-1» Зауважимо, що для експериментального дослідження циркону з кімберлітів з кристалів розміром 4–15 мм виготовлено плоско-паралельні поліровані пластинки, орієнтовані відносно осі  $c$ .

ІЧ-спектри циркону одержані у діапазоні 1200 – 7000  $\text{cm}^{-1}$  і 300 К за допомогою ІЧ-спектрометрів Фур'є Nicolet 6700 (неполяризовані – для зерен з розсипища) і Bruker IFS 66 v (поляризовані – для пластинок кристалів з кімберлітів,  $E // c$  і  $E \perp c$ ), обладнаних ІЧ- мікроскопом.

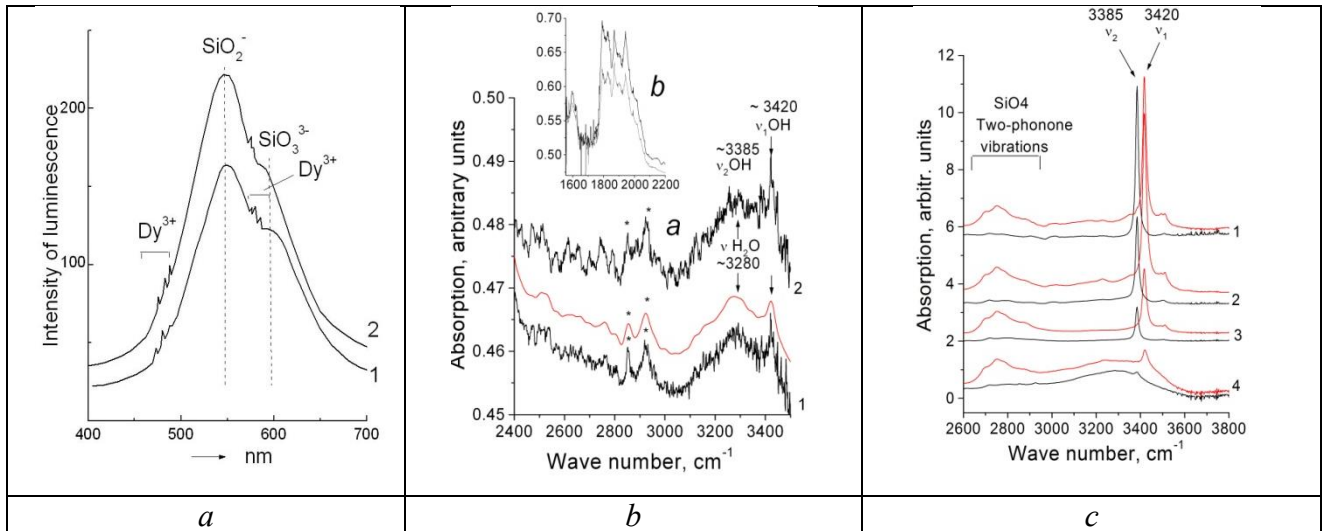


Рисунок 1. ФЛ (а) та ІЧ-спектри (b і c) циркону.

a: 1 – розсипище Самоткань, 2 – трубка Мир (Якутська діамантоносна провінція, рф).

b: 1 і 2 – розсипище Самоткань. c: 1 – трубка Піонерська (Архангельська діамантоносна провінція, рф), 2 – трубка Мир, 3 – трубка Акурі (штат Мінас Жерайс, Бразилія) 4 – розсипище р. Ебелях (Якутська діамантоносна провінція, рф).

ІЧ-спектри циркону одержані у діапазоні  $1200 - 7000 \text{ cm}^{-1}$  і  $300 \text{ K}$  за допомогою ІЧ-спектрометрів Фур'є Nicolet 6700 (неполяризовані – для зерен з розсипища) і Bruker IFS 66 v (поляризовані – для пластинок кристалів з кімберлітів,  $E // c$  і  $E \perp c$ ), обладнаних ІЧ-мікроскопом.

**Результати дослідження та обговорення.** Виявлено, що конфігурацію спектрів ФЛ циркону округлої форми з розсипища (рис. 1, a) формують дві інтенсивні широкі смуги електронних центрів  $\text{SiO}_2^-$  ( $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ , дивакансія кисню з компенсацією заряду вакансіями  $\text{Zr}^{4+}$ ) та  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ , вакансія кисню, стабілізована іонами  $\text{Y}^{3+}$  у позиції  $\text{Zr}^{4+}$ ), де інтенсивність смуги  $\text{SiO}_2^-$  завжди домінує над смугою  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_3^{3-} > 1$ ). Смуга діркових центрів  $\text{SiO}_4^{3-}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ ) і лінії іонів  $\text{REE}_Y - \text{Dy}^{3+}$  (470-490 nm, 565-585 nm і 661-673 nm) і  $\text{Tb}^{3+}$  (450-460 nm) фіксуються на рівні слідів (практично відсутні). Зауважимо, що варіації інтенсивності смуги 450 nm центрів  $\text{SiO}_4^{3-}$  у спектрах циркону – чутливий індикатор вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  у флюїдах, а за її відсутності – показник «сухих» високотемпературних умов магматичної кристалізації.

Висока концентрація центрів  $\text{SiO}_2^-$  (смуга 540 nm), зафіксована у цирконі округлої форми, опосередковано віддзеркалює відновний характер мінералоутворювального середовища, але без урахування РТ-параметрів геодинамічного режиму. Саме це не дозволяє впевнено відрізнити за ФЛ-параметрами мантійний циркон кімберлітового типу з розсипища від, наприклад, карбонатитового, створюючи певні складнощі у визначенні джерел зносу. Накопичені результати ІЧ-спектроскопічного дослідження кристалів циркону з кімберлітів і карбонатитів свідчать про різний вміст кисень-гідрогенних дефектів  $\text{OH}_n$  у їхній структурі: циркону з кімберлітів притаманний значно вищий вміст  $\text{OH}$ -груп, а у цирконі з карбонатитів переважає  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ . Це вказує на кристалізацію циркону з карбонатитів за більш низьких значень РТ-параметрів.

Наявність вузьких смуг двофонових коливань зв'язків Si – O тетрадрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (діапазон  $1350 - 2050 \text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 1, b) у ІЧ-спектрах округлих зерен циркону з розсипища підтверджує припущення, зроблене у результаті вивчення під біноклю, про високий ступінь кристалічності їхньої структури, подібно до кристалів з кімберлітів [4, 6]. Попри дрібні розміри і природний стан зерен, у всіх ІЧ-спектрах на фоні широкої смуги поглинання молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}} \sim 3280 \text{ cm}^{-1}$  фіксуються 1-2 слабкі вузькі смуги поглинання ОН-груп з частотами  $\sim 3420$  і  $3385 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, b). Присутність  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  у структурі циркону свідчить про зниження температури у системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ : за таких умов поява молекулярної фази води у розплавах можлива навіть за дуже низького її вмісту [8].

У ІЧ-спектрах кристалів з кімберлітів смуги дублету поглинання ОН-груп мають різну поляризацію:  $\nu_1 = 3420 \text{ cm}^{-1}$  (E // c) і  $\nu_2 = 3385 \text{ cm}^{-1}$  (E  $\perp$  c) (рис. 1, c) [4]. Вхідження ОН-груп у структуру циркону пов'язується з високотермобаричними відновними умовами глибинних розплавів, сприятливими для повного розчинення в них легких компонентів. Згідно [7] за смугу  $\nu_1$  відповідають валентні коливання пари ОН-груп, які заміщують атоми кисню у вакантних (з вакансією Si) тетрадрах  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (ОН // c), а за смугу  $\nu_2$  – валентні коливання ОН-групи, яка заміщує атом кисню у заповненому тетрадрі  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (E  $\perp$  c), поруч з двома іонами  $\text{Zr}^{4+}$ .

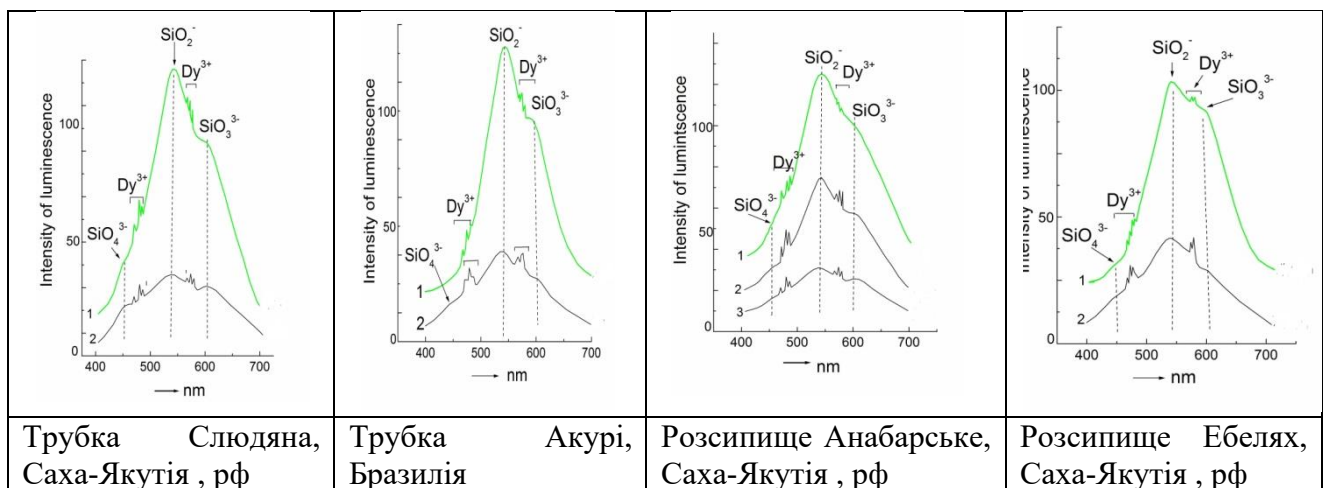


Рисунок 2. Спектри ФЛ різних зон зональних кристалів циркону. Зеленим кольором показано спектри ФЛ окремих зон, аналогічні спектрам циркону з розсипища Самоткань.

Аналіз результатів спектроскопічного дослідження циркону з кімберлітів Африки, Бразилії, Якутської і Архангельської провінцій рф, виявив, що кристали зі спектроскопічними параметрами, аналогічними циркону з розсипища Самоткань, присутні практично у кожній трубці вибуху (рис. 1, a; рис. 2), де вони утворюють як окремі індивіди, так і формують центральні ядра зональних кристалів. Центральні зони зональних кристалів чітко розмежовуються від зовнішніх як за кольором випромінювання (центральна частина завжди світло-жовта або зеленувата, а ближче до краю – густо-помаранчева), так і за розподілом ОАЦ (від центра до краю кристалів найбільш помітно зростає концентрація  $\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) (рис. 2). Зональність індивідів віддзеркалює послідовний процес їхньої кристалізації, який відбувається за еволюційних змін співвідношення  $\text{CO}_2$

/ H<sub>2</sub>O і RT параметрів флюїдних розплавів у загальному кімберлітовому процесі, дозволяючи провести вікову кореляцію циркону у різних трубках.

Циркон зі світло-жовтою чи світло-жовто-зеленуватою ФЛ (у розсипищі – округлі зерна, у кімберлітових породах – монокристали і їхні ядра) є одним з найбільш ранніх глибинних продуктів розкристалізації верхнемантийних розплавів, винесених кімберлітами у земну кору. Він кристалізується, незалежно від місця і часу прояву кімберлітового магматизму, за сталого відповідного флюїдонасичення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O несилікатного сольового розплаву низької в'язкості, характерною особливістю якого є низький вміст води [2].

Слід зауважити, що округлі зерна самотканського різновиду мантийного циркону з високим рельєфом і діамантовим блиском та притаманною йому специфічною конфігурацією спектру ФЛ (сформованою практично лише двома широкими смугами ОАЦ – SiO<sub>2</sub><sup>-</sup> і SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (SiO<sub>2</sub><sup>-</sup> / SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup> > 1)) були виявлені нами також у монофракціях циркону з теригенних відкладів інших мегаблоків Українського щита (колекція С.М. Цимбала), наприклад, з розсипищ Вовчанське, Зелений Яр, річок Синюха, Гуйва і Устя та інш., де зареєстровані знахідки діаманту [5].

**Висновки.** У теригенних відкладах Українського щита виявлено різновид мантийного циркону, який може слугувати індикатором кімберлітової природи діаманту. Порівняльний аналіз його кристалохімічних особливостей і кристалів з кімберлітових трубок вибуху різних діамантоносних провінцій світу дозволяє суттєво поглибити знання про послідовність цирконоутворення у кімберлітовому процесі.

#### Література.

1. Мацюк С.С., Зінчук Н.Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. Москва: Недра, 2001. С. 280.
2. Возняк Д.К. Мікрровключення та реконструкція умов ендогенного мінералоутворення. Київ: Наукова думка, 2007. 279 с.
3. Коваленко В.И., В.Б. Наумов, Богатиков О.А. Природные силикатные и солевые расплавы, флюиды и связанное ними оруденение // Геол. и геофизика, N 7, 1986. С. 52– 55.
4. Ільченко К. О., Лупашко Т. М., Возняк Д.К. Кристалохімічні особливості та генезис мантийного циркону // Записки Українського мінерал. тов – ва, 2006. Т. 3. С. 69 – 74.
5. Квасниця В.М. Діаманти України. Київ: Наукова думка, 2024. 403 с.
6. Лупашко Т.М., Ільченко К.О., Мацюк С.С., Таращан А.М. Спектроскопічні параметри циркону із кімберлітів Якутської алмазоносної провінції // Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання (до 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського). Збірник матеріалів Всеукраїнської наукової конференції, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії наук України. Київ, 19–20 вересня 2023 р. С. 213 –218.
7. Соболев В.С. Строение верхней мантии и способы образования магмы. 13-ое чтение им. В.И. Вернадского. Москва: Наука, 1973. С. 34.
8. Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) // American Journal of Science, 2001. Vol. 301, P. 831–857.