

МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОГНОЗА, ПОИСКОВ,
ОЦЕНКИ И РАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК 620.187:552.323.6

Применение ИК-Фурье микроскопии для исследования индикаторных минералов кимберлитов при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза

Хачатрян Г. К., Анашкина Н. Е.

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных
и благородных металлов, г. Москва, Россия

Аннотация. Рассмотрены возможности метода инфракрасной микроскопии для экспрессной диагностики кристаллов алмаза и зёрен большинства его минералов-спутников, извлечённых из шлиховых проб. Разработана оригинальная методика исследования минералов-спутников под ИК-Фурье микроскопом: записывается спектр каждого из образцов, автоматически проводится его идентификация и определение характерных волновых чисел, которые обусловлены особенностями химического состава и кристаллической структуры минерала и позволяют судить о его коренных источниках.

На конкретных примерах рассмотрены типоморфные свойства кимберлитовых гранатов, оливинов, клинопироксенов и особенности их ИК-спектров, которые могут использоваться в прогнозно-поисковых целях. Показано, что применение ИК-Фурье микроскопии и разработанной электронной библиотеки спектров индивидуальных зёрен минералов способствует повышению эффективности анализа шлиховых проб при прогнозе и поисках месторождений алмаза.

Ключевые слова: ИК-Фурье микроскоп, инфракрасные спектры, алмаз, гранаты, оливины, пироксены, циркон, кианит, рутил, апатит, пироп, хромистый пироп, хромдиопсид, форстерит, кимберлиты, минералы-спутники алмаза, типоморфизм, шлиховые пробы, месторождения алмаза.

Для цитирования: Хачатрян Г. К., Анашкина Н. Е. Применение ИК-Фурье микроскопии для исследования индикаторных минералов кимберлитов при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза. Руды и металлы. 2024. № 4. С. 78–90. DOI: 10.47765/0869-5997-2024-10019.

Application of IR Fourier microscopy for investigation of kimberlite indicator minerals to search for diamond deposits using heavy-mineral concentrate method

Khachatryan G. K., Anashkina N. E.

Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals, Moscow, Russia

Annotation. Possibilities of the infrared microscopy technique as applied to the express diagnostics of diamond crystals and of grains of most of its satellite minerals, extracted from heavy mineral concentrate (HMC) samples, are considered. An original technique of investigation of the diamond satellite minerals with IR-Fourier microscope has been developed. In this case, the spectrum of each sample is recorded, and its identification and determination of the characteristic wave numbers are performed automatically. These parameters are caused by peculiarities of the chemical composition and crystal structure of the mineral and allow one to conclude on its primary sources.

Typomorphic properties of kimberlite garnets, olivines, and clinopyroxenes and peculiarities of their IR spectra, that can be used for the prospecting and exploration purposes, are considered on specific examples. It is substantiated that application of the IR Fourier microscopy and of the developed electronic library of spectra of individual mineral grains contributes to increasing the efficiency of the analysis of panned HMC samples in forecasting of and exploration for diamond deposits.

Keywords: IR-Fourier microscope, diamond, garnets, olivines, pyroxenes, zircon, kyanite, rutile, apatite, pyrope, chromium pyrope, chrome diopside, forsterite, kimberlites, satellite minerals of diamond, typomorphism, heavy mineral concentrate (HMC) samples, diamond deposits.

For citation: Khachatryan G. K., Anashkina N. E. Application of IR Fourier microscopy for investigation of kimberlite indicator minerals to search for diamond deposits using heavy-mineral concentrate method. Ores and metals. 2024. No. 4. pp. 78–90. DOI: 10.47765/0869-5997-2024-10019.



Использование современных физических методов исследования вещества способствует повышению эффективности шлихо-минералогических поисков месторождений алмаза. Одним из таких методов является ИК-Фурье микроскопия, позволяющая оптимизировать процесс изучения шлиховых проб и единичных зёрен минералов, которые необходимо сохранить для дальнейшего более детального анализа [8]. Этот метод позволяет «in situ» исследовать отдельные кристаллы и их фрагменты (размером ≥ 5 мкм) большинства оптически прозрачных минералов за исключением ионных химических соединений. Среди спутников алмаза к ним, прежде всего, относятся хромшпинелид и пикроильменит.

В отличие от микрорентгеноспектрального анализа инфракрасная спектроскопия позволяет судить не только о составе, но и о структуре отдельных минералов и их полиморфных модификаций, например кианита, силлиманита и андалузита с общей химической формулой Al_2SiO_5 . Преимуществом метода по сравнению с рентгенографией является возможность детального исследования рентгеноаморфных, скрытокристаллических и структурно неупорядоченных фаз, например метамиктного циркона. Помимо этого, ИК-спектроскопия позволяет анализировать флюидные включения в алмазе, гранате, оливине, цирконе, содержащие H_2O , CO_2 , органические соединения и оценивать концентрацию структурных гидроксильных групп в гранате, оливине, пироксене, цирконе, кианите, рутиле, а также азотных и водородных центров в алмазе. Все эти генетически информативные характеристики индикаторных минералов кимберлитов необходимо учитывать при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза.

Вместе с тем на практике применение ИК-микроскопа для анализа шлиховых проб затруднено из-за отсутствия в литературе эталонных спектров индивидуальных зёрен большинства минералов, случайно ориентированных по отношению к источнику излучения. Поэтому одной из задач настоящей работы было создание соответствующей библиотеки

спектров алмаза и его минералов-спутников, часто встречающихся в шлиховых пробах. Это даст возможность проводить автоматическую экспресс-диагностику минералов под ИК-микроскопом. С учётом полигенеза алмаза и его спутников – хромистого пироба, пироб-альмандин, хромдиопсида и других – важно также определить спектральные характеристики индикаторных минералов кимберлитов, позволяющие отличить их от соответствующих минералов из иных источников.

Методика исследования гранатов, оливинов и клинопироксенов под ИК-микроскопом была разработана нами ранее [7, 9]. В представленной статье более детально рассмотрены типоморфные свойства индикаторных минералов кимберлитов, причём особое внимание уделено гидроксильным группам, входящим в кристаллическую решётку этих минералов. Кроме того, приведены новые данные по ИК-микроскопии других минералов-спутников алмаза – ортопироксена, циркона, кианита, рутила и апатита.

Образцы и методика эксперимента. Зёрна гранатов, оливинов, пироксенов, рутила, кианита, циркона и апатита, отобранные из кимберлитовых трубок, связанных с ними россыпей и шлиховых ореолов рассеяния, а также данные микрозондового анализа минералов предоставлены сотрудником отдела алмазов ЦНИГРИ Т. И. Колесниковой. Остальные образцы заимствованы из эталонной коллекции минералов отдела минералогии и изотопной геохимии благородных и цветных металлов ЦНИГРИ.

Исследования проводились с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 и ИК-Фурье микроскопа Centaurus компании THERMO Scientific в диапазоне $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Запись, обработка и определение количественных параметров ИК-спектров, а также их занесение в электронную библиотеку $\mu\text{-IRS Minerals}$ осуществлялись с помощью специальной программы OMNIC, которой оснащены спектрометры Nicolet.

Результаты исследования. Главный индикаторный минерал кимберлитов – алмаз, ИК-спектры которого хорошо изучены [1].

Минерал идентифицируют по характеристическим линиям собственных колебаний алмазной решётки в диапазоне 1900–2700 см⁻¹ (таблица). Самыми распространёнными в алмазах являются структурные примеси азота в формах N (одиночные замещающие углерод атомы), A (азотные пары) и B (тетраэдрические группировки), проявляющиеся в ИК-спектрах в виде главных максимумов поглощения – ~ 1130, 1280 и 1175 см⁻¹ соответственно. Помимо примеси азота в кристаллах алмаза часто присутствует структурная примесь водорода, обычно фиксируемая по главной спектральной линии ~ 3107 см⁻¹. Конфигурация ИК-спектров алмазов зависит от содержания азота и форм его вхождения в кристалл, причём выделяют спектральные типы алмаза IIa («безазотный»), Ib (только N-форма), IaAB (A- и B-формы). Спектральные типы алмазов, обнаруженных в шлиховых пробах, следует учитывать при решении поисково-прогнозных задач. Например, присутствие в пробах алмазов типа Ib, при этом не содержащих структурного водорода, указывает на техногенное происхождение этих кристаллов. В пробах, отобранных на алмазоносных территориях, особый интерес представляют находки кристаллов с «аномальными» свойствами, не характерными для уже известных в районе коренных источников. Например, в Мало-Ботуобинском районе Якутии к таким алмазам относятся кристаллы типа IIa [4].

Среди наиболее типичных минералов кимберлитов под ИК-микроскопом несложно диагностировать пироповые гранаты [9]. Их главными характеристическими линиями (см. таблицу) являются 925–945 см⁻¹ (ν_1) и 875–890 см⁻¹ (ν_2). В спектрах пиропов разница (Δ) между волновыми числами пиков 1 и 2 максимальна по сравнению с альмандинами и гранатами иного состава и составляет 54–58 см⁻¹. Для сравнения отметим, что в спектрах альмандинов $\Delta = 46$ –52 см⁻¹, а для андрадит-гроссуляров она составляет 41–47 см⁻¹.

При прогнозировании и поисках месторождений алмаза важно не только диагностировать его минералы-спутники, но и выявить их типоморфные свойства, с той или

иной долей вероятности указывающие на тип коренного источника этих минералов (кимберлитовый или иной). В процессе просмотра шлиховых проб под бинокулярным микроскопом гранаты алмазной ассоциации из кимберлитов не всегда удаётся распознать визуально. Это прежде всего относится к низкохромистым пиропам Fe-Ti ассоциации ультраосновного парагенезиса и пироп-альмандинам эклогитового парагенезиса, обладающим оранжево-красной и жёлто-оранжевой окраской (рис. 1, A-b, A-c, B), которые внешне мало отличаются от оранжево-красных альмандинов из метаморфических пород (см. рис. 1, A-d, B). Пиропы хромовой ассоциации ультраосновного парагенезиса (см. рис. 1, B), обладающие фиолетовой и лиловой окраской, выглядят весьма специфично (см. рис. 1, A-a), но лиловая окраска иногда встречается и у гранатов с пониженным содержанием хрома. Быстро отличить гранаты, относящиеся к разным генетическим группам, можно с помощью ИК-микроскопии (см. рис. 1, C) по соотношению спектральных параметров ν_1 и ν_2 . Как видно на рисунке, гранаты ряда пироп-хромистый пироп (Py-CrPy) характеризуются повышенными величинами ν_1 – 934–942 см⁻¹. При этом максимальными значениями ν_1 (938–942 см⁻¹) и ν_2 (885–887 см⁻¹) характеризуются низкохромистые пиропы и пироп-альмандины. Для высокохромистых пиропов, как правило, отмечаются пониженные значения волнового числа ν_2 – 877–882 см⁻¹, а для альмандинов типичны минимальные величины параметра ν_1 – 927–932 см⁻¹.

В работе [10] обобщены спектральные характеристики структурных ОН-групп в монокристаллах граната из ксенолитов в кимберлитах трубки Удачная (Якутия) и из мегакристов в кимберлитах из трубок Южной Африки. Эти дефекты, которые могут рассматриваться в качестве типоморфного признака кимберлитовых пиропов, проявляются в области спектра 3500–3700 см⁻¹ в виде основной линии ~ 3570–3590 см⁻¹, которая иногда сопровождается пиками 3650–3670 и 3512 см⁻¹. Пики ~ 3565 и 3680 см⁻¹, подобные упомянутым выше, были зафиксированы нами в спектрах

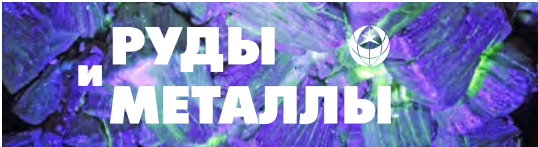


Таблица. Характерные волновые числа в спектрах алмаза и его минералов-спутников, по данным ИК-микроскопии
Table. Characteristic wave numbers in the spectra of diamond and its satellite minerals, according to the IR microscopy data

Минералы	Интервалы волновых чисел, см ⁻¹												
	740–810	870–890	900–1000	1010–1090	1400–1500	1520–1600	1600–1700	1770–1800	1820–1880	1890–2000	2010–2200	2400–2600	3270–3700
Алмаз										1980	2030 2170	~2500	
Пироп-альмандин (Mg,Fe) ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃		875–890	925–945										3560–3570 3680
Форстерит Mg ₂ [SiO ₄]							1660–1680	1770–1790			2010–2030		3515–3530 3560–3575
Ортопироксен (Mg,Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]			900–910 960–970	1005–1020			1600–1610 1660–1670			1930–1950			3500–3520
Диопсид CaMg[Si ₂ O ₆]			990–1000	1020–1040		1530–1540				~1970			3465 3510–3550 3640
Хромдиопсид Ca Mg [Si ₂ O ₆] Cr ₂ O ₃ > 0,5%			980–1000	1040–1060		1540–1560	1640–1670			1950–1980			3440–3470 3530–3570 3630–3650
Кианит Al ₂ SiO ₅	740–760 790–810		990–1000						1850–1880	1920–1950			
Циркон ZrSiO ₄						1530–1540 1590–1600		1790–1795	1820–1835 1860–1875	1895–1905 1935–1945			3380–3385 3415–3420
Апатит Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (F,Cl,OH) ₂				1080–1090	1405–1416 1420–1430 1450–1470 1490–1500	1520–1550				1920–1940 1990–2000	2049–2053 2076–2082 2120–2130 2140–2160		3530–3540 3550–3570
Рутил TiO ₂				~ 1060									3277–3283

Примечание. Жирным шрифтом выделены спектральные линии, по которым проводится диагностика минерала под ИК-микроскопом.

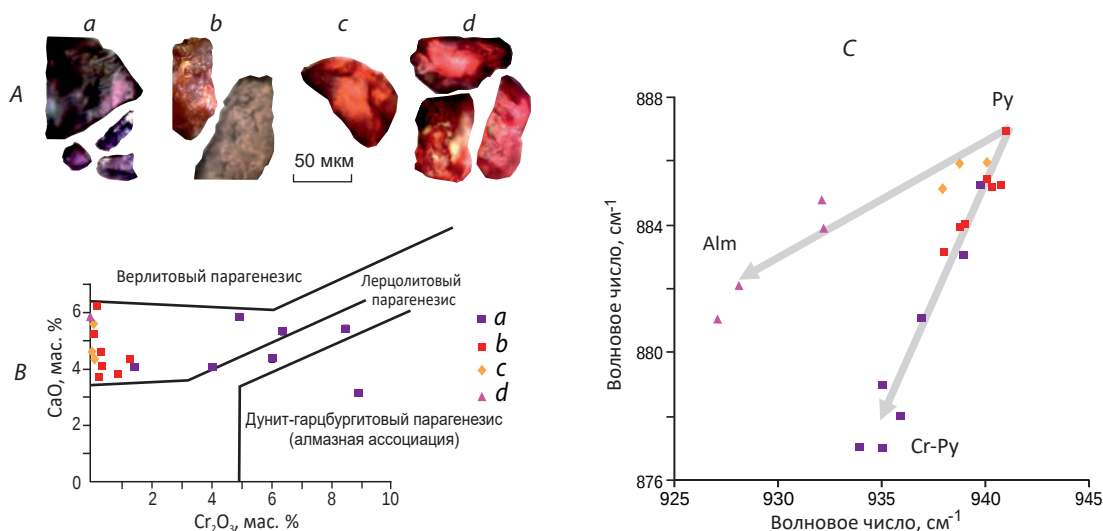


Рис. 1. Диагностика гранатов разных генетических групп (a–d) с помощью ИК-микроскопа:

A – фото гранатов под ИК-микроскопом; B – химический состав гранатов разных групп: a – высокохромистые пиропы хромовой ассоциации ультраосновного парагенезиса из трубки им. Гриба Архангельской области, b – пиропы железо-титановой ассоциации ультраосновного парагенезиса из трубки ЦНИГРИ-Архангельская, c – пироп-альмандины эклогитового парагенезиса из трубок Архангельской области, d – альмандины из метаморфических пород Карелии; C – характеристические волновые числа гранатов разных групп

Fig. 1. Diagnostics of garnets of various genetic groups (a–d) with the use of IR microscope:

A – photos of garnets under IR microscope; B – chemical composition of garnets of different groups: a – high-chromium pyropes of the chromium association of the ultramafic paragenesis from the Grib pipe in the Arkhangelsk Region, b – pyropes of the iron-titanium association of the ultramafic paragenesis from the TsNIGRI-Arkhangelskaya pipe, c – pyrope-almandines of the eclogite paragenesis from pipes of the Arkhangelsk Region, d – almandines from metamorphic rocks of Karelia; C – characteristic wave numbers of garnets of various groups

случайно ориентированных зёрен хромистых пиропов из кимберлитов (рис. 2, 1). Однако из-за малой интенсивности указанных линий они были обнаружены только в единичных спектрах, поэтому их использование для суждения о типе коренного источника гранатов из шлиховых проб весьма проблематично.

Оливин – порообразующий минерал кимберлитов, который используется при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза совместно с другими его минералами-спутниками. Для визуальной диагностики оливина в шлиховых пробах нередко требуются большой опыт и навыки минералога, так как внешне зёрна этого минерала могут быть сходны с пироксенами и эпидотом. Очень часто оливин интенсивно серпентинизирован,

что также может затруднять идентификацию этого минерала по внешнему облику. В кимберлитах наиболее распространены оливины форстеритового состава, диагностировать которые под ИК-микроскопом можно по системе характеристических линий в области 1660–2030 см⁻¹ (см. таблицу и рис. 3). Как было показано ранее [7], волновое число одной из этих линий 2000–2030 см⁻¹ обнаруживает положительную корреляцию с содержанием магния в минерале и может использоваться в качестве одного из признаков принадлежности оливина к кимберлитовому источнику. При этом оливины из кимберлитов характеризуются повышенными значениями этого параметра, составляющими 2020–2022 см⁻¹ и более.

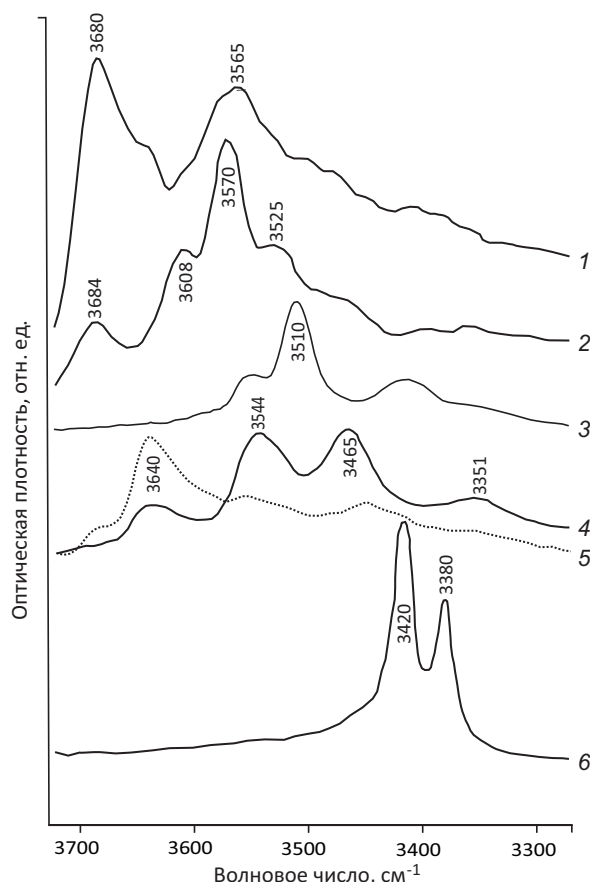


Рис. 2. Характерные ИК-спектры случайно ориентированных зёрен пиропы (1), форстерита (2), энстатита (3), диопсида (4), хромдиопсида (5), циркона (6) в области колебаний ОН-групп:

образцы 1, 2, 5 – отобраны из трубки им. Гриба (Архангельская область), 3 и 4 – из рыхлых отложений, соответственно, Якутии и Сухого Лога (Иркутская область), 6 – из трубки Мир (Якутия)

Fig. 2. Characteristic IR spectra of randomly oriented grains of pyrope (1), forsterite (2), enstatite (3), diopside (4), chrome diopside (5), and zircon (6) in the area of oscillations of the OH-groups:

samples 1, 2, 5 – were taken from the Grib pipe (Arkhangelsk Region); samples 3 and 4 were taken from loose sediments in Yakutia and Sukhoi Log (Irkutsk Region), respectively; sample 6 was taken from the Mir pipe (Yakutia)

Вместе с тем определить принадлежность оливина к кимберлитовому источнику исключительно по содержанию в нём форстерита невозможно, так как оливины иных платформенных магматитов (пикриты, мелилититы,

лампрофиры и проч.) обладают сходным, существенно магнезиальным составом. В качестве дополнительного отличительного критерия оливинов из кимберлитов можно рассматривать наличие в структуре минералов ОН-дефектов, проявляющихся в ИК-спектрах в диапазоне волновых чисел 3200–3700 см^{-1} . В данной области в поляризованных ИК-спектрах плоскопараллельных пластинок оливина из разных трубок прослеживаются многочисленные полосы поглощения, основная из которых 3560–3580 см^{-1} часто сопровождается пиком меньшей интенсивности 3520–3530 см^{-1} [10]. Другие наблюдаемые спектральные линии могут быть связаны с фазовыми примесями в оливине. Например, пики в интервале 3670–3730 см^{-1} объясняют примесями гидроксилсодержащих силикатов в оливинах [10]. Фактически спектральный диапазон, в котором наблюдаются колебания гидроксильных групп минеральных примесей в оливине, может распространяться вплоть до 3610 см^{-1} . Так, согласно имеющимся данным по ИК-спектрам слоистых силикатов [3], пики ~ 3620 и 3650 см^{-1} характерны для глинистых минералов (каолинит, диксит, накрит), а пики ~ 3620–3630 см^{-1} присутствуют в спектрах слюд и гидрослюд.

Наличие специфических ОН-дефектов в структуре кимберлитовых оливинов подтверждается данными ИК-микроскопии. Так, в спектрах случайно ориентированных зёрен форстерита из трубки им. Гриба (Архангельская область) видно присутствие чётких пиков ~ 3570 и ~ 3525 см^{-1} , а также менее интенсивных линий ~ 3608 и 3684 см^{-1} (см. рис. 2, 2 и рис. 3, а-II). Максимум поглощения ~ 3570–3572 см^{-1} зафиксирован также в спектрах оливина из трубки Обнажённая (Якутия) (см. рис. 3, с). Вместе с тем указанные линии совершенно не характерны для форстеритов из интрузивных пород Норильского района и вулканитов о. Тенерифе [7].

Как видно на рисунках (рис. 2, 1, 2), волновые числа колебаний гидроксильных групп в форстерите (3570 см^{-1}) и пиропе (3565 см^{-1}) достаточно близки между собой. В соответствии с моделью [10], ОН-дефекты в форстерите фор-

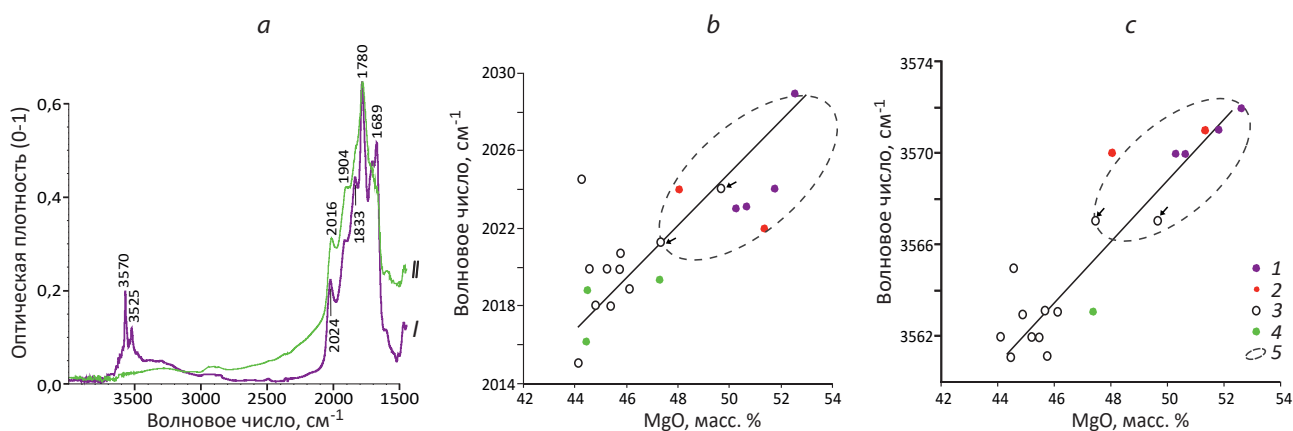


Рис. 3. Типоморфизм оливинов из кимберлитов по данным ИК-микроскопии:

a – характерные спектры оливина из трубки им. Гриба (*I*) и из аллювия на Пялицкой площади (*II*); *b* – зависимость волнового числа 2014–2030 см⁻¹ от магнезиальности оливина; *c* – зависимость волнового числа 3560–3574 см⁻¹ от магнезиальности оливина. Оливины из разных источников: *1* – из трубки им. Гриба (Архангельская область), *2* – из трубки Обнажённая (Якутия), *3* – из аллювия на Кепинской площади (Архангельская область), *4* – из аллювия на Пялицкой площади (Кольский п-ов); *5* – область распространения оливинов из кимберлитов

Fig. 3. Typomorphism of olivines from kimberlites, according to the IR microscopy data:

a – characteristic spectra of olivine from the Grib pipe (*I*) and from alluvium in the Pyalitsa area (*II*); *b* – dependence of the wave number 2014–2030 cm⁻¹ on the MgO content of olivine; *c* – dependence of the wave number 3560–3574 cm⁻¹ on the MgO content of olivine. Olivines from the different sources: *1* – from the Grib pipe (Arkhangelsk Region), *2* – from the Obnazhennaya pipe (Yakutia), *3* – from alluvium in the Kepino area (Arkhangelsk Region), *4* – from alluvium in the Pyalitsa area (Kola Peninsula); *5* – area of distribution of olivines from kimberlites

мируются в местах сочленения октаэдрических групп MgO₆, составляющих цепочки, и изолированных кремнекислородных тетраэдров. Подобные цепочки октаэдров MgO₆, которые совместно с одиночными SiO₄-тетраэдрами образуют своеобразный каркас, можно выделить и в структуре пиропы [2]. Таким образом, близость частотных характеристик колебаний гидроксильных групп в энстатите и пиропе, по-видимому, отражает сходную химическую природу и строение ОН-дефектов в структуре данных минералов.

Рассмотренные типоморфные спектральные характеристики оливинов могут использоваться для выявления индикаторных минералов кимберлитов при изучении шлиховых проб, отобранных на различных поисковых участках. В качестве примера приведём дан-

ные ИК-микроскопии зёрен оливинов (Fo 84–94) из аллювия Кепинского поля (Архангельская область) и Пялицкой площади (Кольский п-ов). Последние содержат 84–85 % форстерита и уступают по магнезиальности проанализированным оливинам из кимберлитовых трубок (см. рис. 3, *b*). При этом структурные ОН-группы обнаружены лишь в одном образце (см. рис. 3, *c*), отобранном на Пялицкой площади. Именно это зерно с наибольшей долей вероятности относится к кимберлитовому источнику, однако для более обоснованных выводов необходимы дополнительные исследования, выполненные на представительном материале.

По комплексу типоморфных характеристик ряд образцов, отобранных на Кепинской площади, соответствует оливинам из кимбер-

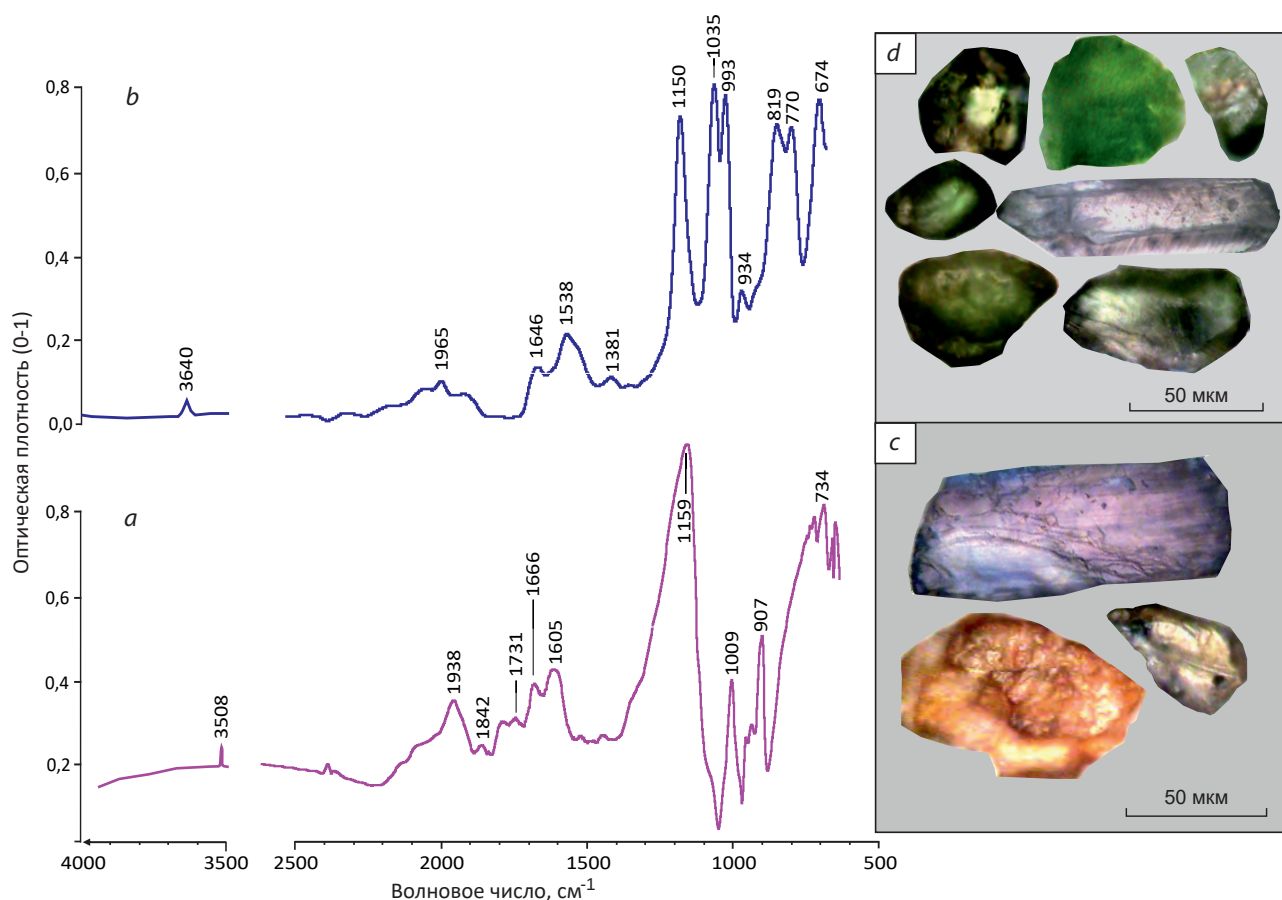


Рис. 4. Характерные спектры орто- (а) и клинопироксенов (b) и их фото (с и d соответственно) под ИК-микроскопом

Fig. 4. Characteristic spectra of ortho- (a) and clinopyroxenes (b) and their photos (c and d, respectively) under IR microscope

литов (см. рис. 3, а–с), в особенности два зерна (показаны стрелками) с содержанием форстерита 88 и 92 %.

Ромбические (энстатит) и моноклинные пироксены присутствуют во включениях в алмазах и в составе глубинных ксенолитов в кимберлитах. Визуально ортопироксены разного состава сложно отличить друг от друга и от клинопироксенов, но с помощью ИК-микроскопа эта задача легко разрешима (рис. 4, а–d). Возможность идентификации пироксенов по их спектральным характеристикам обусловлена структурными особенностями этих минералов. Так, в кристаллической решётке

энстатита атомы металла находятся в шестерной (октаэдрической) координации, а в решётке диопсида – соответственно в шестерной и восьмерной [2].

Инфракрасные спектры зёрен диопсида и энстатита, записанные под ИК-микроскопом, показаны на рис. 4, а и b. Для диопсида характерны интенсивные линии в области 700–1100 см⁻¹, обусловленные колебаниями Si₂O₆-цепочек. Кроме того, в спектре зерна диопсида (см. рис. 4, b и таблицу) присутствуют три максимума поглощения в области 1300–1700 см⁻¹, а также система полос с главным максимумом ~ 1965 см⁻¹. В отличие от диопсида, кристал-

лизующегося в моноклинной сингонии, ортопироксены характеризуются иным видом спектра (см. рис. 4, а и таблицу). Так, в области 700–1100 см⁻¹ для ортопироксена отмечаются две чёткие интенсивные спектральные линии ~ 907 и 1009 см⁻¹, тогда как в спектре диопсида – четыре, представленные двумя парами близко расположенных максимумов поглощения ~ 770 и 819 см⁻¹, а также 993 и 1035 см⁻¹. Кроме того, спектры ортопироксена и диопсида отличаются друг от друга в области колебаний ОН-групп. Хотя пироксены и не содержат в химической формуле кристаллизационную Н₂О и структурные ОН-группы, фактическое содержание в них воды достигает 1,4 мас. % [2]. В области колебаний ОН-групп 3200–3700 см⁻¹ поляризованные спектры орто- и клинопироксенов, определённым образом ориентированных по отношению к источнику излучения, чётко отличаются друг от друга [13]. При этом в спектрах ортопироксенов отмечается одна основная линия ~ 3510 см⁻¹, а в спектрах клинопироксенов – группа линий: ~ 3640, 3535, 3465 и 3355 см⁻¹. По данным работы [13], соотношение интенсивностей пиков 3640/(3525+3450) в спектрах моноклинных пироксенов пропорционально относительному содержанию в них ионов трёхвалентных металлов – (Fe³⁺+Cr+Al)/Fe²⁺.

Под ИК-микроскопом в спектрах случайно ориентированных зёрен энстатита зафиксирована характерная линия поглощения около 3508–3510 см⁻¹, а в спектрах диопсида – соответственно ~ 3465, 3544, 3640 см⁻¹ (см. рис. 2, рис. 4, таблицу). Примечательно, что в спектрах хромдиопсида (см. рис. 2, 5) относительная интенсивность линии ~ 3640 см⁻¹ максимальна по сравнению с линиями ~ 3465 и ~ 3544 см⁻¹, а в спектрах диопсида (см. рис. 2, 4), наоборот, минимальна. Всё это согласуется с данными поляризационной ИК-спектроскопии [13] и позволяет надёжно идентифицировать орто- и клинопироксены с помощью ИК-микроскопа.

Среди клинопироксенов из кимберлитов преобладают кальций-магниевого. Хромдиопсид, обладающий яркой изумрудно-зелёной окраской, является важным поисковым мине-

ралом кимберлитов. Типоморфными ИК-характеристиками диопсида служат волновые числа ~ 1000–1060 см⁻¹ и 1500–1600 см⁻¹, которые увеличиваются при переходе от геденбергита к диопсиду и далее к хромдиопсиду [7], причём хромдиопсид из кимберлитов отличается относительно повышенными значениями этих параметров: > 1040 и > 1540 см⁻¹ соответственно. Этот переход сопровождается уменьшением катионного радиуса от 0,08 нм (Fe²⁺ в геденбергите) до 0,074 нм (Mg²⁺ в диопсиде) и 0,064 нм (Cr³⁺ в хромдиопсиде) соответственно. Дополнительной типоморфной особенностью хромдиопсида из кимберлитов является форма ИК-спектра в области 3200–3700 см⁻¹, характеризующегося доминированием пика ~ 3640 см⁻¹ (см. рис. 2, 5).

Другие минералы-спутники алмаза – циркон, кианит, относящиеся к классу силикатов, а также апатит – надёжно идентифицируются под ИК-микроскопом по характеристическим линиям обертонов колебаний групп SiO₄ и PO₄ соответственно в области 1600–2200 см⁻¹ (см. таблицу). Вспомогательными диагностическими признаками этих минералов служат специфические линии валентных колебаний структурных ОН-групп в области 3200–3700 см⁻¹ (см. рис. 2; рис. 5). Важно отметить, что для каждого из вышеназванных минералов волновые числа полос поглощения, их количество и соотношение интенсивностей индивидуальны. Кроме того, с учётом положения и формы пика ОН-групп ~ 3280 см⁻¹ можно определить наличие в пробах такого минерала-спутника алмаза, как рутил (см. таблицу), характеризующегося преимущественно ионным типом химических связей, которые слабо проявлены в ИК-спектре [5].

Вместе с тем идентифицировать циркон, рутил, кианит, апатит из кимберлитовых источников по характеристикам ИК-спектров этих минералов достаточно сложно. Например, кристаллическая структура циркона из кимберлитовых трубок обладает совершенством и содержит гидроксильные группы. Это выражается наличием многочисленных чётких линий в области спектра 1800–2000 см⁻¹, которые относятся к обертонам валентных

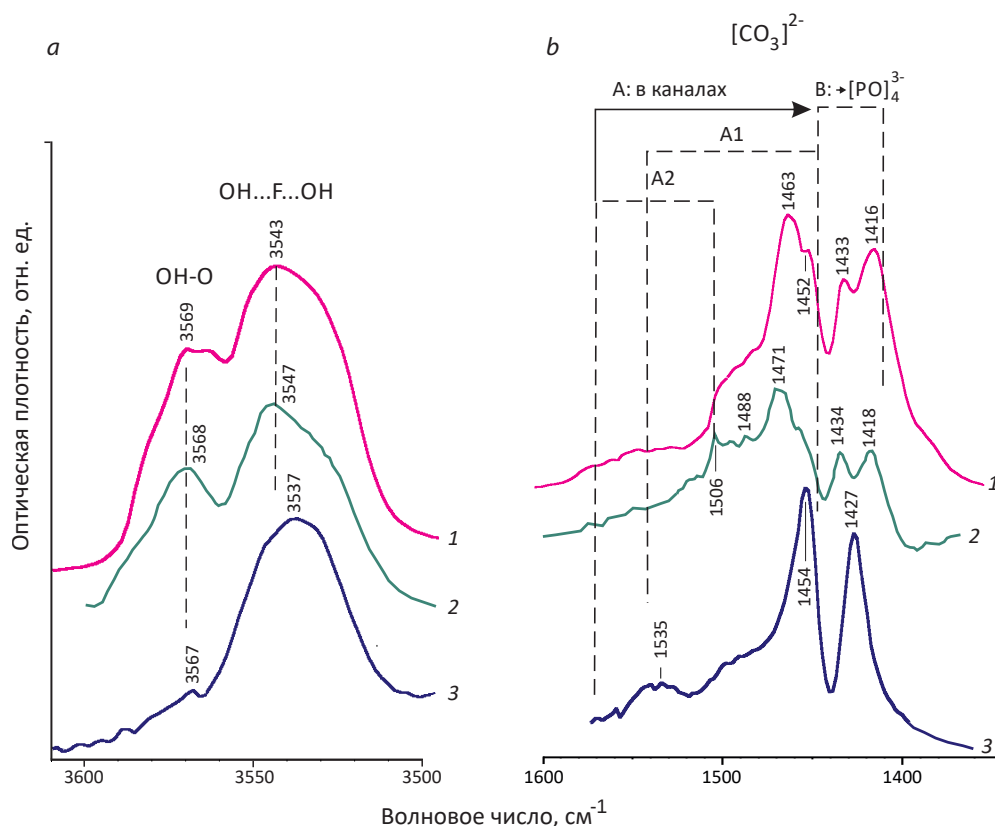


Рис. 5. Структурные примеси гидроксил- (a) и карбонат-ионов (b) в апатитах из кимберлитов Карелии (1), пород Ковдорского (2) и Хибинского (3) массивов по данным ИК-микроскопии

Fig. 5. Structural impurities of the hydroxyl (a) and carbonate (b) ions in apatites from kimberlites of Karelia (1) and from rocks of the Kovdor (2) and Khibiny (3) massifs, according to the IR microscopy data

Si–O колебаний кремнекислородного тетраэдра, а также пиков ~ 3380 и 3420 см^{-1} , связанных с колебаниями соответственно OH–ZrZrSi- и OH–ZrZr-групп [10] (см. таблицу и рис. 2, 6). Однако подобные спектральные характеристики типичны не только для кимберлитовых цирконов, но иногда отмечаются для цирконов из метаморфических пород и метасоматитов.

Рутил, как было показано нами ранее [6], характеризуется очень простым ИК-спектром с минимальным числом полос поглощения, достаточным для диагностики минерала, но не позволяющим выявить различия между его разновидностями.

Согласно предварительным данным, в качестве типоморфного признака кианита из кимберлитовых источников можно было бы

рассматривать специфические OH-дефекты в кристаллической структуре этого минерала. Как было показано ранее [10], в области 3200 – 3600 см^{-1} поляризованные ИК-спектры монокристаллов кианита мантийного генезиса из эклогитового ксенолита трубки Робертс Виктор (ЮАР) значительно отличаются от спектров кианита из высоко метаморфизованных голубых сланцев Дора Майра (Италия). Однако в спектрах случайно ориентированных зёрен этого минерала линии OH-групп проявлены очень слабо, что, по-видимому, связано с векторной природой их колебаний. В сочетании с естественной ориентировкой зёрен кианита под микроскопом (за счёт совершенной спайности) это может быть причиной резкого снижения интенсивности соответствующих пиков [6].

Апатит из кимберлитовых пород обычно характеризуется повышенным содержанием фтора. Спектры фторапатитов (см. рис. 5), записанные под ИК-микроскопом, содержат линию $\sim 3537\text{--}3547\text{ см}^{-1}$, характеризующую водородную связь гидроксильной группы с фтором, и линию $3567\text{--}3659\text{ см}^{-1}$, которая соответствует проявлению водородной связи гидроксильной группы с кислородом [12], а также пики в области $1410\text{--}1570\text{ см}^{-1}$, обусловленные примесями карбонат-ионов. Часть из них, в кристаллографически неэквивалентных позициях A1 и A2, располагается в каналах, образованных в структуре апатита катионами Ca [11]. Карбонат-ионы другого типа, обозначаемого как B, замещают в кристаллической решётке минерала группы $[\text{PO}_4]^{3-}$. Как видно на рис. 5, апатит из кимберлитов Карелии (1) обнаруживает черты сходства и отличий с апатитом из щелочных магматических пород Ковдорского и Хибинского массивов (2 и 3). Так, спектры 1 и 2 достаточно похожи между собой и отражают колебания гидроксильных групп $\text{OH}\dots\text{F}\dots\text{OH}$ и $\text{OH}\text{--}\text{O}$, а также карбонат-ионов A1-, A2- и B-типов. По сравнению с этим в спектре 3 апатита из Хибинского массива менее проявлены колебания групп $\text{OH}\text{--}\text{O}$ и карбонат-ионов типа A2. Насколько значимы выявленные спектральные характеристики апатита из разных источников, покажут дальнейшие исследования, которые необходимо продолжить.

Таким образом, циркон, апатит, а также кианит и рутил, обнаруженные в шлиховых пробах под ИК-микроскопом, могут быть от-

несены к индикаторным минералам кимберлитов только в сочетании с находками алмаза или пироба, хромдиопсида, форстерита.

Выводы. Метод ИК-микроскопии позволяет надёжно и быстро диагностировать алмаз и большинство его минералов-спутников (за исключением пикроильменитов и хромшинелидов). Обычно анализируемые зёрна выкладываются в виде «дорожки» на светоотражающую поверхность и помещаются на столик микроскопа. Записывается спектр каждого из образцов, автоматически проводится его идентификация и определение характерных волновых чисел, которые обусловлены особенностями химического состава и кристаллической структуры минерала и позволяют судить об его коренных источниках.

Важнейшие индикаторные минералы кимберлитов определяются под ИК-микроскопом по характеристическим волновым числам их спектров: хромдиопсид – по $1040\text{--}1060$, $1540\text{--}1560$ и 3640 см^{-1} , форстерит – $2020\text{--}2030$ и $3566\text{--}3572\text{ см}^{-1}$, пироп – $934\text{--}942\text{ см}^{-1}$. При этом в спектральном диапазоне $877\text{--}890\text{ см}^{-1}$ пиропы ультраосновного парагенезиса хромовой ассоциации отличаются от пиропов железотитановой ассоциации и пироп-альмандинов эцлогитового парагенезиса пониженными значениями волновых чисел ($< 882\text{ см}^{-1}$).

Судить о коренных источниках других диагностированных под ИК-микроскопом минералов – энстатита, циркона, апатита, кианита и рутила – можно только при наличии в шлиховых пробах алмаза и кимберлитовых пиропов, хромдиопсидов и форстеритов.

Список литературы

1. Геология и генезис алмазных месторождений. В 2-х кн. / Науч. ред. Б. М. Зубарев. – М. : ЦНИГРИ, 1989. – 424 с.
2. Годовиков А. А. Минералогия. – М. : Недра, 1975. – 519 с.
3. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. – М. : Издательство Московского университета, 1977. – 176 с.
4. Хачатрян Г. К. Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК «АЛ-РОСА». Современное состояние, перспективы, решения : сборник статей. – Мирный : Мирнинская городская типография, 2003. – С. 322–326.
5. Хачатрян Г. К., Анашкина Н. Е. Диагностические признаки рутила и касситерита из шлиховых проб по данным ИК-микроскопии // Руды и металлы. – 2024. – № 2. – С. 69–76.
6. Хачатрян Г. К., Анашкина Н. Е. Экспрессное определение полиморфных минералов в шлихо-



вых пробах методом ИК-микроскопии (на примере кианита, силлиманита, андалузита) // Отечественная геология. – 2024. – № 4. – С. 67–76.

7. Хачатрян Г. К., Колесникова Т. И. Методика исследования оливина и хромдиопсида с помощью ИК-Фурье микроскопа и возможности её использования при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза // Отечественная геология. – 2019. – № 3. – С. 63–73.
8. Хачатрян Г. К., Кряжев С. Г. Методика анализа порообразующих и аксессуарных 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. Beran A., Libowitzky E. Water in Natural Mantle Minerals II: Olivine, Garnet and Accessory Minerals // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2006. – V. 62. – P. 169–191.

11. Fleet M. E., Liu X., King P. L. Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2–4 GPa // American Mineralogist. – 2004. – V. 89. – P. 1422–1432.
12. Santos R. V., Clayton R. The carbonate content in high-temperature apatite: An analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex // American Mineralogist. – 1995. – V. 80. – P. 336–344.
13. Skogby H., Bell D. R., Rossman G. R. Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment // American Mineralogist. – 1990. – V. 75. – P. 764–774.

References

1. Geologiya i genezisalmaznykh mestorozhdenii. V 2-kh kn. [Geology and genesis of diamond deposits. In 2 books], Moscow, TsNIGRI Publ., 1989, 424 p.
2. Godovikov A. A. Mineralogiya [Mineralogy], Moscow, Nedra Publ., 1975, 519 p.
3. Plyusnina I. I. Infrakrasnye spektry mineralov [Infrared spectra of minerals], Moscow, Moscow University Publishing House, 1977, 176 p.
4. Khachatryan G. K. Tipomorfizmalmazov Yakutii po dannym IK-spektroskopii [Typomorphism of diamonds of Yakutia according to IR spectroscopy data], *Geologicheskie aspekty mineral'no-syr'evoi bazy AK «ALROSA». Sovremennoe sostoyanie, perspektivy, resheniya. Sbornik statei [Geological aspects of the mineral and raw material base of JSC "ALROSA". Current state, prospects, solutions. A collection of articles]*, Mirnyi, Mirny city printing house, 2003, pp. 322–326. (In Russ.).
5. Khachatryan G. K., Anashkina N. E. Diagnosticheskie priznaki rutila i kassiterita iz shlikhovyykh prob po dannym IK-mikroskopii [Diagnostic features of rutile and cassiterite from heavy mineral concentrate samples according to the IR microscopy data], *Rudy i metally [Ores and Metals]*, 2024, No 2, pp. 69–76. (In Russ.).
6. Khachatryan G. K., Anashkina N. E. Ekspressnoe opredelenie polimorfnykh mineralov v shlikhovyykh probakh metodom IK-mikroskopii (na primere ki-anita, sillimanita, andaluzita) [Express determination of polymorphic minerals in slag samples by IR microscopy (on the example of kyanite, sillimanite, andalusite)], *Otechestvennaya geologiya [National Geology]*, 2024, No 4, pp. 67–76. (In Russ.).
7. Khachatryan G. K., Kolesnikova T. I. Metodika issledovaniya olivina i khromdiopsida s pomoshch'yu IK-Fur'e mikroskopa i vozmozhnosti ee ispol'zovaniya pri shlikho-mineralogicheskikh poiskakh mestorozhdenii almaza [Methods of study of olivine and chromium diopside with the help of IR-Fourier microscope and the possibility of its use in the search for diamond deposits], *Otechestvennaya geologiya [National Geology]*, 2019, No 3, pp. 63–73. (In Russ.).
8. Khachatryan G. K., Kryazhev S. G. Metodika analiza porodoobrazuyushchikh i aktsessornykh mineralov rudnykh mestorozhdenii s ispol'zovaniem IK-Fur'e mikroskopa [Methods of analysis of rock-forming and accessory minerals of ore deposits using an IR-Fourier microscope], *Rudy i metally [Ores and Metals]*, 2010, No 5, pp. 64–73. (In Russ.).
9. Khachatryan G. K., Shcherbakova T. E., Kolesnikova T. I. Metodika issledovaniya mineralov-sputnikov almaza s primeneniem IK-Fur'e spektroskopii [Methods of research of minerals-satellites

- of diamond with the application of IR-Fourier spectroscopy], *Otechestvennaya geologiya* [National Geology], 2011, No 4, pp. 76–85. (In Russ.).
10. Beran A., Libowitzky E. Water in Natural Mantle Minerals II: Olivine, Garnet and Accessory Minerals, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2006, V. 62, pp. 169–191.
 11. Fleet M. E., Liu X., King P. L. Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2–4 GPa, *American Mineralogist*, 2004, V. 89, pp. 1422–1432.
 12. Santos R. V., Clayton R. The carbonate content in high-temperature apatite: An analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex, *American Mineralogist*, 1995, V. 80, pp. 336–344.
 13. Skogby H., Bell D. R., Rossman G. R. Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment, *American Mineralogist*, 1990, V. 75, pp. 764–774.

Хачатрян Галина Карленовна (khachatryan_g_k@mail.ru)

доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Анашкина Наталия Евгеньевна

кандидат технических наук, научный сотрудник

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных
и благородных металлов, г. Москва, Россия