

УДК 549.642

<https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.36>

ПОХОДЖЕННЯ УНІКАЛЬНОГО ФІОЛЕТОВОГО ЦИРКОНУ З АФГАНІСТАНУ

Хоменко¹ В.М., Таран¹ М.М., Науменко² Є.В., Курицьких³ М.

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна, vladimir.khom@yahoo.com

² Національний науково-природничий музей НАН України, Київ, Україна

³ Технічний університет Берліну, Ернст-Ройтер-Плац, 1, Берлін, Німеччина

PROVENANCE OF UNIQUE PURPLE ZIRCON FROM AFGHANISTAN

Khomenko¹ V., Naumenko² E., Taran¹ M., Kurzbach³ M.

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, vladimir.khom@yahoo.com

² The National Museum of Natural History of the NAS of Ukraine, Kyiv

³ Technical University Berlin, Germany, Ernst-Reuter Platz 1, Berlin, Germany

Unique unusually large dark violet zircon crystal from Afghanistan was studied by EMPA, LA-ICP-MS, XRD and FTIR methods. Obtained results reveal its well preserved crystallinity, absence of definite zoning, low concentration of isomorphic impurities, weak “flat” Eu-minimum and Proterozoic age ~1875 Ma. IR spectra show two narrow peaks of structural OH groups at 3405 and 3274 cm⁻¹ and absence of structural molecular water. All these features are non-typical for magmatic silicate rocks or from Oligocene carbonatites. The Proterozoic marbles are considered the most likely source of this zircon.

Вступ. Великий (>8 см) уламок темно-фіолетового кристала циркону з добре збереженими дзеркальними гранями призми був придбаний на ринку Кабула (Афганістан). Продавець продав його як гранат. З його слів зразок походить з долини р. Кокча в провінції Бадахшан. Долина р. Кокча відома своїми копальнями лазуриту, однак за даними [1] відомості про знахідки там циркону наразі відсутні. Колекційні зразки відносно великих, до 4-5 см, афганських цирконів походять з протерозойських мармурів в околицях м. Маногай, регіон Dara-i-Pesh провінції Кунар (Рис. 1А) [1]. Однак за червоно-помаранчевим кольором, біпірамідальним чи короткопризматичним габітусом і оптичними спектрами поглинання [2] вони суттєво відрізняються від придбаного в Кабулі зразка (Рис. 1В,С). Іншим відомим місцем знахідок дрібних цирконів в Афганістані є карбонатитовий комплекс Ханнешін (Khanneshin) в провінції Хелманд [1,3]. Рідкісні знахідки фіолетових цирконів відомі в кімберлітах [5,6], однак в Афганістані подібні утворення не виявлені.

Враховуючи унікальність темно-фіолетового циркона, автори спробували з'ясувати його ймовірне походження за результатами досліджень методами ІСР-ЛА, електронного мікроаналізу і ІЧ спектроскопії.

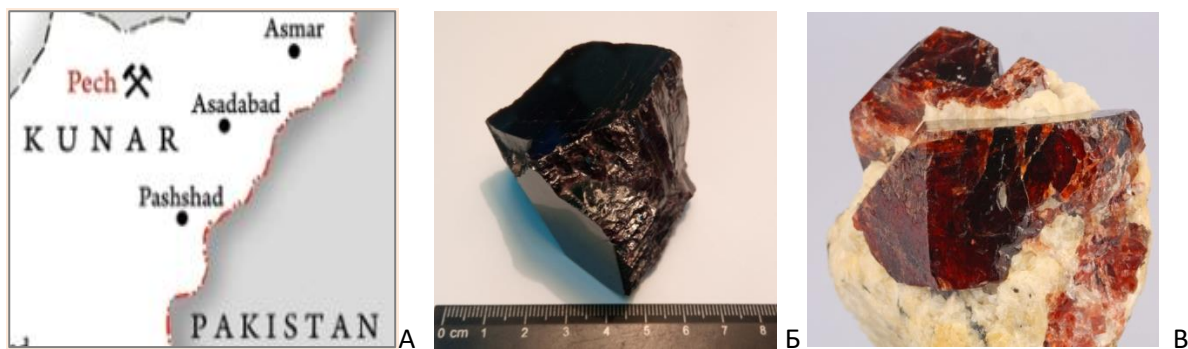


Рис. 1. Місце видобутку колекційних афганських цирконів, використано дані [1,8] (А); фото досліджуваного зразка (Б) і циркону з пров. Кунар [1] (В).

Методи досліджень. Фрагменти циркону (1-1,5 мм) були відколоті з поверхньої грані призми і розбитої внутрішньої частини кристалу. З двох уламків були виготовлені плоско-паралельні поліровані пластинки, які використовувались для досліджень методами електронного мікроаналіза, LA-ICP-MS, інфрачервоної та оптичної спектроскопії. Пластинки виготовлялись так, щоб оптична вісь c знаходилась в площині зразка, що дозволило отримати поляризовані ІЧ спектри ($E||c$ і $E\perp c$). Ці самі пластинки використовувались для мікрозондових аналізів і LA-ICP-MS. Інші фрагменти були розтерті для дослідження методом рентгенівської дифракції.

Електронний мікроаналіз проводився на приладі JEOL Superprobe JXA-8530F з п'ятьма спектрометрами. Вимірювання методом LA-ICP-MS були виконані з допомогою системи Agilent 8900 ICP-QQQ, сполученої з Teledyne Analyte Excite. Поляризовані FTIR спектри в діапазоні $1000\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ отримані на спектрометрі Bruker IFS-66 з ІЧ мікроскопом. Дифрактограми записувались на дифрактометрі Rigaku SmartLab з обертовим Cu анодом та 2D детектором. Усі вимірювання і аналізи проведені в Технічному Університеті Берліна.

Результати і обговорення. Досліджені фрагменти кристала циркона не містять жодних включень, а на їх мікрофотографіях в режимі COMPO не помітно ознак зональності. За даними мікрозондового аналізу і LA-ICP-MS, фіолетовий циркон містить малу кількість домішок і за складом наближається до теоретичного ZrSiO_4 .

Вміст Hf коливається у вузьких межах 6300-7400 ppm, причому фрагмент з поверхньої грані призми чітко вирізняється меншими значеннями (Рис. 2), що може свідчити про зміну умов росту кристала і слабо виражену зональність. Концентрації Ti і Y знаходяться у діапазонах 5-6,1 і 350-560 ppm, відповідно. Зразки з приповерхневого шару вирізняються меншим вмістом Y так само, в той час як Ti розподіляється рівномірно. Уран і торій виявлено у помірних кількостях, 380-450 і 310-370 ppm, відповідно. Спостерігається чітка лінійна кореляція (за виключенням одного аналізу) між U та ізотопами ^{206}Pb , ^{207}Pb (Рис. 3), що свідчить про збереження цілісності U-Pb системи кристала (Рис. 3). Водночас лінійна залежність між Th і ^{208}Pb розпадається на два окремих відрізки, що може бути зумовлено помірними коливаннями концентрації Th протягом росту кристалу.

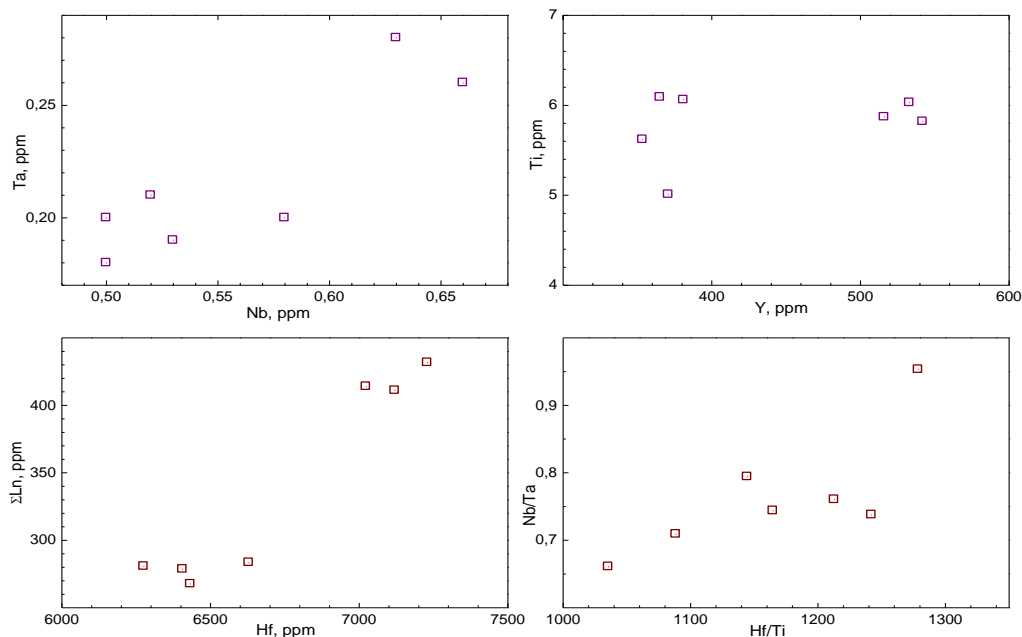


Рис. 2. Вміст обраних катіонів та залежність між співвідношеннями Hf/Ti та Nb/Ta у фіолетовому цирконі з Афганістану за даними LA-ICP-MS.

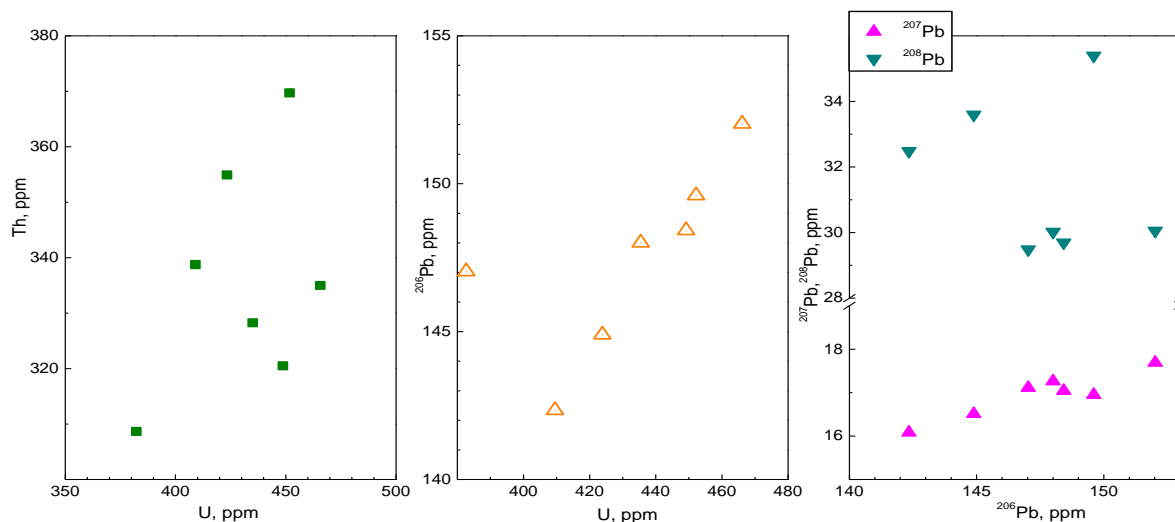


Рис. 3. Графіки кореляцій між U і Th, U і ^{206}Pb , та між ізотопами свинцю ^{206}Pb і ^{207}Pb , ^{208}Pb у фіолетовому цирконі з Афганістану.

Розподілу лантаноїдів у вивченому зразку вирізняється чіткою тенденцією до збільшення концентрацій важких РЗЕ, інтенсивним піком Се і дуже незначним мінімумом Eu (Рис. 4), що не характерно для більшості силікатних магматичних порід і свідчить про високу активність кисню протягом кристалізації циркону [7].

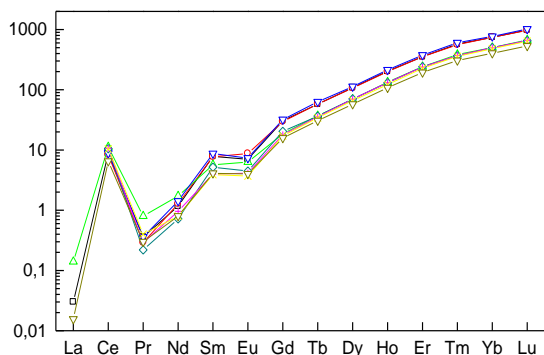


Рис. 4. Хондрит-нормований розподіл РЗЕ у фіолетовому цирконі.

Інтенсивні вузькі піки на дифрактограмі зразка (Рис. 5) підтверджують високу ступінь впорядкованості його структури. Це узгоджується з характером його ІЧ спектрів з чітко розділеними компонентами двофонових смуг

коливань Si-O поляризованими піками структурних груп OH при 3405 і 3275 cm^{-1} (Рис 6).

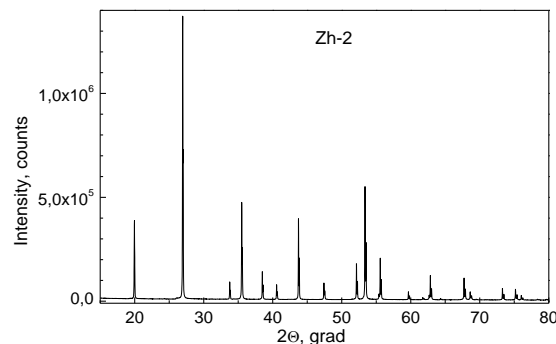
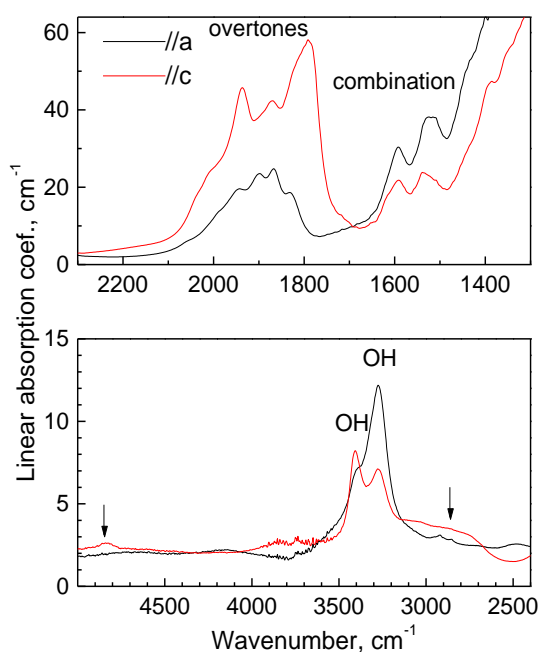


Рис. 5. Дифрактограма фіолетового циркона в діапазоні 15-80° кутів 2 θ .

Рис. 6. Поляризовані ІЧ спектри кристалу циркона в області коливань Si-O (зверху) і O-H (знизу).

ІЧ спектри фіксують ще одну унікальну рису досліджуваного зразка – практично повну відсутність молекулярної води як у включеннях, так і у структурних дефектах. Вірогідно, це є однією з причин слабкої аморфізації зразка. Структурні групи OH мають бути пов'язані з компенсацією надлишкового негативного заряду при ізоморфному входженні іонів Me^{3+} .

Визначення ізотопного віку циркону ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, LA-ICP-MS) у шести точках дає середнє значення 1876 Ма, що відповідає середньому Протерозою. Це відкидає можливий зв'язок з молодими (25-20 Ма) олігоценовими карбонатитовими масивами Афганістану [8] і суміжних районів Пакистану. З відомих з літератури потенційних материнських порід для циркону такого віку в даному регіоні залишаються мармури долини р. Кокча, вік яких, визначений за Pb/Pb співвідношенням, становить 2460-2700 Ма, за даними K/Ar методу – 1675 Ма, а за Rb/Sr – 1720-1750 Ма [3]. Інше потенційне джерело – мармури

протерозойської серії Нуристан, також розвинені в провінції Кунар. Проте згадки про знахідки в них цирконів у літературі та інтернеті наразі відсутні.

Висновки. Фіолетовий кристал афганського циркону невідомого походження виявився унікальним не лише за своїм кольором, розмірами і оптичними спектрами [2], але і за рідкісним поєднанням своїх кристалохімічних характеристик, що включають практично не зачеплену процесами метаміктизації впорядковану кристалічну структуру, відсутність вираженої зональності, добре збережену U-Pb ізотопну систему, слабо виражений Eu- мінімум і повну відсутність молекулярної води.

Протерозойський вік і нетипові для магматичних силікатних порід кристалохімічні особливості зразка обмежують коло можливих материнських порід мармурами докембрійських серій, датування яких потребують уточнення. Додаткові комплексні дослідження червоних цирконів Маногою необхідні для розуміння кристалохімічних відмінностей між ними і дослідженим зразком.

Література

1. <https://www.mindat.org/loc-125721.html>
2. Таран М.М., Хоменко В.М., Науменко Є.В., Ніссен Й. Про забарвлення крупного темно-пурпурового циркону із афганістану. Геологічна будова та історія геологічного розвитку Українського щита. Матеріали Всеукраїнської наукової конференції, Київ, 17-18 вересня 2024.
3. Геология и полезные ископаемые Афганистана. Книга 1. Ред. Дронов В.И., Абдулла Ш., Чмырев В.М. Недра, М., 1980, 535 с.
4. Lyckberg P. Gem pegmatites of northeastern Afghanistan. The Mineralogical Record, 2017, 48 (5), p. 610-675.
5. Kempe U., Trinkler M., Pöppel A., Himcinschi C. Coloration of natural zircon. Can. Mineral., 2016, 54, p. 635–660.
6. Квасница 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.
7. Borisov A.A. Mutual interaction of redox pairs in silicate melts: Equilibria involving metallic phases. Petrology, 2016, 24, p. 117–126. doi:10.1134/S0869591116020028
8. Alkhazov V.Yu., Atakishiyev Z.M., Azimi N.A. Geology and mineral resources of the early Quaternary Khanneshin carbonatite volcano (Southern Afghanistan). International Geology Review, 1978, 20 (3), p. 281-285 doi:10.1080/00206817809471382