

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ ПЕРИДОТИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСА С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Калугина А.Д.^{1,2}, Зедгенизов Д.А.^{1,3}

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия,
anastaskalugina@gmail.com

²Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

Минеральные включения в природных алмазах обычно относятся к перидотитовому или к эклогитовому парагенезисам. Перидотитовая ассоциация включает такие минералы как оливин (форстерит), ортопироксен (энстатит), высокохромистый гранат (пироп-кноррингит), хромит, клинопироксен (хромдиопсид). Высокохромистый гранат является одним из наиболее информативных минералов-индикаторов кимберлитов: по его составу можно судить о типах мантийных пород, их соотношении и положении в разрезе литосферной мантии. Составы мантийных хромдиопсидов используются при термобарометрии и при определении теплового режима литосферной мантии во время кимберлитового магматизма. Эти сведения являются основополагающими при поисково-разведочных работах на алмазы. В минералогических исследованиях рамановскую спектроскопию обычно используют для идентификации минеральных фаз. Однако, сейчас все больше работ направлено на разработку методик определения количественного химического состава силикатов на основе данных их рамановской спектроскопии [Huang et al., 2000; Kuebler et al., 2006; Bersani et al., 2009; Smith et al., 2015].

Исследованные включения оливина в алмазах демонстрируют следующие вариации химического состава: SiO_2 40.0–42.2%, Cr_2O_3 <0.13%, MgO 48.2–51.5%, MnO <0.15%, FeO 6.30–9.43%, CaO <0.06% и $\text{Mg\#}$ 0.900–0.935%. В рамановском спектре оливина два наиболее интенсивных пика ($\text{BD1} \sim 820 \text{ см}^{-1}$) и ($\text{BD2} \sim 850 \text{ см}^{-1}$) отражают колебания связи Si-O и совместно образуют дублет. Для разных включений оливинов были отмечены смещения положений этих пиков от 822.4 до 824.9 см^{-1} и от 854.7 до 858.3 см^{-1} , соответственно. Для оливинов были выявлены значимые положительные корреляции между смещениями мод валентных колебаний связи Si-O и $\text{Mg\#}$ ($r = 0.66$ для моды BD1 и $r = 0.69$ для моды BD2). Наблюдаемые корреляции подтверждают, что смещение валентных колебательных мод в рамановском спектре оливина отражает изоморфизм форстерит–фаялит. Полученные зависимости были сопоставлены с результатами

работы [Kuebler et al., 2006], где представлены данные по оливинам с широкими вариациями состава ($\text{Mg\#}$ 0–100%), и показали хорошую сходимость

Включения ортопироксенов в алмазах по своему составу близки к энстатиту, и для них наблюдались относительно слабые вариации содержаний главных элементов. Химический состав изученных включений ортопироксенов в природных алмазах варьирует в пределах: SiO_2 55.5–58.5 мас. %, MgO 33.6–36.7 мас. %, FeO 4.10–6.88 мас. %, Al_2O_3 0.12–0.78 мас. %, Cr_2O_3 0.13–0.45 мас. %, CaO 0.18–0.82 мас. %, $\text{Mg\#}$ 0.917–0.932. Для рамановских спектров ортопироксенов характерно проявление нескольких интенсивных мод с частотами близкими к ~ 230 (ν_1), 340 (ν_3), 660 (ν_{11}), 680 (ν_{12}), 1010 (ν_{16}) и 1030 (ν_{17}) см^{-1} . Моды ν_1 и ν_3 связаны с проявлением трансляции металл-кислород (Me-O) в структуре ортопироксена. В рамановских спектрах ортопироксенов с различным химическим составом положение трансляционной моды ν_1 варьирует в диапазонах 235.7–238.9 см^{-1} , трансляционная мода ν_3 показывала смещения от 339.3 до 347.9 см^{-1} , пары рамановских мод ν_{11} – ν_{12} и ν_{16} – ν_{17} представляют собой дублеты и отражают валентные колебания связей Si-O. В рамановских спектрах исследованных ортопироксенов разного состава для мод валентных колебаний связи Si-O наблюдались следующие смещения: 661.5–665.9 (ν_{11}), 682.1–688.2 (ν_{12}), 1009.4–1018.1 (ν_{16}) и 1023.2–1037.5 (ν_{17}) см^{-1} . Для ортопироксенов были отмечены несколько значимых корреляций между смещением интенсивных мод валентных колебаний связи Si-O и изменением химического состава. Для дублета мод валентных колебаний ν_{11} – ν_{12} наблюдалась положительная корреляция со значениями $\text{Mg\#}$ ($r = 0.59$ и $r = 0.55$, соответственно). Положения валентной колебательной моды ν_{17} также положительно зависят от содержаний MgO ($r = 0.57$). Выявленные корреляции свидетельствуют о влиянии изоморфизма энстатит–ферросилит на смещения мод в рамановском спектре ортопироксена. Полученные зависимости имеют хорошую сходимость с результатами работ [Huang et al., 2000].

Включения клинопироксенов перидотитового парагенезиса представляют собой хромдиопсиды (Cr_2O_3 0.31–5.74 мас. %; CaO 12.8–22.9 мас. %; MgO 12.3–18.3 мас. %) с относительно низкими содержаниями FeO 1.81–3.45 мас. %, Al_2O_3 0.31–5.41 мас. %, и Na_2O 0.28–5.09 мас. %. Для таких включений характерны высокие значения $\text{Mg\#}$ 0.871–0.944 и $\text{Cr\#}$ 0.172–0.643. В рамановских спектрах исследованных клинопироксенов обычно проявлены несколько интенсивных мод в диапазонах 300–500, 670 и 1000 cm^{-1} , отражающих трансляцию Me-O (металл-кислород), валентные колебания связи кремний–«мостиковый» кислород Si-O_{br} (ν_{11}) и связи кремний–«немостиковый» кислород Si-O_{nbr} (ν_{16}), соответственно. Для исследованных клинопироксенов разного состава наблюдалось изменение положения моды валентных колебаний Si-O_{br} (ν_{11}) вплоть до ~ 10 cm^{-1} (665.6–675.5 cm^{-1} для включений клинопироксенов в алмазах перидотитового парагенезиса). Положения моды валентных колебаний Si-O_{nbr} (ν_{16}) варьировали в диапазоне 1010.1–1015.3 cm^{-1} . В работе [Smith, 2015] было отмечено, что смещения пиков в рамановском спектре клинопироксена и гетеровалентный изоморфизм $\text{Na}^+\text{Al}^{3+}$ — $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ показывают зависимости близкие к линейным. Сопоставление данных по смещению основной интенсивной моды Si-O_{br} (ν_{11}) в рамановских спектрах клинопироксена и химическим составом (данные рентгеноспектрального микроанализа) позволили выявить ряд линейных зависимостей для ряда главных компонентов: Na_2O ($r = 0.95$) и Al_2O_3 ($r = 0.97$) и CaO ($r = -0.88$) и MgO ($r = -0.92$). Наблюдаемые линейные зависимости делают возможным создание методики количественной оценки содержаний (CaO , MgO , Na_2O , Al_2O_3).

Исследованные включения гранатов в алмазах попадают в области составов гранатов гарцбургитовых, лерцолитовых и верлитовых разновидностей. Для них характерны повышенные содержания Cr_2O_3 (3.91–17.1 мас. %) и MgO (16.1–23.9 мас. %), а также широкие вариации содержаний CaO (0.92–9.75 мас. %) и FeO (5.92–8.44 мас. %). Содержание MnO варьирует в пределах 0.24–0.46 мас. %; TiO_2 и Na_2O не превышает 0.63 мас. % и 0.18 мас. %, соответственно. В рамановских спектрах включений гранатов в алмазах наиболее сильные интенсивные моды проявлены в частотных диапазонах вращательных $\text{R}[\text{SiO}_4]$ (~ 360 cm^{-1}), деформационных ν_2 (~ 550 cm^{-1}) и валентных ν_1 (~ 910 cm^{-1}) колебаний в SiO_4 -тетраэдре. Также для спектров высокохромистых перидотитовых гранатов характерна относительно высокая интенсивность моды валентных колебаний ν_3 (~ 860 cm^{-1}). Мода валентных колебаний ν_1 обычно показывает самую высокую от-

носительную интенсивность в рамановских спектрах гранатов мантийных парагенезисов, однако по мере увеличения содержания Cr ее интенсивность снижается, а для сильно высокохромистых перидотитовых гранатов может наблюдаться раздвоение этой моды с проявлением пика ~ 930 cm^{-1} [Bersani et al., 2009]. Характерный рамановский спектр с раздвоением моды ν_1 наблюдался для высокохромистого (Cr_2O_3 17.1 мас. %) включения пироба с проявлением цветового реверса в окрасе (эффект смены цвета обусловлен наличием ионов хрома Cr^{3+}). В рамановских спектрах включений наблюдались смещения в диапазонах 361.2–365.2 cm^{-1} для $\text{R}[\text{SiO}_4]$, 546.7–559.6 cm^{-1} для ν_2 , 910.9–928.8 cm^{-1} для ν_1 и 854.9–870.2 cm^{-1} для ν_3 . Для исследованных включений гранатов были выявлены несколько наиболее значимых корреляций между смещениями мод валентных (ν_1 , ν_3) и деформационных (ν_2) колебаний и химическим составом. Для валентных колебательных мод (ν_1 , ν_3) наблюдались сильные смещения в зависимости от содержаний Ca и Mg . Рамановская мода валентных колебаний (ν_1) имеет отрицательную корреляцию с содержанием Ca ($r = -0.85$) и положительную корреляцию с содержанием Mg ($r = 0.83$). В рамановских спектрах перидотитовых гранатов смещения валентной колебательной моды (ν_3) также коррелируют с содержаниями Ca ($r = -0.92$) и Mg ($r = 0.87$). Деформационная колебательная мода (ν_2) показывает отчетливые линейные зависимости от содержаний Al ($r = 0.89$) и Cr ($r = -0.87$). На основании выраженных отрицательной зависимости положений основных валентных колебательных мод (ν_1 , ν_3) от содержания Ca и положительной – от Mg , а также отрицательной корреляции положения деформационных колебательных мод с Cr и положительной – с Al , можно полагать, что наблюдаемые смещения валентных мод в большей степени отражают изоморфизм пары Ca-Mg в позиции MeO_8 , а смещение моды ν_2 в гранатах перидотитового парагенезиса в большей степени отражает изоморфизм пары Al-Cr в позиции MeO_6 .

Выявленные корреляции между химическим составом и положением основных рамановских мод для минеральных включений в алмазах перидотитового парагенезиса и построенные для них регрессионные линии были использованы при создании программы в Wolfram Mathematica, которая позволяет идентифицировать минералы и определять количественные содержания главных химических компонентов в клинопироксене и гранате *in situ* на основе данных рамановской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда (грант РНФ № 22-17-00177).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bersani D., Ando S., Vignola P., Molfiori G., Marino I.-G., Lottici P.P., Diella V. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis // *Spectrochimica Acta*. 2009. V. 73. P. 484–491.
2. Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.A. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // *American Mineralogist*. 2000. V. 85. P. 473–479.
3. Kuebler K.E., Jolliff B.L., Wang A., Haskin L.A. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. P. 6201–6222.
4. Smith D.C. The RAMANITA method for non-destructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts // *Spectrochimica Acta*. 2015. V. 61. P. 2299–2314.