УДК 549.211:543.42 © Г.К.Хачатрян, Т.И.Колесникова, 2019

# Методика исследования оливина и хромдиопсида с помощью ИК-Фурье микроскопа и возможности её использования при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза

Г.К.ХАЧАТРЯН, Т.И.КОЛЕСНИКОВА (Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГБУ «ЦНИГРИ»); 117545, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 129, корп. 1)

Разработана новая методика анализа зёрен оливина и хромдиопсида с помощью ИК-Фурье микроскопа. По ИК-спектрам установлены типоморфные свойства этих минералов, позволяющие судить об их кимберлитовом источнике. Предлагаемая методика позволяет быстро идентифицировать оливины и диопсиды в пробах без разрушения зёрен, выявлять среди них минералы-спутники алмаза и может быть использована при шлихо-минералогических поисках алмазных месторождений.

Ключевые слова: шлихо-минералогический метод, минералы-спутники алмаза, оливин, клинопироксен, хромдиопсид, типоморфные свойства минералов, ИК-Фурье спектроскопия, ИК-спектры, волновые числа.

Хачатрян Галина Карленовна доктор геолого-минералогических наук



khachatryan\_g\_k@mail.ru

kolesnikova2456@mail.ru

Колесникова Татьяна Ивановна

# Methodology of the study of olivine and chrome-diopside by using the FTIR microscope and the possibility of its use in concentrate-mineralogical prospecting of diamond bearing

G.K.KHACHATRYAN, T.I.KOLESNIKOVA (Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals)

A new technique to analyze olivine and chromodiopside grains using an IR Fourier microscope was developed. IR spectra allowed to determine typomorphic properties of these minerals suggesting their kimberlite source. This technique enables prompt olivine and diopside identification in samples (no grains are destructed) as well as diamond associated minerals and could be used in panning-mineralogical prospecting for diamond deposits.

*Key words*: panning-mineralogical method, diamond associated minerals, olivine, clinopyroxene, chromodiopside, typomorphic mineral properties, IR Fourier spectroscopy, IR spectra, wave numbers.

В основе шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений лежит типоморфизм алмаза и его минералов-спутников: гранатов, ильменита, хромшпинелидов, клинопироксенов, оливинов и других, наиболее важной характеристикой которых является химический состав, отражающий условия кристаллизации. Поисковое значение различных минералов-спутников алмаза зависит от объекта и геологической специфики района поисков. Нередко содержание этих минералов в шлиховых пробах крайне низкое, а сами они имеют нетипичную окраску и очень малые размеры, что затрудняет их идентификацию. В такой ситуации рационально использовать экспрессный метод исследования мелких зёрен минералов с применением ИК-Фурье микроскопа [9]. Данный метод позволяет быстро идентифицировать минералы и оценивать особенности их химического состава без разрушения анализируемых зёрен. Это является преимуществом по сравнению с общепринятым в ИК-спектроскопии способом изучения «порошковых», то есть предварительно растёртых в ступке образцов.

Ранее авторы в работе [9] показали, что среди гранатов шлиховых проб могут быть надёжно диагностированы хромистые пиропы. Цель настоящей работы – расширение спектра минералов-спутников алмаза, которые могут быть детально проанализированы с помощью ИК-Фурье микроскопа. При этом в качестве главных объектов исследования были выбраны оливин и хромдиопсид.

Оливин – главнейший породообразующий минерал кимберлитов, который используется при шлихо-минералогических поисках алмазных месторождений совместно с другими минералами-спутниками алмаза [7]. В кимберлитах наиболее распространены существенно магнезиальные оливины с содержанием форстерита более 82% [2]. Визуальная диагностика оливина в шлиховых пробах затруднена из-за его внешнего сходства с другими минералами (пироксен, эпидот). К тому же очень часто в кимберлитах и лампроитах оливин интенсивно серпентинизирован.

Среди клинопироксенов кимберлитов, как правило, преобладают кальций-магниевые. При этом клинопироксены эклогитового парагенезиса характеризуются повышенным содержанием натрия, а ультраосновного – соответственно, хрома [4]. Диопсид с содержанием  $Cr_2O_3$  не менее 0,5 мас.% принято называть хромдиопсидом [3].

Хромдиопсид, обладающий яркой изумрудно-зелёной окраской, является важным поисковым минералом кимберлитов. Считается, что из-за своей хрупкости он не выдерживает длительной транспортировки, в связи с чем его наличие в шлиховых ореолах служит признаком близости его коренного источника [7].

Внешне хромдиопсид из кимберлитов зачастую практически не отличается от хромдиопсида из других пород ультраосновного и основного составов. По этой причине при анализе шлиховых проб необходимы дополнительные инструментальные исследования этого минерала. Так, И.П.Илупин на основании анализа статистически представительного материала предлагал определять хромдиопсид из кимберлитов по соотношению в нём содержаний (мас.%) оксидов натрия и алюминия [3].

Спектры зёрен оливинов и клинопироксенов регистрировались на приборе марки Nicolet 380 с микроскопом Centaurus компании THERMO Scientific в диапазоне 650–4000 см<sup>-1</sup>. Методика исследований подробно охарактеризована авторами в предыдущих работах [8, 9].

Оливин. Обзор публикаций, посвящённых анализу «порошковых» спектров природных и синтезированных оливинов разного состава, проведён в работе [5]. Спектры минералов оливиновой группы имеют ряд общих особенностей и характеризуются системой из трёх интенсивных линий в области 800-1010 см-1 (рис. 1, A-1), обусловленных колебаниями тетраэдров SiO<sub>4</sub> в структуре оливина. Симметрия кремнекислородных тетраэдров зависит от размеров катионов, слагающих кристаллическую решётку оливина, причём при переходе от фаялита к форстериту по мере увеличения магнезиальности отмечается повышение частоты Si-O колебаний. Наиболее чувствительна к железо-магниевым замещениям в структуре оливинов частотная характеристика линии в области 963-1001 см<sup>-1</sup>. На рис. 1, А-1 указанной линии соответствует волновое число 982 см<sup>-1</sup>. Также в ИК-спектрах оливинов из ксенолитов мантийных пород в кимберлитах прослеживаются многочисленные полосы поглощения в области 3200-3730 см<sup>-1</sup> (рис. 2, Б), обусловленные колебаниями ОН--групп. Природа этих полос дискутируется. С



Рис. 1. ИК-спектры оливина (А) и диопсида (Б), полученные для порошкообразных образцов (1) и индивидуальных зёрен (2)



Рис. 2. Характерные черты ИК-спектров зёрен оливина из кимберлитов:

А – зависимость волнового числа в области 2015–2030 см $^{-1}$  (v $_1$ ) от содержания форстерита (Fo, %) в оливине; Б – полосы поглощения около 3570 и 3525 см $^{-1}$ 

одной стороны, большинство из них относят к структурным водородным дефектам в составе номинально безводных мантийных минералов [6, 11]. С другой стороны, рассматриваемые ОН-группы могут входить не только в структуру самого оливина, но и в состав замещающих его вторичных гидроксилсодержащих минералов (серпентина, талька и др.), а также в состав субмикроскопических дефектов в оливиновой матрице, состоящих из гидросиликатных фаз высокого давления [10]. На примере анализа ИК-спектров оливинов из трубки Удачная можно предположить, что линии ИК-спектра 3730–3670 см<sup>-1</sup> связаны с примесями гидроксилсодержащих минеральных фаз, а остальные, возможно, обусловлены собственными структурными дефектами кристаллической решётки оливина [12].

Объекты исследования. С применением ИК-Фурье микроскопа изучена коллекция из 21 зерна оливина из трубки им. В.Гриба (Архангельская область) и неалмазоносной трубки Обнаженная (Якутия), а также из аллювия на поисковых площадях Кепинская (Архангельская область.) и Пялицкая (Кольский п-ов). Окраска зёрен варьирует от желтоватой почти бесцветной до оливковой, размер зёрен от 0,02 до 0,1 мм. Все образцы были предварительно проанализированы с помощью микрозонда. Из табл. 1 видно, что оливины из кимберлитов характеризуются максимально высокими содержаниями (мас.%) оксида магния 49–53 и 48–51, соответственно, для трубок им. В.Гриба и Обнаженная. В целом для оливинов из проб поисковых площадей характерна более низкая магнезиальность (см. табл.1).

Для сравнения авторы данной статьи изучили несколько зёрен оливина различного состава из пород дифференцированных базитовых магматических комплексов Норильского района (коллекция В.К.Степанова) и оливин из вкрапленника в вулканических породах о. Тенерифе (предоставлен И.Г.Третьяковой).

ИК-спектроскопия оливинов. «Монокристальные» спектры оливина (см. рис. 1, А-2) из кимберлитов (трубка им. В.Гриба) по форме и положению спектральных максимумов отличаются от «порошковых», заимствованных из библиотеки ИК-спектров HR-Minerals (см. рис. 1, A-1). При этом наиболее характерным участком спектров зёрен оливина из кимберлитов является система линий в области 1600-2030 см<sup>-1</sup> (см. рис. 1, А-2), которые, согласно работе [13], представляют собой обертоны полос поглощения в интервале 800-1010 см<sup>-1</sup>, проявляющихся в «порошковых» ИК-спектрах оливина (см. рис. 1, А-1). В табл. 2 приведены наиболее типичные спектральные линии изученных зёрен из кимберлитов и аллювия. Анализ этих данных позволяет выделить две системы линий, характеризующих спектр оливина. Первая представлена шестью максимумами поглощения в области 1600-2030 см<sup>-1</sup> (см. табл. 2), три из них основные: 2015-2030(v<sub>1</sub>),

No		Μαστο οτδορα				К	онцент	рация	элемен	ітов (м	1ac.%)				
л₂	Образцы	проб	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	NiO	ZnO	Сумма
1	441-94/ 235-10	Трубка им.В.Гриба,	41,11	0,00	0,05	0,04	6,29	0,14	51,86	0,03	0,03	0,00	0,42	0,00	99,97
2	441-94/ 235-12	Архангельская область Трубка Обнаженная, Якутия	40,70	0,05	0,00	0,05	7,65	0,09	50,67	0,04	0,04	0,01	0,36	0,03	99,69
3	441-94/ 235-14		40,20	0,05	0,07	0,00	8,00	0,17	50,28	0,03	0,00	0,00	0,37	0,00	99,17
4	441-94/ 235-15		40,30	0,02	0,02	0,06	6,30	0,08	52,67	0,00	0,02	0,00	0,38	0,00	99,85
5	O-1		40,69	0,00	0,00	0,12	7,14	0,28	51,37	0,00	0,13	0,00	0,51	0,00	100,24
6	O-2		39,54	0,05	0,00	0,00	9,98	0,18	48,07	0,00	0,00	0,00	0,47	0,11	98,39
7	МК-30	Аллювий, Пялицкая	39,85	0,02	0,04	0,02	14,78	0,22	44,52	0,13	0,04	0,02	0,41	0,00	100,05
8	МК-35	площадь, Кольский полуостров Аллювий, Кепинская площадь, Архангельская область	40,41	0,00	0,03	0,02	10,19	0,23	47,37	0,20	0,18	0,00	0,28	0,00	98,91
9	МК-39		40,03	0,00	0,08	0,00	13,77	0,21	44,45	0,22	0,00	0,01	0,25	0,04	99,06
10	230-1		39,67	0,04	0,16	0,35	11,06	0,22	47,24	0,01	0,00	0,02	0,36	0,03	99,16
11	230-2		39,85	0,03	0,01	0,00	13,10	0,37	45,69	0,38	0,00	0,00	0,21	0,00	99,64
12	307-1		39,43	0,01	0,04	0,03	13,34	0,21	45,47	0,00	0,00	0,00	0,25	0,04	98,82
13	307-2		41,29	0,00	0,03	0,00	4,67	0,10	51,30	0,00	0,00	0,00	1,09	0,00	98,48
14	388-7		39,64	0,02	0,00	0,00	13,56	0,29	45,24	0,03	0,00	0,02	0,24	0,00	99,04
15	396-13		39,93	0,01	0,04	0,03	13,74	0,21	44,91	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	99,15
16	396-14		39,48	0,04	0,03	0,03	12,22	0,25	46,13	0,67	0,00	0,00	0,17	0,00	99,02
17	396-16		39,48	0,03	0,04	0,05	12,79	0,24	45,76	0,70	0,02	0,00	0,11	0,01	99,23
18	396-18		39,31	0,03	0,03	0,04	14,13	0,23	44,47	0,02	0,00	0,00	0,30	0,00	98,56
19	396-20		38,81	0,02	0,03	0,03	14,50	0,30	44,10	0,49	0,02	0,00	0,23	0,00	98,53
20	400-4		39,11	0,00	0,04	0,01	15,02	0,18	44,55	0,02	0,00	0,00	0,31	0,02	99,26
21	400-5		40,15	0,05	0,03	0,12	7,75	0,06	49,68	0,18	0,02	0,00	0,52	0,01	98,57

### 1. Химический состав оливинов изученной коллекции. По данным микрозондового анализа

1774–1785( $v_2$ ) и 1663–1681( $v_3$ ) взаимосвязаны с магнезиальностью оливина. Вторая система линий ( $v_4$ ,  $v_5$ ,  $v_6$ ,  $v_7$ ) в области 3500–3700 см<sup>-1</sup> обусловлена составом и концентрацией гидроксильных групп, входящих в структуру оливина или его фазовых примесей.

Наиболее значимая корреляция установлена между составом оливина (содержание форстерита, Fo,%) и положением спектральной линии 2015–2030 см<sup>-1</sup> (v<sub>1</sub>). Эта зависимость показана на рис. 2, демонстрирующем прямую корреляцию между v<sub>1</sub> и относительным содержанием форстерита в оливине. Таким образом, спектральный максимум 2015–2030 см<sup>-1</sup> (v<sub>1</sub>) служит количественным индикатором магнезиальности оливина, что может быть использовано при экспресс-анализе состава оливина с целью установления типа его источника – кимберлитовый или иной.

Типоморфизм оливина из кимберлитов. Как уже отмечалось, одним из важных идентификационных признаков оливина из кимберлитов служит существенно форстеритовый состав минерала (Fo >82%). Однако данный признак является необходимым, но

не достаточным для отнесения оливина к индикаторным минералам кимберлитов. Это видно на примере изученных образцов. Так, оливины из кимберлитов (Fo<sub>90-94</sub>) характеризуются параметром  $v_1$  не менее 2015 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2, А), что сопоставимо с величиной v<sub>1</sub> (2022 см<sup>-1</sup>), измеренной в спектре оливинового вкрапленника (Fo<sub>06</sub>) из вулканических пород Тенерифе. В то же время для оливинов из магматических пород Норильского района (Fo<sub>80-90</sub>) параметр  $v_1$  ниже, чем для оливинов из кимберлитов, и не превышает 2010 см<sup>-1</sup>. Иначе говоря, разделить оливины из разных источников только по волновым числам v, удаётся не во всех случаях. Для решения этой задачи необходимы дополнительные отличительные признаки оливина из кимберлитов. К числу таких признаков можно отнести спектральные линии ОН-групп, которые типичны для мантийных минералов [11]. Из рис. 2, Б видно присутствие чётких пиков гидроксильных групп ~3570 и ~3525 см<sup>-1</sup> (v<sub>6</sub> и  $v_{\gamma}$ ), а также менее интенсивных ~3605 и 3670–3690 см<sup>-1</sup> (v<sub>5</sub> и v<sub>4</sub>) в спектрах оливина из трубки им. В.Гриба. Линии  $v_4$ ,  $v_5$ ,  $v_6$  и  $v_7$ , но с иным соотношением ин-

			Волновые числа, см-1											
№ п/п	№ образца	Fo, %	Оберто	оны колебан тетраэдра	ий SiO <sub>4</sub> -	Валентные колебания ОН-групп								
						V <sub>4</sub>	<b>v</b> <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>						
		Кимбер	литы труб	ки им. В.Гри	ба, Архангел	њская област	Ь							
1	441-94/235-10	94	2024	1781	1674	3677	3607	3571	3523					
2	441-94/235-12	92	2023	1777	1676	3674	3608	3570	3522					
3	441-94/235-14	92	2023	1783	1674	3682	3604	3570	3523					
4 441-94/235-15		94	2029	1785	1676	3687	3605	3572	3523					
			Кимберлит	ты трубки Об	бнаженная, Я	Акутия								
5	Ob-1	93	2022	1780	_	3684	_	3571	3525					
6	Ob-2	90	2024	1783	1672	3684	3609	3570	_					
		Аллю	вий Пали	цкой площад										
7	МК-30	84	2016	1776	1663	_	-	_	_					
8	МК-35	84	2020	1781	1669	3684	_	3563	3520					
9	МК-39	85	2019	1778	1670	_	_	_	_					
		Аллюв	вий Кепинс	ской площаді	и, Архангели	ская область								
10 230-1 11 230-2		88	2021	1779	1672	_	-	3567	3525					
11	230-2	86	2020	1774	1673	_	-	3563	3521					
12	307-1	86	2018	1777	1671	671 -   675 3680		3562	3520					
13	307-2	94	2027	1781	1675	1675 3680   1672 -		_	_					
14	388-7	86	2020	1780	61     1675     36       80     1672     -       79     1670     -		—	3562	3522					
15	396-13	85	2018	1779	1670	-	-	3563	3520					
16	396-14	87	2019	1777	1670	-	-	3563	-					
17	396-16	87	2021	1782	1671	-	-	3561	3515					
18	396-18	85	2024	1778	1671	_	_	3561	3515					
19	396-20	85     2024     1778       85     2015     1783		1783	1674	_	-	3562	-					
20	400-4	6-20     85     2015     1783       10-4     84     2020     1778		1778	1671	_	_	3565	3522					
21	400-5	92	2024	1782	1672	3686	-	3567	3517					
				Породы Нор	оильска									
22 №1		90	2010	1778	1665	3679	-	_	_					
22     №1       23     №2		80	1994	1769	1662	3672	-	-	_					
			Вулкан	ические порс	оды о. Тенер	ифе								
24	Ol-Volc	96	2022	1778	1670	_	-	_	_					

## 2. ИК-спектроскопические характеристики изученных оливинов

Примечание. «-» - полосы поглощения не зафиксированы; Fo,% - содержание форстерита в оливине.

тенсивностей присутствуют в спектрах оливина из трубки Обнаженная (см. рис. 2, Б и табл. 2). По мнению авторов работы [12], линии ~3605 и 3670–3690 см<sup>-1</sup> ( $v_5$  и  $v_4$ ) могут быть связаны с примесями серпентина и талька – вторичных минералов, развивающихся по оливину. Вместе с тем линии ~3570 и ~3525 см<sup>-1</sup> ( $v_6$  и  $v_7$ ) в спектрах оливина эти же авторы относят к колебаниям структурных гидроксильных групп. Весьма характерно, что линии  $v_6$  и  $v_7$  отсутствуют в спектрах

норильских оливинов, а также оливинов вулкана о.Тенерифе.

*Хромдиопсид.* ИК-спектрам клинопироксенов и их интерпретации посвящён ряд публикаций А.Н.Лазарева, основные результаты которых сведены в работе [5]. Согласно этим данным, в «порошковых» спектрах клинопироксенов полосы в области 400–600 см<sup>-1</sup> обусловлены деформационными колебаниями Si-O, а также валентными колебаниями М-O (металл-кислород),



Рис. 3. Внешний вид (А) и особенности химического состава зёрен хромсодержащего и хромового диопсида на диаграмме И.П.Илупина [3] (Б). На фото зёрна хромдиопсида из шлих-протолочной пробы из трубки им. В.Гриба:

трубки: 1 – ЦНИГРИ-Архангельская, 2 – им. В.Гриба, Архангельская область, 3 – № 7, Финляндия; 4 – рыхлые ледниковые отложения, Карелия; 5 – терригенные отложения карбона, Архангельская область; 6 – области составов: а – хромдиопсиды из ультрамафитов, б – хромдиопсиды из глубинных включений (ксенолитов) из щелочных базальтов, в – наиболее распространённые хромдиопсиды из кимберлитов; цифрами обозначены разные пробы (см. табл. 3)

а полосы в области 670–880 и 900–1120 см<sup>-1</sup> – соответственно, валентными и деформационными колебаниями в цепочках  $Si_2O_6$ .

Объекты исследования представляли собой хромистые и хромсодержащие диопсиды из трубок им. В.Гриба (Архангельская область), №7 (Финляндия), Галл (Ангола), Загадочная (Якутия), верлитов (Полярный Урал), терригенных отложений (Архангельская область, Карелия). Размер зёрен варьировал от 0,02 до 0,15 мм, окраска от изумрудно-зелёной до ярко-зелёной. Часть изученных зёрен диопсида была проанализирована с помощью рентгеновского микроанализатора, а их состав отражён в табл. 3 и на рис. 3. Большинство из этих образцов, в соответствии с данными И.П.Илупина (1988), могут быть отнесены к хромдиопсидам из кимберлитов (см. рис. 3). Для сопоставления спектральных характеристик клинопироксенов разного состава также были изучены образцы диопсида (Прибайкалье), геденбергита (Тырныауз) и авгитов (о. Тенерифе и Норильский район). Эти клинопироксены были идентифицированы авторами данной статьи по порошковым спектрам с помощью электронной библиотеки спектров HR-Minerals.

ИК-спектроскопия клинопироксенов. ИК-спектр зерна диопсида из Прибайкалья показан на рис 1, Б-2. Спектр характеризуется интенсивными линиями в диапазоне 600–1150 см<sup>-1</sup>, обусловленными колебаниями Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> цепочек. По сравнению с «порошковым» спектром диопсида (см. рис. 1, Б-1) положение и соотношение интенсивностей спектральных линий в «монокристальном» спектре иное. Однако некоторые линии, например, 674–683 и 993–994 см<sup>-1</sup> прослеживаются в спектрах обоих типов. Общей чертой сопоставляемых спектров также является пик в области колебания ОН-групп: 3600–3700 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в спектре зерна диопсида (см. рис. 1, Б-2) присутствуют три максимума поглощения в области 1300–1700 см<sup>-1</sup>, которые, по-видимому, являются обертонами деформационных колебаний Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> цепочек, проявляющихся в диапазоне 670–880 см<sup>-1</sup>, а также система полос с главным максимумом около 1965 см<sup>-1</sup>. Последние, предположительно, соответствуют обертонам валентных колебаний Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> цепочек (993, 1036, 1150 см<sup>-1</sup>).

Спектральные характеристики изученных зёрен клинопироксена приведены в табл. 3 и на рисунках 4 и 5.

Как видно из рис. 4, спектры диопсидов разного состава и геденбергита отличаются друг от друга по количеству и положению спектральных линий в диапазоне 900–1700 см<sup>-1</sup>. Как показывает сравнительный анализ полученных спектров, наибольшие вариации в зависимости от состава обнаруживаются для линий в областях 1500–1600 см<sup>-1</sup> (v<sub>1</sub>) и 1000–1060 см<sup>-1</sup> (v<sub>2</sub>). Волновые числа v<sub>1</sub> и v<sub>2</sub> нарастают при переходе от геденбергита к диопсиду и далее к хромдиопсиду (см. рис. 4). Этот переход сопровождается уменьшением 3. Характеристика изученных зёрен клинопироксена и основные линии их ИК-спектров

;		Состав п	йаламии	₩90 0%				Волнс	овые числа,	cM <sup>-1</sup>			
л <u>е</u> П/П	Характеристика образца	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	$Cr_2O_3$	3200–3700	2000-2100	1930-1980	1860-1900	1600-1700	1520-1570	1090-1200	1010-1060	980-1000
	Трубка ЦНИГРИ-Архан- гельская, пр. КЗа1/163	1,52	1,84	2,67	3646, 3627, 3459	2042	1975	1894	1650	1553±1	I	1058±2	992
7	Трубка ЦНИГРИ-Архан- гельская, пр.КЗа4/171	1,48	1,36	1,03	3645, 3459	2074	1974	1887	1624	1560	1150	1055±1	993
3	Трубка ЦНИГРИ- Архангельская, пр. КЗа-1 концентрат	1,48	1,52	1,43	3445	1	1975	I	1663	1553±2	1150	1044±2	I
4	Трубка им. В.Гриба, Архангельская обл., пр. 441-60-83	3,06	2,78	2,04	3684, 3641, 3441	I	1952	I	1654	1548±1	1154	1043±3	993
5	Трубка им. В.Гриба, Архангельская обл., пр. 7	2,62	2,5	1,94	3681, 3624, 3444, 3297	I	1953	I	1653	1549	1173	1047	995
9	Трубка им. В.Гриба, Архангельская обл., пр. 4	2,57	2,33	2,11	3683, 3630, 3447	I	1940	I	1662	1559	1178	1057	989
2	Трубка им. В.Гриба, Архангельская обл., пр. 6	2,32	2,31	1,86	3681, 3448	I	1956	I	I	1552	1188	1057	166
$\infty$	Трубка им. В.Гриба, Архангельская обл., пр. 3	2,43	2,27	2,03	3685, 3628, 3448	I	1962	I	1606	1560±3	1183	1051±2	992
6	Трубка им. В.Гриба, Архангельская обл., пр. 9	2,38	2,28	1,88	3688, 3646, 3422	I	1936	I	1665	1564±1	1182	1051±2	066
10	Трубка №7, Финляндия, пр. 6	2,24	1,48	0,16	3630, 3535, 3449, 3303	I	1971	1892	1652	1544	1159	1044	994
11	Трубка №7, Финляндия, пр. 10	1,5	1,41	1,59	3630, 3444	I	1939	I	1649	1555	1184	1055	988
12	Трубка Загадочная, Якутия	Н.д.	Н.д.	Н.д.	3680, 3637, 3441	I	1973	I	1639	1551±3	I	1046±3	996
13	Трубка Галл, Ангола, пр. 6141	Н.д.	Н.д.	Н.д.	3644, 3639, 3450	I	1969	1891	I	1543±3	1156	$1041 \pm 3$	991
14	Трубка Галл, Ангола, пр. 2309	Н.Д.	Н.д.	Н.д.	3624, 3534, 3453	2034	I	I	1663	1550±3	I	1048±3	166

# Продолжение табл. 3

	)-1000	992	985	992	993	994	966	993	995	066	985	066	666	985	983	987	992
	0 980																
	1010-106	1035	1039	1038+3	1041	1038±3	1044	1027	1027 1036		1016	1020	1020	1035	1045	1041	1041
	1090-1200	1135	1180	1132	1147	1161	1153	1129	1151	1128	I	1149, 1099	1150, 1095	1146	1150	1160	1167
cm <sup>-1</sup>	1520-1570	1544+3	1551+1	1542+3	1550	1550±2	1545	1534	1538	1528	1536	1535	1534	1545	1552	1553	1552
вые числа,	1600-1700	1665	1643	1643	1671	1644	1645	I	1641	1628	1617	1625	1627	1638	1644	1646	1641
Волно	1860-1900	1887	1893	1886	I	1891	1890	1892	1890	1873	1876	1867	1873	1895	1897	1893	1892
	1930-1980	1972	1972	1971	1955	1970	1968	1968	1970	1954	1951	1956	1955	1970	1971	1969	1970
	2000–2100	2039	2050	I	I	I	2036	I	2150	2034	2041	2056	2060	I	I	I	I
	3200–3700	3674, 3640, 3535, 3461	3633, 3514, 3466, 3301	3641, 3568, 3450	3630, 3448	3636, 3527, 3458	3636, 3563, 3447	3640	3640 3641, 3514, 3383		3532, 3490, 3422,		3633, 3514	3625, 3585, 3471	3360, 3538, 3467	3623, 3521, 3456	
mac.%	$Cr_2O_3$	Н.д.	1,09	0,83	2,14	Н.д.	1,72		Н.д.	Н.д.			Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	
римесей,	$Na_2O$	Н.д.	0,43	0,8	2,25	Н.д.	1,33		Н.д.	Н.д.			Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	
Состав п	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.д.	0,87	0,97	2,75	Н.д.	2,13		Н.д.	Н.д.		Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.		
Характеристика	образца	Верлит, Полярный Урал, пр. А-29	Отложения карбона, Ар- хангельск, скв. А2/68-9	Рыхлые отложения, Карелия, пр. в 16-47/1	Рыхлые отложения, Карелия, пр. 217-3	Рыхлые отложения, Карелия, пр. в 21-61	Рыхлые отложения, Карелия, пр. 401-6	5 ( [	диопсид, приоаикалье (разные зерна)		Геденбергит, Т. т.т. гого (тогито	тырныауз (разныс зёрна)		Авгит, Норильский район, пр. 3	Авгит, Норильский район, пр. 4	Авгит, Норильский район, пр. 5	Авгит, вулкан о. Тене- рифе
ŗ	п/п	15	16	17	18	19	20		21		ć	77		23	24	25	26

Примечание. Н.д. – нет данных, «-» – отчётливые полосы поглощения не зафиксированы.

# Литология, петрология, минералогия, геохимия



Рис. 4. Спектры зёрен геденбергита, диопсида и хромдиопсида в диапазоне 800–1800 см<sup>-1</sup>, полученные с помощью ИК-Фурье микроскопа

катионного радиуса от 0,080 нм (Fe<sup>2+</sup>) до 0,074 нм (Mg<sup>2+</sup>) и 0,064 нм (Cr<sup>3+</sup>), соответственно. Очевидно, что вариации размеров и структурного положения катионов в кристаллической решётке клинопироксенов оказывают влияние на симметрию и взаимное расположение кремнекислородных тетраэдров в цепочках Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Это, в свою очередь, служит причиной вариаций частотных характеристик v<sub>1</sub> и v<sub>2</sub> в ИК-спектрах клинопироксенов разного состава. Однако чёткой корреляции между катионным составом клинопироксенов и величинами v<sub>1</sub> и v<sub>2</sub> не наблюдается, так как соответствующие параметры связаны между собой лишь косвенно. При этом имеется тенденция увеличения параметров v<sub>1</sub> и v<sub>2</sub> с увеличением содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диопсидах (см. табл. 3).

При анализе разных фрагментов одного и того же зерна клинопироксена были обнаружены вариации  $v_1$  и  $v_2$ , обусловленные внутренней неоднородностью образцов и методической погрешностью измерений. Для таких зёрен определялись средние значения  $v_1$  и  $v_2$  и соответствующие им отклонения (см. табл. 3).

Несмотря на различный химический состав хромдиопсида и авгита, ИК-спектры сопоставляемых минералов достаточно похожи (см. табл. 3). Так, параметр  $v_1$ в спектрах хромдиопсида и авгита имеет близкие значения, а параметр  $v_2$  в спектрах хромдиопсида незначительно выше по сравнению с авгитом. Однако этот факт не является препятствием для идентификации хромдиопсида в шлиховых пробах благодаря существенным внешним отличиям зёрен ярко-зелёных хромдиопсидов от тёмноокрашенных преимущественно бурых авгитов. В интервале 3200–3700 см<sup>-1</sup> ИК-спектры диопсидов характеризуются максимумами поглощения 3300–3390 см<sup>-1</sup> ( $v_3$ ), 3400–3500 см<sup>-1</sup> ( $v_4$ ), 3505–3545 см<sup>-1</sup> ( $v_5$ ), 3620–3645 см<sup>-1</sup> ( $v_6$ ) и 3675–3685 см<sup>-1</sup>( $v_7$ ). Как показал анализ электронной библиотеки спектров и литературных данных [1], комбинация линий  $v_6$  и  $v_7$  обусловлена примесью серпентина. Остальные линии в отсутствии  $v_7$  могут проявляться у хлорита, глинистых минералов и гидрослюд.

Типоморфные свойства хромдиопсида из кимберлитов. Как уже отмечалось, при проведении шлихо-минералогических поисков алмазных месторождений важно не только идентифицировать в пробе хромдиопсид, но и отличить хромдиопсид из кимберлитов от хромдиопсида ультраосновных пород. При этом одним из главных критериев выделения хромдиопсида из кимберлитовых пород служит соотношение концентраций Na и Al в минерале. Несмотря на то, что прямой зависимости между содержанием этих компонентов и спектральными характеристиками хромдиопсида не обнаружено, авторы данной статьи изучили изменчивость параметров v, и v, в ИК-спектрах клинопироксенов разного состава из пород различного типа. Для решения этой задачи проведено сопоставление спектральных характеристик клинопироксенов из кимберлитов четырёх трубок разных регионов и клинопироксенов из иных источников ультраосновных и основных магматических пород, а также терригенных отложений (см. рис. 5). На рисунке для всех изученных клинопироксенов геденбергитдиопсидового ряда видна отчётливая положительная корреляция значений v1 и v2. Минимальными значениями этих параметров характеризуется геденбергит (v<sub>1</sub> <1540 см<sup>-1</sup>, v<sub>2</sub> <1025 см<sup>-1</sup>). Для диопсида и в особенности хромдиопсида наблюдается последовательное увеличение соответствующих значений, максимальные из которых достигают 1563 (v<sub>1</sub>) и 1057 (v<sub>2</sub>) см<sup>-1</sup>.

Как видно из рис. 5, фигуративные точки хромдиопсидов из кимберлитов занимают верхнюю часть диаграммы и характеризуются величинами  $v_2$  более 1040 см<sup>-1</sup>. Это значение можно принять за условную границу, разделяющую на диаграмме хромдиопсиды из кимберлитов и из ультраосновных пород, например, верлитов (см. табл. 3 и рис. 5).

Линии  $v_3 - v_7$  в области 3200–3700 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах зёрен клинопироксенов, с точки зрения авторов, связаны с их вторичными изменениями. Эти линии не могут быть использованы в качестве типоморфной характеристики хромдиопсида из кимберлитов, так как состав вторичных минералов достаточно изменчив. Например, хромдиопсиды из трубок им. В.Гриба (Архангельская область), Загадочная (Якутия), а также из верлитов Полярного Урала в значительной мере серпентинизированы (линии  $v_6$  и  $v_7$ ). При этом чёткие линии серпентина не наблюдаются в ИК-спектрах изученных клинопироксенов из кимберлитов трубок Финляндии и Анголы, а также из других типов пород. Методика исследования оливина и хромдиопсиda с помощью ИК-Фурье микроскопа при шлихоминералогических поисках месторождений алмаза. Выявленные авторами типоморфные спектральные характеристики оливина и хромдиопсида служат основой для разработки методики исследования этих минералов при проведении шлихо-минералогических поисков алмазных месторождений.

Типоморфными спектральными характеристиками оливинов из кимберлитов являются повышенные значения параметра  $v_1 > 2015$  см<sup>-1</sup> и присутствие линий ~3570 и ~3525 см<sup>-1</sup> ( $v_6$  и  $v_7$ ). По этим признакам можно провести «разбраковку» оливинов, отобранных на поисковых площадях (см. табл. 3). Так, большинство оливинов, отобранных на Кепинской площади в Архангельской области, а также оливин, обнаруженный в пробе МК-35 на Пялицкой площади Кольского полуострова, по-видимому, имеют кимберлитовый источник.

Типоморфными свойствами хромдиопсида служат волновые числа двух спектральных линий в областях 1000–1060 и 1500–1600 см<sup>-1</sup>. Хромдиопсид из кимберлитов отличается от диопсида из других пород относительно повышенными значениями этих параметров: >1040 и >1540 см<sup>-1</sup>, соответственно. Согласно этому, среди хромдиопсидов из рыхлых отложений Карелии образцы из проб 217-3 и 401-6 наиболее вероятно относятся к кимберлитам.

Анализ оливина и диопсида из шлиховых проб с помощью ИК-Фурье микроскопа состоит в следующем:

 проба, представленная минералами тяжёлой фракции шлиха либо визуально отобранными зёрнами оливина и клинопироксена, помещается на отражающую ИК-излучение подложку;

2) записываются ИК-спектры отдельных зёрен под ИК-микроскопом;

 осуществляется идентификация минералов по их спектрам;

 Определяются типоморфные характеристики оливина и клинопироксена;

5) типоморфные характеристики исследуемых минералов сопоставляются с соответствующими параметрами оливина и клинопироксена из кимберлитов;

6) на основе этого сопоставления и с учётом наличия в шлихах других индикаторных минералов кимберлитов делается вывод о типе источника оливина и клинопироксена из шлиховых проб.

В заключение следует отметить, что типоморфные свойства оливина и хромдиопсида из кимберлитов, установленные с применением ИК-Фурье микроскопа, могут быть непосредственно использованы при исследовании шлиховых проб.

Разработанная методика способствует повышению эффективности шлихо-минералогических поисков месторождений алмаза. Это достигается за счёт более надёжной инструментальной идентификации минералов и быстрого получения количественной информа-



Рис. 5. Соотношение волновых чисел в областях 1525–1565 см<sup>-1</sup> ( $v_1$ ) и 1010–1060 см<sup>-1</sup> ( $v_2$ ) в ИК-спектрах зёрен диопсида из кимберлитов и иных пород, а также в геденбергите:

1-5 – трубки: 1 – ЦНИГРИ-Архангельская, 2 – им. В.Гриба, Архангельская область, 3 – № 7, Финляндия, 4 – Загадочная, Якутия, 5 – Галл, Ангола; 6 – верлит, Полярный Урал; 7 – терригенные отложения карбона, Архангельская область; 8 – рыхлые ледниковые отложения, Карелия; 9 – диопсид, Прибайкалье; 10 – геденбергит, Тырныауз; номера проб см. рис. 3 и табл. 3; штриховой линией обозначена условная граница хромдиопсидов из кимберлитов

ции об их типоморфных свойствах. Данная методика может быть использована для суждения о типе источников содержащихся в шлиховых пробах минералов (кимберлитовый или иной). При этом предоставляется возможность отобрать зёрна предполагаемых минералов-спутников алмаза для дальнейшего более детального анализа на микрозонде.

Важным направлением дальнейших исследований является создание представительной базы данных, содержащей ИК-спектроскопические характеристики оливинов и клинопироксенов из различных кимберлитовых и лампроитовых тел, а также иных платформенных магматитов.

Авторы благодарят Т.Е.Щербакову и И.Г.Третьякову за предоставление образцов и данных по их химическому составу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Болдырев А.И*.Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976.
- Геология и генезис алмазных месторождений: монография в 2-х книгах // Под ред. Б.М.Зубарева. – М.: ЦНИГРИ, 1989.
- Илупин И.П. Новые данные о типоморфизме хромдиопсида из кимберлитов / Природные ассоциации, особенности состава и свойства минералов-спутников алмаза // Тр. ЦНИГРИ. Вып. 229. – М., 1988. С. 7–9.
- Морфогенез алмаза и минералов-спутников в кимберлитах и родственных породах Архангельской кимберлитовой провинции: атлас // Г.П.Кудрявцева, Т.В.Посухова, В.В.Вержак и др. – М.: Изд-во «Полярный круг», 2005.
- Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов // Под редакцией Л.А.Грибова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967.
- Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) / А.Л.Рагозин, А.А.Каримова, К.Д.Литасов и др. // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 4. С. 549–567.

- Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Геолого-генетические основы шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений. – М.: Недра, 1995.
- Хачатрян Г. К., Кряжев С.Г. Методика анализа породообразующих и акцессорных минералов рудных месторождений с использованием ИК-Фурье микроскопа // Руды и металлы. 2010. № 5. С. 64–73.
- 9. Хачатрян Г. К., Щербакова Т. Е., Колесникова Т.И. Методика исследования минералов-спутников алмаза с применением ИК-Фурье спектроскопии // Отечественная геология. 2011. № 4. С. 76–85.
- 10. *Хисина Н.Р., Вирт Р.* Поведение протона при деформации «мокрого» оливина в условиях кимберлитового процесса // Геохимия. 2010. № 4. С. 357–365.
- Beran A., Libowitzky E. Water in Natural Mantle Minerals II:Olivine, Garnet and Accessory Minerals // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2006. Vol. 62. P. 169–191.
- FTIR Spectrum of Phenocryst Olivine as an Indicator of Silica Saturation in Magmas / S.Matveev, M.Portnyagin, C.Ballhaus et al. // Journal of Petrology. 2005. Vol. 46. № 3. P. 603–614.
- 13. *Hydroxyl* in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe / M.Koch-Müller, S.S.Matsyuk, D.Rhede et al. // Phys Chem Minerals. 2006. Vol. 33. P. 276–287.

# ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РИСУНКОВ

Рисунки и другие графические материалы представляются в цветном или чёрно-белом варианте в электронном виде. Размер оригиналов рисунков не должен превышать формат страницы журнала (170×237 мм). Каждый рисунок помещается в отдельный файл в одном из следующих форматов: графический редактор Corel Draw, JPEG и TIFF (только для фото), диаграмма Microsoft Exsel. Графика должна быть прямо связана с текстом и способствовать его сокращению. Оформление и содержание иллюстративного материала должны обеспечивать его читаемость после возможного уменьшения. Ксерокопии и сканированные ксерокопии не принимаются. Подрисуночные подписи печатаются на отдельной странице. Рисунки, не удовлетворяющие требованиям редакции, возвращаются автору.