

УДК549.642

<https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.35>

ПРО ЗАБАРВЛЕННЯ КРУПНОГО ТЕМНО-ПУРПУРОВОГО ЦИРКОНУ ІЗ АФГАНІСТАНУ

Таран¹ М.М., Хоменко¹ В.М., Науменко² Є.В., Ніссен³ Й.

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ,
Україна, m_taran@hotmail.com.

²Національний науково-природничий музей НАН України, Київ, kyivmineralogist@gmail.com.

³Технічний університет Берліну, Німеччина, jörg.nissen@tu-berlin.de

ON THE COLOR OF LARGE DARK-PURPLE ZIRCON FROM AFGANISTAN

Taran M.M., Khomenko V.M., Naumenko I.V., Nissen J.

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation National Academy of
Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, m_taran@hotmail.com.

² National Natural Science Museum National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,
kyivmineralogist@gmail.com.

³ Technical University of Berlin, Germany, jörg.nissen@tu-berlin.de

A large dark-purple zircon from Afghanistan was investigated by microprobe, optical absorption and FTIR spectroscopy. As established it represents a new type of violet (purple) coloration. The spectroscopic features evidence that the sample is not of deep kimberlitic origin.

Вступ

Число публікацій зі спектроскопічного вивчення природи забарвлення циркону є доволі обмеженим. Найбільш повні огляди щодо цього можна знайти в роботах [1-3]. Встановлено, що практично не існує ніякої кореляції між забарвленням і вмістом домішок. В багатьох випадках колір є наслідком радіоактивного опромінення. У багатьох типах цирконів забарвлення пов'язане з вмістом урану і торію [1].

Надзвичайно крупний (~285 г), темно-фіолетовий кристал природного циркону (Рис. 1) був придбаний на мінеральному ринку у м. Кабул, Афганістан. Продавець продавав його як гранат. Він запевняв, що зразок був привезений із долини р. Кокча в провінції Бадахшан. Зрозуміло, що у нас не було жодної можливості перевірити цю інформацію. Долина р. Кокча є всесвітньо відомим джерелом лазуриту, однак відомості про знахідки там циркону, а тим більш таких великих розмірів, наразі невідомі.

Експерименти, результати і їхнє обговорення

Мікрозондовий хімічний склад, поляризовані оптичні спектри і FTIR-спектри поглинання виміряні на двох зразках № 1 і 2, виготовлених у вигляді полірованих з обох сторін плоско-паралельних пластинок товщиною 0,40 мм і 0,32 мм, відповідно. Обидва зразки виготовлені із дрібних фрагментів, відколотих від грані призми кристала і зорієнтованих так, що оптична вісь s лежить в площині зразка, що дозволило вимірювати спектри в поляризаціях $E||s$ і $E\perp s$.

За даними мікрозондового аналізу (Табл. 1) вивчений циркон є досить чистим матеріалом, близьким до теоретичного $ZrSiO_4$. В усіх точках вимірювання вміст Nb, P, F, Na і Mn є нижчими за межу чутливості приладу.

Середні значення вмісту K, Ca, Ti, Sm, Gd, Pb і Ho - нижче 0.001 а.ф.о. Тому всі вище вказані елементи, в Таб. 1 не показані.

Таблиця 1. Мікрозондовий хімічний склад вивченого циркону.

Точка	Вміст металу, а.р.ф.у., $\Sigma O=12$														Сума
	Si	Zr	Hf	Al	Zn	Yb	Er	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Mg	Lu	
1	2.996	2.975	0.017	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.005	0.000	0.002	0.000	5.999
2	3.024	2.957	0.015	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.998
3	2.968	3.011	0.013	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	5.998
4	3.009	2.972	0.013	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	5.999
5	2.972	2.999	0.015	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.006	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001	6.000
6	3.100	2.869	0.015	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.003	0.005	0.000	0.001	0.000	5.997
7	3.060	2.903	0.014	0.002	0.0084	0.004	0.004	0.000	0.000	0.001	0.007	0.000	0.001	0.000	6.004
8	3.005	2.969	0.015	0.000	0.0000	0.004	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	6.000
9	3.005	2.969	0.015	0.000	0.0000	0.004	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	6.000
10	2.988	2.985	0.014	0.001	0.008	0.002	0.004	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.001	0.000	6.008
11	2.976	2.996	0.015	0.001	0.002	0.000	0.003	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.003	0.003	6.002
12	2.999	2.974	0.015	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.004	0.003	0.001	0.000	0.001	0.001	5.999
Середнє	3.010	2.964	0.015	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	6.003

Спектри поглинання зразків №1 і 2 в поляризаціях $E||c$ і $E\perp c$ в діапазоні $\sim 28580-5556 \text{ см}^{-1}$ були поміряні на оригінальному оптичному мікроспектрофотометрі, описаному в роботах [4, 5]. Спектр зр. № 1 в діапазоні $6000 - 1300 \text{ см}^{-1}$ був поміряний також на Фур'є-мікроспектрометрі Bruker IFS 66v з дзеркальною оптикою. На Рис. 2 оптичний спектр і Фур'є-спектр зр. №1 показані «пришитими» один до одного.

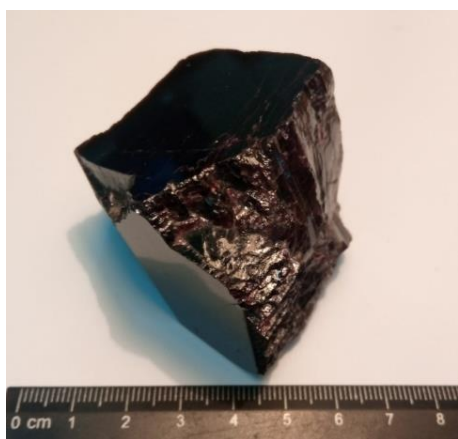


Рис. 1. Фотографія вивченого циркону.

За загальною конфігурацією, кількістю, енергіями максимумів, шириною і поляризаційними властивостями широких смуг, спектр поглинання на Рис. 2 суттєво відрізняється від спектрів інших фіолетових цирконів, вивчених до цього [напр. 1, 6-9]. Зокрема, інтенсивність широких смуг поглинання в спектрах нашого зразка (показані вертикальними стрілками) має поляризаційну залежність $E\perp c > E||c$, тоді як в спектрах в роботі [1] це навпаки, $E||c > E\perp c$. З іншого боку, вузькі лінії поглинання з максимумами при $\sim 589, 654, 691 \text{ нм}$, в спектрах забарвлених цирконів різного генезису, які були приписані електронним $f-f$ -переходам в іонах U^{4+} [1], можна розрізнити (серед інших) і в спектрі нашого зразка.

Набір широких смуг поглинання в спектрах на рис. 2 нагадує «трьох смугові спектри» деяких цирконів [1]. Однак, інтенсивність третьої, найнижчої за енергією смуги в спектрі нашого зразка є відносно висока, а позиція її максимуму є суттєво іншою: $540-555 \text{ нм}$ проти $480-490 \text{ нм}$. З урахуванням цього можна вважати, що в цьому разі ми маємо справу з новим центром фіолетового забарвлення в цирконі. Прожарювання при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (протягом 30 хв.) не спричинює скільки-небудь помітного впливу на колір і на оптичний спектр

поглинання циркону. Наступний крок, 400 °С, призводить до суттєвого ослаблення забарвлення, спричинене зменшенням інтенсивності короткохвильового краю поглинання і широких смуг в обох поляризаціях $E_{\perp c}$ і $E_{\parallel c}$ (Рис. 3). Інтенсивність вузьких ліній залишилася при цьому практично незмінною. З наступним кроком, 500 °С, край поглинання знову ослаблюється, а широкі смуги на його тлі практично щезають, тоді як інтенсивність вузьких ліній поглинання залишаються незмінною. Крім того, декілька нових ліній з'являються із-за зникнення широких смуг, які до цього їх маскували. Фіолетовий колір повністю зник. За рахунок деякого розсіяння світла на внутрішніх мікродефектах зразка, кольори, вираховані зі спектрів, свідчать про блідо-сіре забарвлення, майже однакове в обох поляризаціях. Прожарювання при 900 °С (на рис. 3 не показане) призводить до повного зникнення короткохвильового краю поглинання, тоді як інтенсивність вузьких ліній залишається незмінною. Сіруватий колір, розрахований із спектрів, ще більш світлішає. Результати покрокового прожарювання свідчать про те, що три широких смуг поглинання в обох поляризаціях, спричинені, найбільш ймовірно, одним і тим же центром забарвлення.

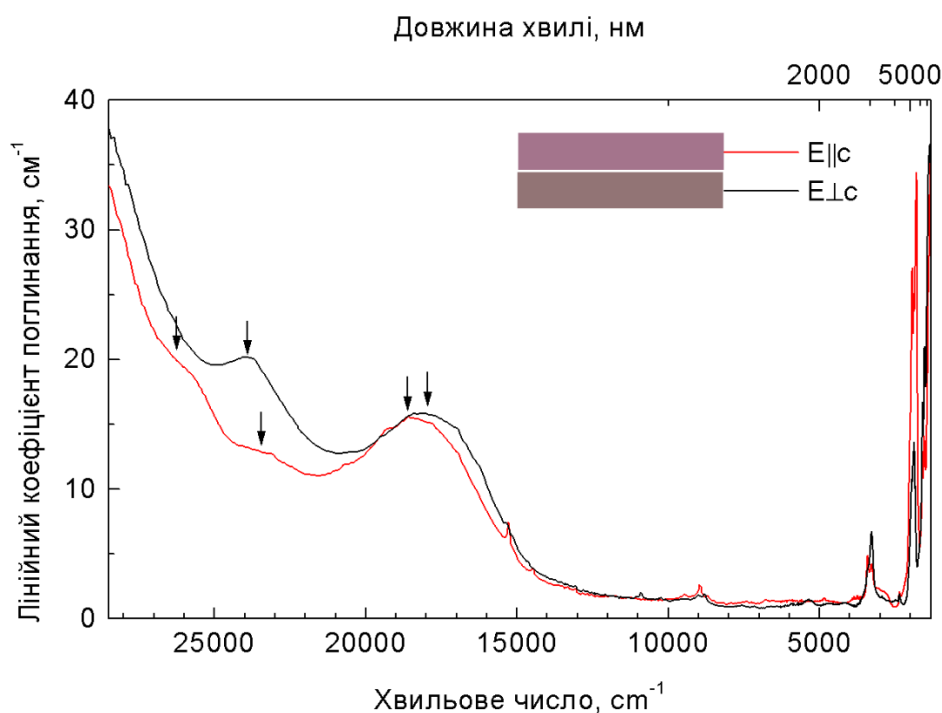


Рис. 2. Оптичний спектр поглинання циркону. Кольорові вставки відповідають кольорам, вирахованим із поляризованих спектрів $E_{\parallel c}$ і $E_{\perp c}$ для реальної товщини зразка 0,40 мм і джерела освітлення МКО 1931 С, яке імітує розсіяне денне світло.

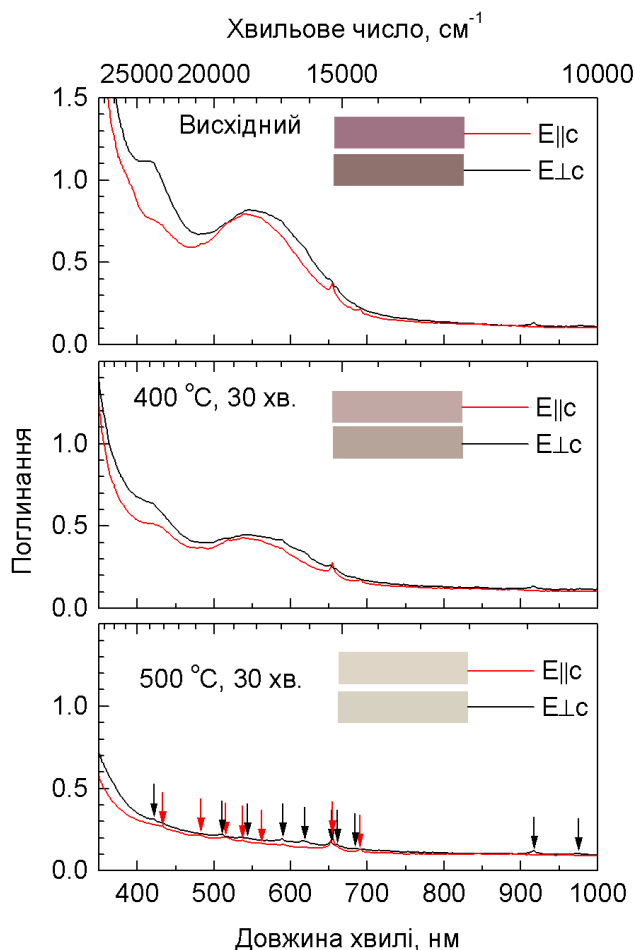


Рис. 3. Вплив термічного прожарювання на оптичний спектр і колір вивченого циркону. Три вузьких лінії поглинання, позначені стрілками при довжинах хвилі біля 650 нм, зумовлені іоном U^{4+} [1], другі (біля 14-ти в сумі) можуть бути спричинені іншими електронними ff -переходами в U^{4+} і REE іонах.

Оскільки склад циркону є дуже близьким до чистого $ZrSiO_4$ (Табл. 1), віднесення широких смуг до електронних dd - або ff -переходів кристалічного поля є дуже сумнівним, оскільки в ньому немає перехідного чи рідкоземельного елемента з достатньою високою концентрацією для цього. В темно-червоних кристалах із Північної Кароліни (США) і Еспалі (Франція) Клінгер зі співавторами [3] встановили чітку кореляцію між концентрацією парамагнітних діркових центрів типу $[SiO_4^{3-}/Y^{3+}]$, еволюцією двох широких смуг поглинання в оптичних спектрах поглинання і типом забарвлення, що спостерігалось. Зазначимо, однак, що при цьому автори не надали жодних даних щодо хімічного складу вивчених цирконів, які би підтвердили присутність в них ітрію. Хоча, наскільки нам відомо, фіолетові або пурпурові циркони до цього часу методом ЕПР спектроскопії взагалі не вивчалися, тим не менше, ми припускаємо, що інтенсивне темно-пурпурове забарвлення нашого зразка може бути зумовлене електронними переходами в якомусь подібному ЕПР-центрі. Результати термічної обробки зразку №2 (див. вище) з цим узгоджується. Також, відчутний вміст Y в останньому може відігравати певну роль в формуванні такого ЕПР-центру. Спектри цирконів із кімберлітових трубок не містять вузьких ліній поглинання, зумовлених рідкісноземельними іонами або U^{4+} , тоді як в спектрах

цирконів із карбонатитів такі спектроскопічні особливості є досить поширеними [10]. В спектрі вивченого нами темно-пурпурового циркону серія вузьких ліній поглинання вказує, що найбільш ймовірно цей зразок не є мінералом глибинного кімберлітового походження.

Література

1. *Kempe U., Trinkler M., Pöpl A., Hincinschi C.* Coloration of natural zircon. *Can. Mineral.*, 2016, **54**, p. 635–660.
2. *Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plötze M.* Spectroscopic methods applied to zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, **53**, p. 427–467.
3. *Klinger M., Kempe U., Pöpl A., Böttcher R., Trinkler M.* Paramagnetic hole centres in natural zircon and zircon colouration. *Europ. J Mineral.*, 2012, **24**, p. 1005-1016.
4. *Taran M.N., Vyshnevskiy O.A.* Be, Fe²⁺-substitution in natural beryl: an optical absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Minerals*, 2019, **46**, p. 795–806.
5. *Таран М.М.* Оптична спектроскопія іонів перехідних металів у мінералах за різних температур і тисків: спектроскопічні, кристалохімічні та термодинамічні аспекти. Київ, Наукова думка, 2020, 397 с.
6. *Fielding P.E.* The distribution of uranium, rare earths, and color centers in a crystal of natural zircon. *Amer. Mineralogist*, 1970, **55**, p. 428-440.
7. *Таран М.Н.* Исследование природы окраски ювелирных цирконов. В кн. Вопросы геохимии, минералогии и рудообразования, Киев, Наукова думка, 1979, с. 42-50.
8. *Квасниція В.Н., Таран М.Н., Смирнов Г.И., Легкова Г.В., Крочук В.М., Вуйко В.И.* Фиолетово-красный циркон из кимберлита. *Минерал. сб. Львов. ун-та.*, 1988, **42**, №2, 12-17.
9. *Таран М.Н., Багмут Н.Н., Квасниція В.М., Харьков А.Д.* Оптические и ЭПР-спектры природных цирконов кимберлитового типа. *Мин. журнал*, 1990, **12**, №2, с. 44-51.
10. *Квасниція В.Н., Таран М.Н., Багмут Н.Н., Кислякова Т.Я.* Спектроскопические особенности циркона из мантийных пород и их возможное поисковое значение. *Минерал. сб. Львов. ун-та.*, 1990, **44**, №1, с. 60-64.