

УДК 549.02:549.211:549.08

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-4-531-548

Использование рамановской спектроскопии для характеристики состава минеральных включений перидотитового парагенезиса в алмазах

А. Д. Калугина^{1,2}, Д. А. Зедгенизов^{1,3}, А. М. Логвинова²

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: anastaskalugina@gmail.com

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3

³Уральский государственный горный университет, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

Поступила в редакцию 16.11.2022 г., принята к печати 03.12.2022 г.

Объект исследования. Спектроскопические характеристики минералов мантийных перидотитов и создание неразрушающей методики экспрессной оценки химического состава минеральных включений в природных алмазах перидотитового парагенезиса с использованием данных рамановской спектроскопии. **Материалы и методы.** В работе были исследованы алмазы как с единичными минеральными включениями, так и с ассоциациями включений перидотитового парагенезиса (оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат) из разных месторождений Якутской алмазоносной провинции. Химический состав минеральных включений в алмазах определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализа, рамановские спектры включений были получены на спектрометре, оснащённом Nd:YAG лазером с длиной волны 532 нм. **Результаты.** Спектроскопические характеристики минеральных включений в природных алмазах отражают особенности их химического состава: смещение положений рамановских пиков DB1 и DB2 в спектрах оливина демонстрирует изоморфизм форстерит–фаялит (Mg–Fe); изменение положений валентных колебательных мод в КР-спектрах клинопироксена Si–O_{nbr} (v₁₆) и Si–O_{br} (v₁₁) и ортопироксена (v₁₇) отражает изоморфизм диопсид–жадеит (CaMg–NaAl) и энстатит–ферросилит (Mg–Fe), смещения положений деформационных (v₂) и валентных (v₁, v₃) мод колебательных энергий связи Si–O в гранатах отражают изоморфизм пар Al–Cr и Ca–Mg соответственно. **Выводы.** Выявленные корреляции были использованы при построении регрессионных линий, которые можно применять для количественного определения содержаний главных химических компонентов минеральных включений граната и клинопироксена перидотитового парагенезиса *in situ* в алмазах. Разработанная методика оценки химического состава включений граната и клинопироксенов потенциально может быть использована при разделении включений клинопироксенов и гранатов разных мантийных парагенезисов.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, включения в алмазах, оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат

Источник финансирования

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

Raman Spectroscopy for Characterization of Peridotite Paragenesis Mineral Inclusions in Diamonds

Anastasiya D. Kalugina^{1,2}, Dmitry A. Zedgenizov^{1,3}, Alla M. Logvinova²

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: anastaskalugina@gmail.com

²V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Academician Koptug av., Novosibirsk 630090, Russia

³Ural State Mining University, 30 Kuibyshev st., Ekaterinburg 620144, Russia

Received 16.11.2022, accepted 03.12.2022

Research subject. Spectroscopic features (Raman spectra) of mineral inclusions of peridotite paragenesis (olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, garnet) in natural diamonds of the Yakutian diamondiferous province. **Materials and methods.** A se-

Для цитирования: Калугина А.Д., Зедгенизов Д.А., Логвинова А.М. (2023) Использование рамановской спектроскопии для характеристики состава минеральных включений перидотитового парагенезиса в алмазах. *Литосфера*, **23**(4), 531–548. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-531-548>

For citation: Kalugina A.D., Zedgenizov D.A., Logvinova A.M. (2023) Raman Spectroscopy for Characterization of Peridotite Paragenesis Mineral Inclusions in Diamonds. *Lithosphere (Russia)*, **23**(4), 531–548. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-531-548>

© А.Д. Калугина, Д.А. Зедгенизов, А.М. Логвинова, 2023

ries of diamonds was studied both with single mineral inclusions and with associations of inclusions of peridotite paragenesis. The chemical composition of mineral inclusions in diamonds was determined using an electron probe micro-analyzer (EPMA). The Raman spectra of inclusions were obtained on a spectrometer equipped with a Nd:YAG laser with a wavelength of 532 nm. *Results.* The revealed spectroscopic characteristics of mineral inclusions in natural diamonds reflect specific features of their chemical composition. Thus, the shift in the positions of the Raman peaks DB1 and DB2 in the olivine spectra reflects the forsterite – fayalite (Mg–Fe) isomorphism; changes in the positions of valence vibrational modes in the Raman spectra of clinopyroxene Si–O_{nbr} (ν_{16}) and Si–O_{br} (ν_{11}) and orthopyroxene (ν_{17}) reflect the isomorphism of diopside – jadeite (CaMg–NaAl) and enstatite – ferrosilite (Mg–Fe), position shifts of deformation (ν_2) and valence (ν_1 , ν_3) modes of vibrational energies of the Si–O bond in garnets reflect the Al–Cr and Ca–Mg isomorphism, respectively. *Conclusions.* For the identified correlations, regression lines were calculated, which can be used to determine the quantitative contents of the main chemical components of mineral inclusions (clinopyroxene and garnet) of peridotite paragenesis *in situ* in diamonds. The developed method for evaluating the chemical composition of garnet and clinopyroxene inclusions can be used to distinguish clinopyroxene and garnet inclusions from different mantle parageneses.

Keywords: Raman spectroscopy, inclusions in diamonds, olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, garnet

Funding information

The work was supported by Russian Science Foundation (grant No. 22-17-00177)

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные включения в алмазах несут ценную информацию о физико-химических особенностях мантии Земли. По химическому составу эти включения часто относятся к перидотитовому или эклогитовому парагенезисам (Соболев и др., 1973; Stachel, Harris, 2008). Перидотитовая ассоциация включает такие минералы, как оливин (форстерит, *Pbnm*), ортопироксен (энстатит, *Pbca*), высокохромистый гранат (пироп-кноррингит, *Ia-3d*), хромит, клинопироксен (хромдиопсид, *B2/b*) (Соболев и др., 1973). Высокохромистый гранат представляет собой один 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 могут быть использованы при термобарометрии и, следовательно, при определении теплового режима литосферной мантии во время кимберлитового магматизма. Эти сведения являются основополагающими как для понимания особенностей состава и строения литосферной мантии в районах алмазоносных кимберлитовых трубок, так и при поисково-разведочных работах на алмазы (Гудимова и др., 2022).

Широкое использование рамановской спектроскопии для исследований минеральных включений в первую очередь обусловлено тем, что этот метод не разрушает исследуемый материал и не требует специальной пробоподготовки. При этом с помощью метода рамановской спектроскопии можно получить данные о химических и структурных характеристиках материала. Химический состав минералов силикатов влияет на энергии растяжения и кручения связи Si–O и, соответственно, на характер их рамановских спектров. В рамановских спектрах для силикатов одного минерального вида из-

менение их химического состава может отражаться в изменении частоты положений и интенсивности мод, вплоть до исчезновения или проявления (в том числе расщепления) некоторых пиков (Huang et al., 2000; Bersani et al., 2009). Обычно в минералогических исследованиях рамановскую спектроскопию применяют для идентификации минеральных фаз. Однако все больше появляется работ, направленных на построение методик определения химического состава силикатов на основе данных по рамановской спектроскопии (Huang et al., 2000; Bersani et al., 2009; Ishibashi et al., 2012; Smith, 2015). Основные задачи исследования заключались в следующем: 1) определение специфических спектроскопических характеристик минералов мантийных перидотитов; 2) создание неразрушающих методик оценки химического состава минеральных включений в природных алмазах перидотитового парагенезиса (оливине, ортопироксене, клинопироксене, гранате).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы алмазов с включениями были отобраны из продукции месторождений Якутской алмазоносной кимберлитовой провинции (Сибирская платформа). Образцы для исследования представляли собой кристаллы – алмазы как с единичными минеральными включениями, так и с ассоциациями включений (рис. 1). Большинство включений в алмазах имеют округлую форму, реже встречаются удлинённые и гантелевидные. При этом морфология включений обычно соответствует отрицательным формам роста алмаза, для которых характерны октаэдрические грани и округлые комбинационные поверхности.

Химический состав минеральных включений в алмазах определялся на базе ЦКП многоэлемент-

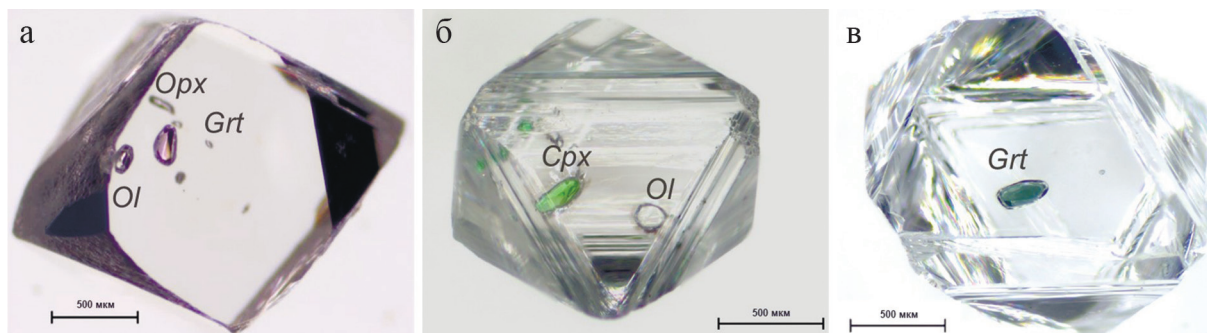


Рис. 1. Алмазы.

а – полированная пластинка; б, в – кристаллы октаэдрического габитуса с перидотитовыми ассоциациями минеральных включений. *Ol* – оливин, *Opx* – ортопироксен, *Cpx* – клинопироксен, *Grt* – гранат.

Fig. 1. Diamonds.

а – polished plate; б, в – octahedral crystals with peridotite associations of mineral inclusions. *Ol* – olivine, *Opx* – orthopyroxene, *Cpx* – clinopyroxene, *Grt* – garnet.

ных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (Новосибирск) с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JEOL JXA-8100, оснащенного пятью волнодисперсионными спектрометрами (WDS) при ускоряющем напряжении 20 кэВ и силе тока 100 нА, диаметр пучка составлял 0.8 мкм. Для определения химического состава минеральные включения предварительно были выведены на поверхность путем полировки алмаза вдоль плоскости (110). Химические составы ряда включений уже были опубликованы (Зедгенизов и др., 2015; Shatsky et al., 2015; Zedgenizov et al., 2017; Gubanov et al., 2019) или планируются к публикации.

Рамановские спектры были получены на спектрометре LabRAMHR800 фирмы Horiba Jobin Yvon. Прибор оснащен лазером Nd:YAG с длиной волны 532 нм. Для фокусировки на образцах использовался микроскоп Olympus BX41 (объектив $\times 50$). Спектры записывались в диапазоне 100–1200 см^{-1} при мощности лазера 10 мВт. Время накопления спектра и количество циклов составляли 7–10 с и 10–15 соответственно. Ширина дифракционной решетки составляла 100 мкм при решетке 1800 делений/мм. Спектры калибровались на известные эмиссионные линии неоновой лампы и пик кремния 520.6 см^{-1} . Дополнительно для некоторых включений пироксенов (*Opx* и *Cpx*) и оливина в алмазах рамановские спектры записывались в различных ориентациях посредством вращения образца с шагом поворота 15°, так как для анизотропных минералов характерно изменение относительных интенсивностей мод при изменении угла между основными кристаллографическими осями в кристалле и направлением падающего пучка лазера.

Для обработки рамановских спектров использовалось программное обеспечение OPUS 8.2 (Bruker Optik GmbH, Этлинген, Германия): положения от-

дельных мод определялись методом регрессии минимизации квадратов, для аппроксимации кривой применялась функция Лоренца. Такая процедура позволяет определять положение отдельного пика с погрешностью $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$. Макрос Excel Real Statistics Resource Pack (Real Statistics Using Excel: © 2012–2019, Charles Zaiontz, All Rights Reserved) применялся при расчете уравнений регрессии Деминга для описания зависимости положения основных рамановских мод минеральных включений от их химического состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оливин

Минеральные включения оливина в природных алмазах перидотитового парагенезиса обычно бесцветны и по составу близки к форстериту (Stachel, Harris, 2008). Очень редко встречаются включения литосферных оливинов с магнезиальностью $\text{Mg\#} < 88\%$ (Соболев и др., 2000). Нахождение граната или пироксена совместно в ассоциации с оливином позволяет идентифицировать такие оливины как гарцбургитовые или лерцолитовые (Stachel, Harris, 2008). Для включений оливина гарцбургитового парагенезиса характерны вариации Mg\# в диапазоне от 90.2 до 95.4% (при модовом значении 93.0–93.5%), во включениях оливинов лерцолитового парагенезиса Mg\# варьирует в пределах 90.1–93.6% (при модовом значении 92.0–92.5%). Определение активных рамановских мод оливина сильно изменялось на протяжении времени. В рамановском спектре форстерита моды с частотами выше 500 см^{-1} соответствуют проявлению внутренних движений SiO_4 -тетраэдра, пики с частотами ниже 500 см^{-1} отражают вращательные и трансляци-

онные колебания SiO_4 -тетраэдра (McKeown et al., 2010). Оливин имеет 84 моды колебаний, и только 36 из них активны в рамановском спектре ($11A_g + 11B_{1g} + 7B_{2g} + 7B_{3g}$) (McKeown et al., 2010). Наиболее интенсивные рамановские пики образуют дублет, состоящий из пяти колебательных мод ($2A_g + 2B_{1g} + B_{2g}$). Частоты максимально интенсивных мод для этого дублета варьируют между 815–825 см^{-1} (DB1) и 838–857 см^{-1} (DB2) (Kuebler et al., 2006). Моды, образующие дублет, характеризуются типом симметрии A_g (одиночная вырожденная симметричная мода), однако моды B_{1g} и B_{2g} (одиночные вырожденные антисимметричные моды) также влияют на конфигурацию спектра. Энергетический сдвиг мод A_g в SiO_4 -тетраэдре вызван изменениями в геометрии узлов из-за замещения катионов в соседних узлах. Катионные замещения между форстеритом (Mg^{2+}) и фаялитом (Fe^{2+}), таким образом, приводят к сдвигу рамановских пиков (Kuebler et al., 2006). Моды B_{1g} и B_{2g} также вносят малоинтенсивный вклад в этот дублет. Смещения положений пиков в этом дублете используют для оценки значений Mg\# оливина (Kuebler et al., 2006; Ishibashi et al., 2012). Положения этих пиков также нелинейно зависят от оказываемого на оливин давления (Kuebler et al., 2006). Другие пики в спектрах оливина редко применяются для оценки химического состава, например, так как они имеют относительно низкую интенсивность. Пики, расположенные в частотном диапазоне 400–700 см^{-1} , отражают внутренние деформационные движения аниона, а катионные замещения в октаэдрической позиции не оказывают на них существенного влияния (Chopelas, 1991; Kuebler et al., 2006).

Исследованные включения оливина в природных алмазах близки по химическому составу. Включения в алмазах показывают вариации химического состава в пределах: $\text{SiO}_2 = 40.0\text{--}42.2$ мас. %, $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.13$, $\text{MgO} = 48.2\text{--}51.5$, $\text{MnO} < 0.15$, $\text{FeO} = 6.30\text{--}9.43$, $\text{CaO} < 0.06$ мас. %; $\text{Mg\#} = 0.900\text{--}0.935$. Для изученных оливинов отмечена отрицательная корреляция (коэффициент корреляции $r = -0.78$) между содержаниями MgO и FeO , что свидетельствует об изоморфизме форстерит ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$)–фаялит ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$).

В рамановских спектрах оливинов в частотном диапазоне валентных колебаний связи Si-O обычно проявлены две наиболее интенсивные моды ($\text{BD1} \approx 820$ см^{-1}) и ($\text{BD2} \approx 850$ см^{-1}). Наблюдаемые моды совместно образуют дублет и отражают колебания связи Si-O (рис. 2). Для мод валентных колебаний (BD1 и BD2) в рамановских спектрах включений оливина в разных алмазах отмечены вариации положения от 822.4 до 824.9 см^{-1} и от 854.7 до 858.3 см^{-1} соответственно. Неопределенность положений для мод при изменении кристаллографической ориентации оливина не превышала 0.7 см^{-1} . Для ряда включений оливина в алмазах максималь-

ные смещения для наблюдаемых мод до вскрытия включений и после него не превышали 2 см^{-1} для моды BD1 и 3.1 см^{-1} для моды BD2 .

Ортопироксен

Включения ортопироксена в природных алмазах бесцветны или имеют слабый желтоватый либо зеленоватый оттенок. Ортопироксены перидотитового парагенезиса характеризуются высокой Mg\# (92–97%) (Stachel, Harris, 2008). В соответствии с работой (Chopelas, 1999), теоретически полный спектр ортопироксена имеет 240 колебательных мод, из них 120 мод ($30A_{1g} + 30B_{1g} + 30B_{2g} + 30B_{3g}$) активны в рамановском спектре. Обычно в рамановском спектре ортопироксена проявлены несколько умеренно интенсивных мод (ν_1 , ν_2 , и ν_3) ниже 360 см^{-1} , две интенсивных моды (ν_{11} и ν_{12}) в диапазоне 600–700 см^{-1} и две-три (ν_{16} , ν_{17} , $\nu_{17'}$) интенсивных моды в диапазоне 900–1500 см^{-1} . Эти моды связаны с проявлением трансляционных колебаний металл–кислород Me-O (ν_1 , ν_2 , и ν_3) и валентных колебаний связи Si-O (ν_{11} , ν_{12} , ν_{16} , ν_{17} , $\nu_{17'}$) (McMillan, 1984; McMillan, Hofmeister, 1988). При этом пики в частотном диапазоне 600–700 см^{-1} связаны с колебаниями связи кремния с мостиковым кислородом (Si-O_{br}), а пики в диапазоне частот 900–1500 см^{-1} – с колебаниями связи кремния с концевым кислородом (Si-O_{nbr}). В зависимости от кристаллической ориентации относительные интенсивности этих мод могут меняться. Для ортопироксенов было отмечено, что увеличение расстояния между атомами кислорода и катиона в октаэдрической позиции Me1O_8 прямо зависит от содержаний Fe (Domeneghetti et al., 1985). Аналогичная зависимость была отмечена и для связи Me2-O . Следовательно, большинство колебательных мод в рамановских спектрах ортопироксена смещаются в сторону более низких частот при увеличении содержаний Fe (Huang et al., 2000). В пироксенах расстояние Si-O_{br} уменьшается при увеличении среднего ионного радиуса катиона, в то время как длина связи Si-O_{nbr} увеличивается (Cameron, Papike 1981; Domeneghetti et al., 1985). В магнезиальных пироксенах при замещениях с участием Fe^{2+} средний ионный радиус катиона Me2 увеличивается. Таким образом, рамановские моды, которые имеют прямую зависимость от содержаний Fe , могут быть связаны с валентными колебаниями связи между мостиковым кислородом и кремнием (Huang et al., 2000). Согласно этой интерпретации, частоты валентной моды Si-O_{br} должны быть меньше, чем у моды Si-O_{nbr} в серии ортопироксенов, более того, частоты моды Si-O_{nbr} обычно уменьшаются с повышением содержания Fe в твердых растворах силикатов, где нет мостиковых связей (например, форстерит–фаялит в работе (Guyot et al., 1986)).

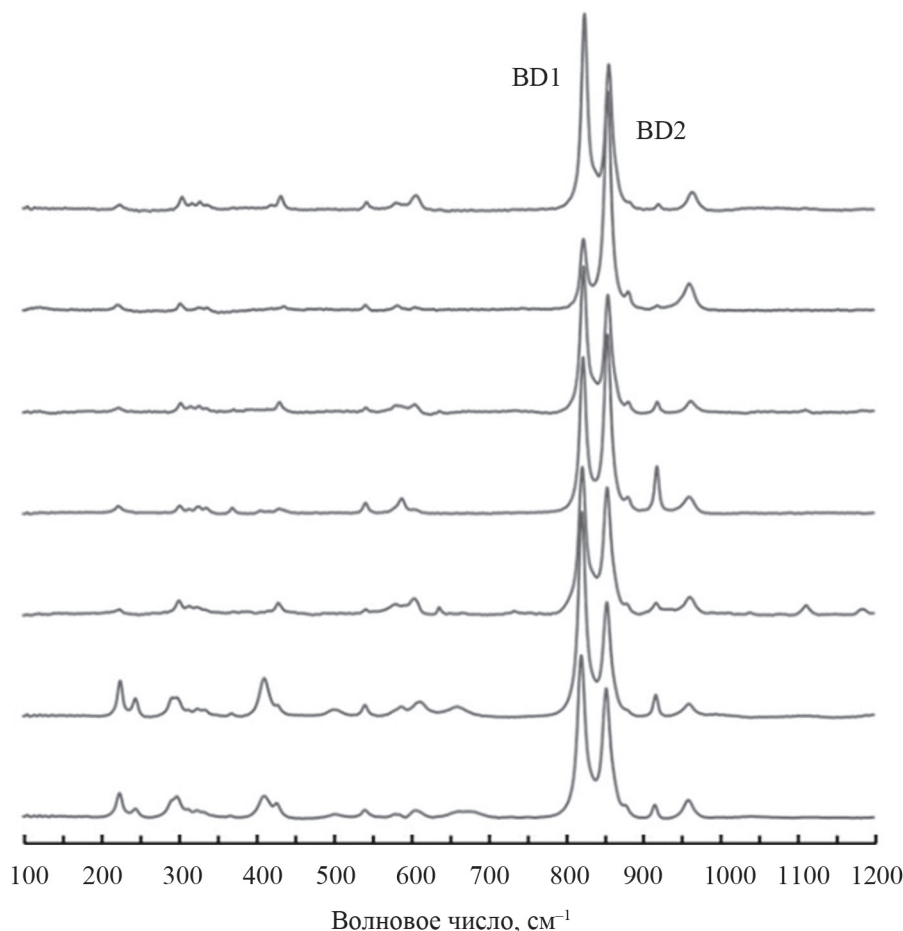


Рис. 2. Рамановские спектры включений оливина в алмазах.

BD1 и BD2 – моды валентных колебаний связи Si–O.

Fig. 2. Raman spectra of olivine inclusions in diamonds.

BD1 and BD2 are Si–O stretching modes.

Исследованные ортопироксены по составу близки к энстатиту, и для них наблюдались относительно узкие вариации содержаний главных элементов. Химический состав изученных включений ортопироксенов в природных алмазах варьирует в следующих пределах: $\text{SiO}_2 = 55.5\text{--}58.5$ мас. %, $\text{MgO} = 33.6\text{--}36.7$, $\text{FeO} = 4.10\text{--}6.88$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.12\text{--}0.78$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.13\text{--}0.45$, $\text{CaO} = 0.18\text{--}0.82$ мас. %; $\text{Mg\#} = 0.917\text{--}0.932$. Для изученных ортопироксенов наблюдалась отрицательная корреляция ($r = -0.53$) с содержаниями MgO и FeO , что свидетельствует об изоморфизме энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ –ферросилит $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

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}) cm^{-1} (Huang et al., 2000) (рис. 3). Моды ν_1 и ν_3 связаны с проявлением трансляции металл–кислород (Me–O) в структуре ортопироксена. В рамановских спектрах ортопироксе-

нов с различным химическим составом положение трансляционной моды ν_1 варьирует в узких диапазонах ($235.7\text{--}238.9$ cm^{-1}), однако при вращении кристалла изменение интенсивности этой моды слабо влияет на ее смещение (<0.7 cm^{-1}). Трансляционная мода ν_3 показывала смещения для разных по составу ортопироксенов от 339.3 до 347.9 cm^{-1} , при вращении кристалла смещение положения этой моды достигало 2 cm^{-1} . Пары рамановских мод $\nu_{11}\text{--}\nu_{12}$ и $\nu_{16}\text{--}\nu_{17}$ 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: $661.5\text{--}665.9$ (ν_{11}), $682.1\text{--}688.2$ (ν_{12}), $1009.4\text{--}1018.1$ (ν_{16}) и $1023.2\text{--}1037.5$ (ν_{17}) cm^{-1} . Смещения валентных колебательных мод для одних и тех же кристаллов ортопироксенов в различных кристаллографических ориентациях составляли: 1.3 (ν_{11}), 1.1 (ν_{12}), 0.9 (ν_{16}) и 1.4 (ν_{17}) cm^{-1} . Для некоторых исследованных включе-

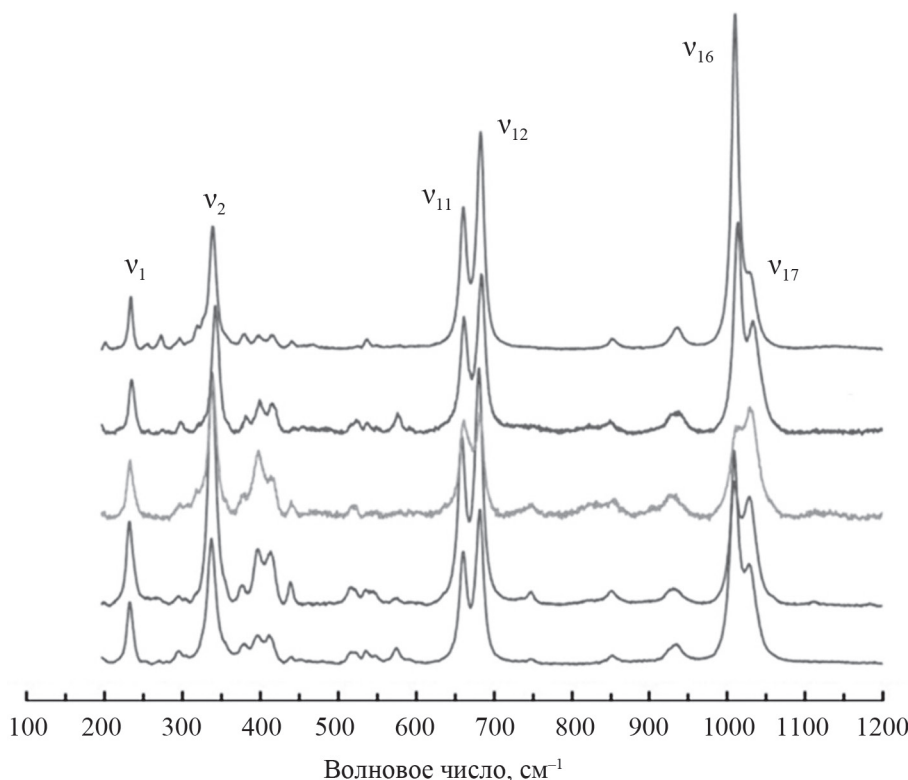


Рис. 3. Рамановские спектры включений ортопироксена в алмазах.

v_1 и v_2 – трансляционные моды металл–кислород (Me–O); v_{11} – v_{17} – моды валентных колебаний связи Si–O.

Fig. 3. Raman spectra of inclusions of orthopyroxenes in diamonds.

v_1 and v_2 – metal–oxygen (Me–O) translational modes; v_{11} – v_{17} – modes of Si–O bond stretching vibrations.

ний ортопироксена в алмазах максимальные изменения положения наблюдаемых мод до вскрытия и после него не превышали значений 4.6 (v_1), 5.9 (v_{12}), 3.1 (v_{11}), 3.3 (v_{12}), 4.1 (v_{16}), 7.2 (v_{17}) см^{-1} .

Клинопироксен

Включения клинопироксена перидотитового парагенезиса в алмазах отличаются по значениям хромистости $\text{Cr\#} > 10\%$. Для клинопироксенов перидотитового парагенезиса характерен сильный зеленый окрас, по составу они близки высокомагнетизальным хром-диопсидам ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.6\text{--}2.4$ мас. %, $\text{Mg\#} = 92.5\text{--}93.5\%$) (Stachel, Harris, 2008). Согласно факторному анализу групп в спектре клинопироксена 30 активных рамановских колебательных мод ($14A_g + 16B_g$) (Rutstein, White, 1971; Mernagh, Hoatson, 1997; Chopelas, 1999; Huang et al., 2000; Wang et al., 2001; Prencipe et al., 2014). Однако не все из этих мод проявляются в реальных рамановских спектрах клинопироксенов (Huang et al., 2000). Высокая интенсивность характерна для рамановских мод с типом симметрии A_{1g} . Наиболее интенсивные моды имеют частоты $\approx 300\text{--}500$, 670 и 1000 см^{-1} . Как и в спектре ортопироксена, в

рамановском спектре клинопироксена колебательные моды, расположенные ниже 490 см^{-1} и в диапазоне 600 ± 90 см^{-1} , связывают с трансляционными колебаниями Me–O и деформационными колебаниями связи Si–O соответственно. Рамановские моды, расположенные в частотном диапазоне 650–750 см^{-1} , отражают валентные колебания связи мостикового кислорода с кремнием (Si-O_{br}), рамановские моды в диапазоне 800–1000 см^{-1} – валентные колебания связи между кремнием и концевым кислородом (Si-O_{nbr}) (McMillan, 1984). В нескольких работах было отмечено, что положение основных рамановских мод в спектре пироксенов линейно зависит от изменения химического состава (Huang et al., 2000; Smith, 2015).

Включения клинопироксенов перидотитового парагенезиса представляют собой хромдиопсиды ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.31\text{--}5.74$ мас. %; $\text{CaO} = 12.8\text{--}22.9$; $\text{MgO} = 12.3\text{--}18.3$ мас. %) с относительно низкими содержаниями $\text{FeO} = 1.81\text{--}3.45$ мас. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.31\text{--}5.41$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.28\text{--}5.09$ мас. %. Для таких включений характерны высокие значения $\text{Mg\#} = 0.871\text{--}0.944$ и $\text{Cr\#} = 0.172\text{--}0.643$. Для исследованных клинопироксенов выявлены две положительные линейные зависимости между содержа-

ями CaO и MgO ($r = 0.80$) и между содержаниями Na_2O и Al_2O_3 ($r = 0.94$), а также две отрицательные линейные зависимости между содержаниями CaO и Na_2O ($r = -0.92$) и между содержаниями MgO и Al_2O_3 ($r = -0.95$). Наблюдаемые корреляции соответствуют проявлению изоструктурным замещениям в структуре клинопироксена CaMg-NaAl (диопсид-жадеит).

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 (рис. 4). Для изученных клинопироксенов разного состава наблюдалось изменение положения моды валентных колебаний Si-O_{br} (ν_{11}) вплоть до $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$ (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} . Интенсивности пиков в рамановском спектре клинопироксена могут изменяться в зависимости от ориентации кристалла. Пики в частотном диапазоне трансляционных колебаний Me–O близко к друг другу расположены и могут перекрываться. В связи с этим возникают сложности с разделением этих пиков и определением их характеристик. Смещения моды Si-O_{br} (ν_{11}) для одних и тех же кристаллов клинопи-

роксенов в различных кристаллографических ориентациях не превышали 0.7 cm^{-1} , однако для моды Si-O_{nbr} (ν_{16}) такие смещения достигали 7 cm^{-1} . Столь сильные смещения, вероятно, связаны с проявлениями соседних низкоинтенсивных мод (ν_{17}) и их наложением (см., например, Huang et al., 2000). Таким образом, только для моды валентных колебаний Si-O_{br} (ν_{11}) представляется возможным относительно точно определять частотное положение и использовать его вариации для выявления значимых зависимостей от изменения химического состава. Известно, что внутрикристаллические напряжения в анизотропных включениях в алмазах могут вызывать смещения пиков в их рамановских спектрах (Compromenosi et al., 2018). Отмечено, что изменения положения моды ν_{11} для одних и тех же включений в алмазах до вскрытия и после него не превышало 0.8 cm^{-1} .

Гранат

Мантийные гранаты перидотитового парагенезиса по составу обычно соответствуют пиропу-кноррингиту и окрашены в розовые и красные цвета. Согласно классификации (Schulze, 2003), включения гранатов в алмазах перидотитового парагенезиса имеют содержания $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 1 \text{ мас. \%}$, для некоторых перидотитовых гранатов значения Cr_2O_3 могут достигать 22 мас. % (например, Stachel, Harris, 2008). Содержание CaO варьирует в широких пре-

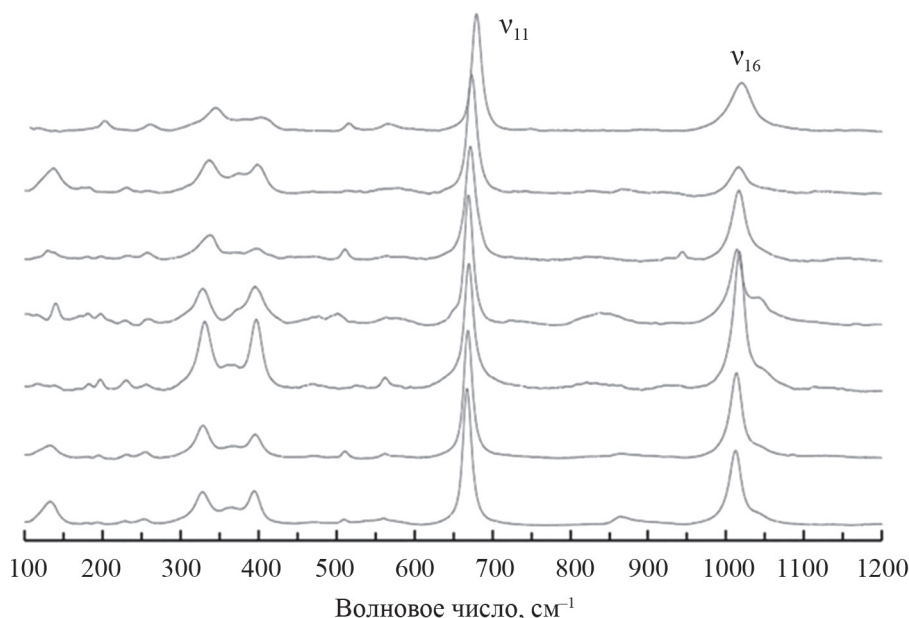


Рис. 4. Рамановские спектры включений клинопироксена в алмазах.

ν_{11} и ν_{16} – валентные колебательные моды Si-O_{br} и Si-O_{nbr} соответственно.

Fig. 4. Raman spectra of clinopyroxene inclusions in diamonds.

ν_{11} and ν_{16} are Si-O_{br} and Si-O_{nbr} valence vibrational modes, respectively.

делах (Sobolev et al., 2000; Grutter et al., 2004). По классификации (Grutter et al., 2004) обогащенные хромом включения гранатов с низким содержанием CaO (при отсутствии ассоциации с клинопироксеном) относятся к сильно деплетированному парагенезису G10 (дуниты и гарцбургиты). Высокие содержания Ca ($\text{CaO} > 3\text{--}4$ мас. %) характерны для гранатов лерцолитового (G9) и пироксениновых (G12) парагенезисов (Соболев и др., 1973; Sobolev et al., 2000; Grutter et al., 2004; Shirey et al., 2013). В теоретическом спектре граната, предсказанного на основе факторного анализа групп, из 84 колебательных мод только 25 активны в рамановском спектре ($3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$) (Moore et al., 1971; Chaplin et al., 1998). Наиболее полный набор рамановских колебательных мод для граната обобщен в работе (Chaplin et al., 1998). В рамановских спектрах граната колебательные моды с частотами меньше 300 см^{-1} связаны с трансляционными движениями Me–O и обычно имеют низкие относительные интенсивности. Моды с частотами $300\text{--}460\text{ см}^{-1}$ отражают внутренние вращательные колебания в SiO_4 -тетраэдре ($R[\text{SiO}_4]$). В диапазонах $460\text{--}640\text{ см}^{-1}$ и выше 640 см^{-1} расположены моды, связанные с деформационными (v_2) и валентными (v_1 , v_3) колебаниями связи Si–O соответственно. Как правило, в рамановском спектре граната наблюдаются несколько интенсивных мод A_{1g} с частотами, близкими к 350 ($R[\text{SiO}_4]$), 550 (v_2) и 900 (v_1) см^{-1} (Kolesov, Geiger, 1997, 1998; Chaplin et al., 1998). Считается, что основным фактором смещения рамановских мод в спектре граната является изменение химического состава (Kolesov, Geiger, 1997, 1998). Однако в работе (Mingsheng et al., 1994) было отмечено, что влияние двухвалентного катиона (в позиции Me1O_{12}) на характеристики рамановского спектра граната более сильное по сравнению с воздействием трехвалентного катиона (в позиции Me2O_6). Это связано с тем, что кремнекислородные тетраэдры связаны двумя ребрами с додекаэдрическими позициями (Me1O_{12}), а с октаэдрическими позициями (Me1O_{12}) они имеют только общие вершины.

Исследованные включения в алмазах попадают в области составов гранатов гарцбургитовых, лерцолитовых и верлитовых разновидностей (рис. 5). Для них характерны повышенные содержания Cr_2O_3 ($3.91\text{--}17.1$ мас. %) и MgO ($16.1\text{--}23.9$ мас. %), а также широкие вариации содержаний CaO ($0.92\text{--}9.75$ мас. %) и FeO ($5.92\text{--}8.44$ мас. %). Содержание MnO варьируют в пределах $0.24\text{--}0.46$ мас. %; TiO_2 и Na_2O не превышает 0.63 и 0.18 мас. % соответственно.

В рамановских спектрах включений гранатов в алмазах наиболее сильные интенсивные моды проявлены в частотных диапазонах вращательных $R[\text{SiO}_4]$ ($\approx 360\text{ см}^{-1}$), деформационных колебательных v_2 ($\approx 550\text{ см}^{-1}$) и валентных колебательных

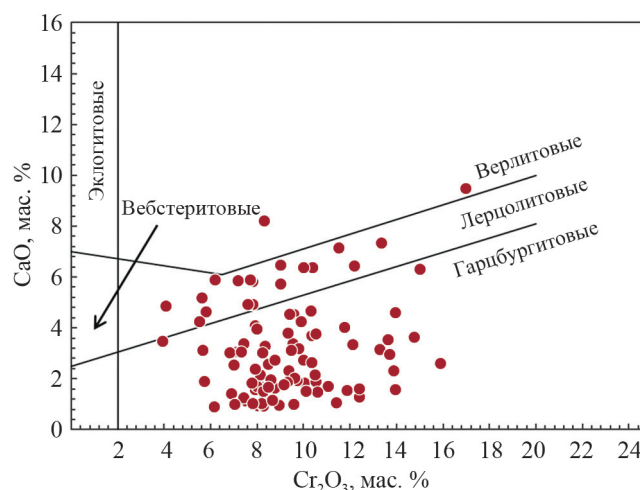


Рис. 5. Особенности состава исследованных включений граната перидотитового парагенезиса в алмазах, приведенные в координатах Cr_2O_3 –CaO, мас. %.

Поля составов для гарцбургитовых, лерцолитовых, верлитовых, вебстеритовых, эклогитовых гранатов приведены на основе данных работы (Соболев, 1974).

Fig. 5. Features of the composition of the studied inclusions of garnets of peridotite parageneses in diamonds, given in the coordinates Cr_2O_3 –CaO, wt %.

Fields of compositions for harzburgite, lherzolite, wehlrite, websterite, eclogitic garnets are given on the basis of data from (Sobolev, 1974).

v_1 ($\approx 910\text{ см}^{-1}$) вибраций в SiO_4 -тетраэдре (рис. 6). Также для спектров высокохромистых перидотитовых гранатов характерна относительно высокая интенсивность моды валентных колебаний v_3 ($\approx 860\text{ см}^{-1}$). Мода валентных колебаний v_1 обычно показывает самую высокую относительную 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 проявление пика $\approx 930\text{ см}^{-1}$ (Bersani et al., 2009). Характерный рамановский спектр с раздвоением моды v_1 наблюдался для высокохромистого ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 17.1$ мас. %) включения пироба с проявлением цветового реверса в окрасе (эффект смены цвета обусловлен наличием ионов хрома Cr^{3+}) (см. рис. 1в, рис. 7). В рамановских спектрах включений отмечались смещения в диапазонах $361.2\text{--}365.2\text{ см}^{-1}$ для $R[\text{SiO}_4]$, $546.7\text{--}559.6\text{ см}^{-1}$ для v_2 , $910.9\text{--}928.8\text{ см}^{-1}$ для v_1 и $854.9\text{--}870.2\text{ см}^{-1}$ для v_3 . Сравнение положений основных мод в спектрах исследованных гранатов до вскрытия и после него показало, что эффект остаточного давления имеет слабое влияние на смещения пиков в спектре граната: смещения либо не наблюдаются совсем, либо не превышают 1 см^{-1} .

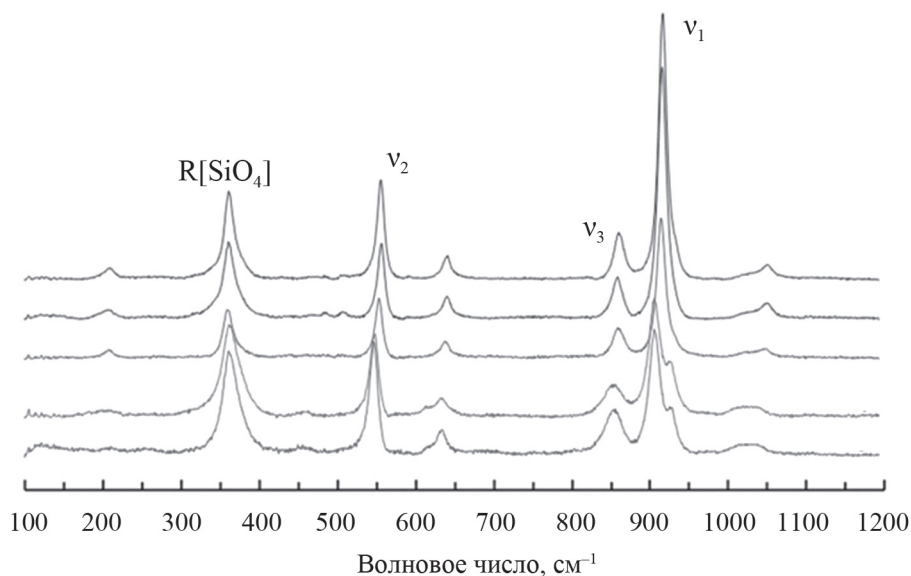


Рис. 6. Рамановские спектры включений граната перидотитового парагенезиса в алмазах.

Здесь и на рис. 7: R[SiO₄] – мода вращательных колебаний SiO₄-тетраэдра, v₂ – мода деформационных колебаний связи Si–O, v₁ и v₃ – моды валентных колебаний связи Si–O.

Fig. 6. Raman spectra of garnet inclusions of peridotite paragenesis in diamonds.

Here and in Fig. 7: R[SiO₄] – mode of rotational vibrations of the SiO₄ tetrahedron, v₂ – mode of bending vibrations of the Si–O bond, v₁ and v₃ – modes of stretching vibrations of the Si–O bond.

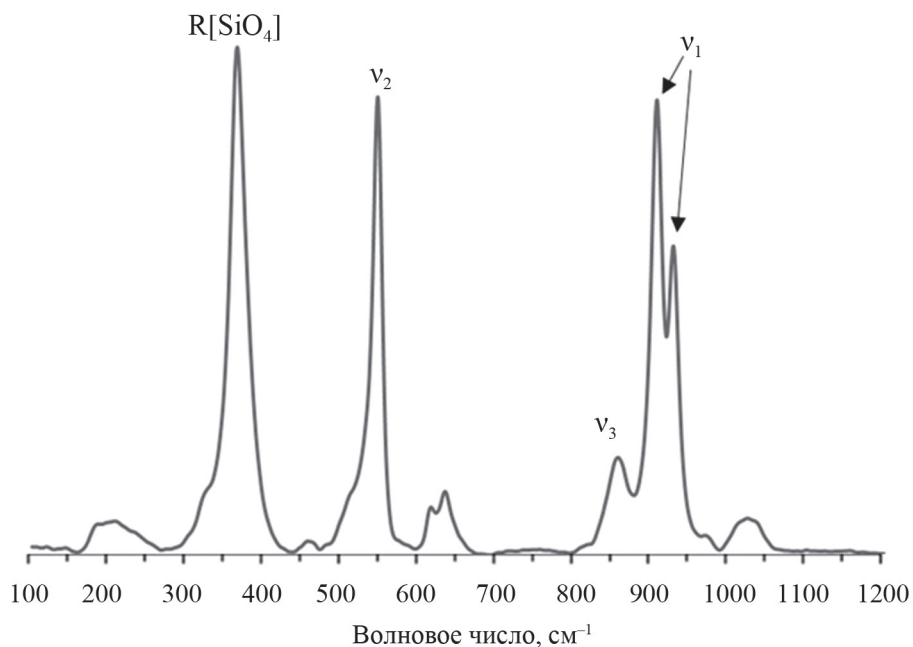


Рис. 7. Характерное раздвоение моды v₁ в рамановском спектре включения высокохромистого пирропа (Cr₂O₃ = 17.1 мас. %) (см. рис. 1В).

Fig. 7. Characteristic splitting of the v₁ mode in the Raman spectrum of an inclusion of high-chromium pyrope (Cr₂O₃ = 17.1 wt %) (see Fig. 1B).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследованных включений оливинов и ортопироксенов в природных алмазах перидотитового парагенезиса не наблюдались широкие вариации химического состава и смещения рамановских мод. Все выявленные корреляции характеризуются большими дисперсиями, что, вероятно, связано с влиянием остаточных напряжений во включениях в алмазе или воздействием изменения интенсивностей мод от изменения ориентации включений.

Для оливинов были выявлены значимые положительные корреляции между смещениями мод валентных колебаний связи Si–O и 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 пред-

ставлены данные по оливинам с широкими вариациями состава (Mg# 0–100%), и показали хорошую сходимость: все исследованные оливины попали в область высокомагнезиальных, однако для некоторых сильно высокомагнезиальных включений было отмечено занижение в значениях магнезиальности, что, скорее всего, обусловлено фактором влияния остаточного давления (рис. 8). В работе (Kuebler et al., 2006) зависимости смещения для наблюдаемых мод от изменения значений магнезиальности описываются нелинейной функцией, что также влияет на расхождение полученных результатов.

Для ортопироксенов были отмечены несколько значимых корреляций между смещением интенсивных мод валентных колебаний связи Si–O и изменением химического состава (рис. 9). Для дублета мод валентных колебаний $\nu_{11}-\nu_{12}$ наблюдалась положительная корреляция со значениями Mg# ($r = 0.59$ и $r = 0.55$ соответственно). Положения валентной колебательной моды ν_{17} также положи-

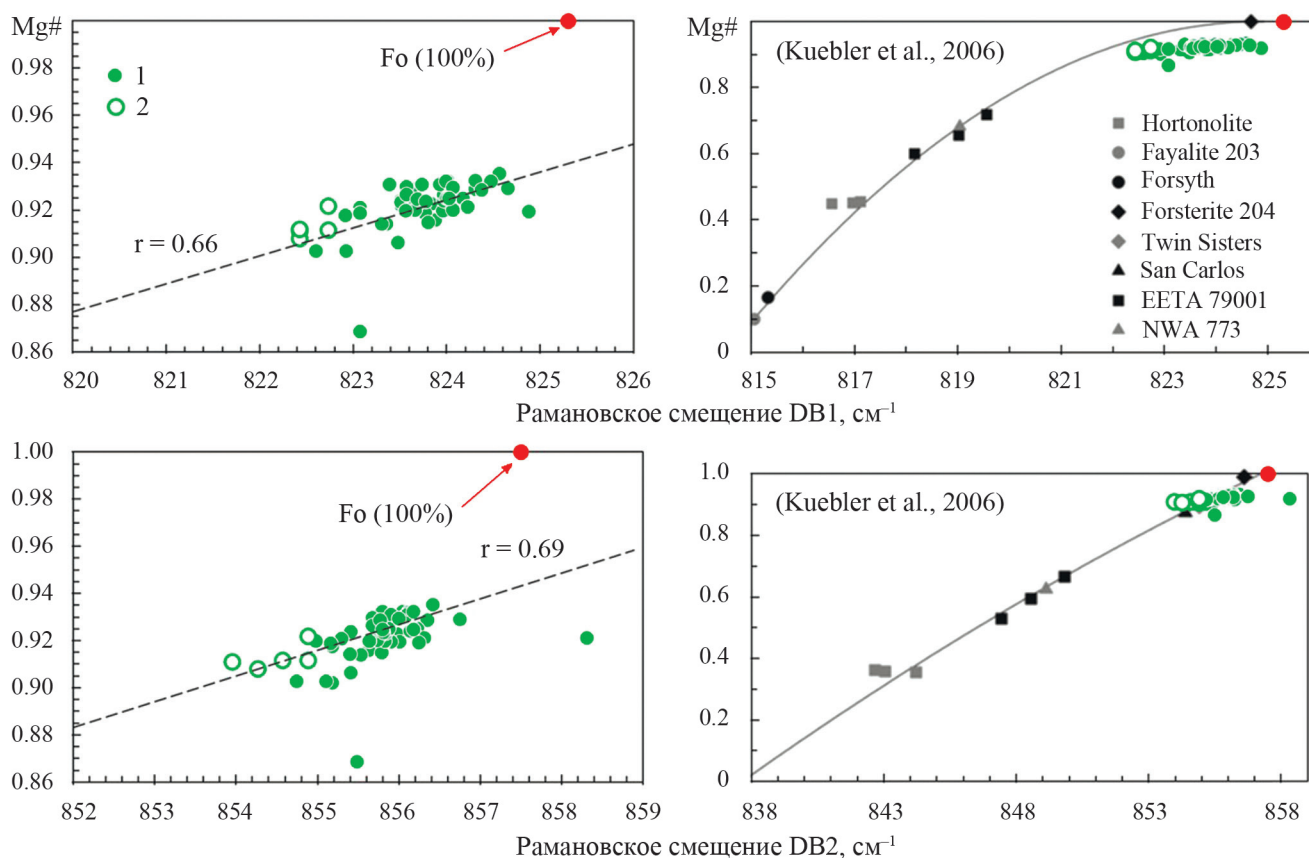


Рис. 8. Основные зависимости смещений положений пиков DB1 и DB2 в рамановских спектрах исследованных оливинов от значений магнезиальности Mg#; сопоставление результатов с работой (Kuebler et al., 2006).

1 – включения оливинов в алмазах, 2 – оливины из ксенолитов перидотитов, Fo (100%) – синтетический форстерит.

Fig. 8. The main dependences of the shifts of the positions of the DB1 and DB2 peaks in the Raman spectra of the studied olivines on the Mg# values; matching results to work (Kuebler et al., 2006).

1 – inclusions of olivines in diamonds, 2 – olivines from peridotite xenoliths, Fo (100%) – synthetic forsterite.

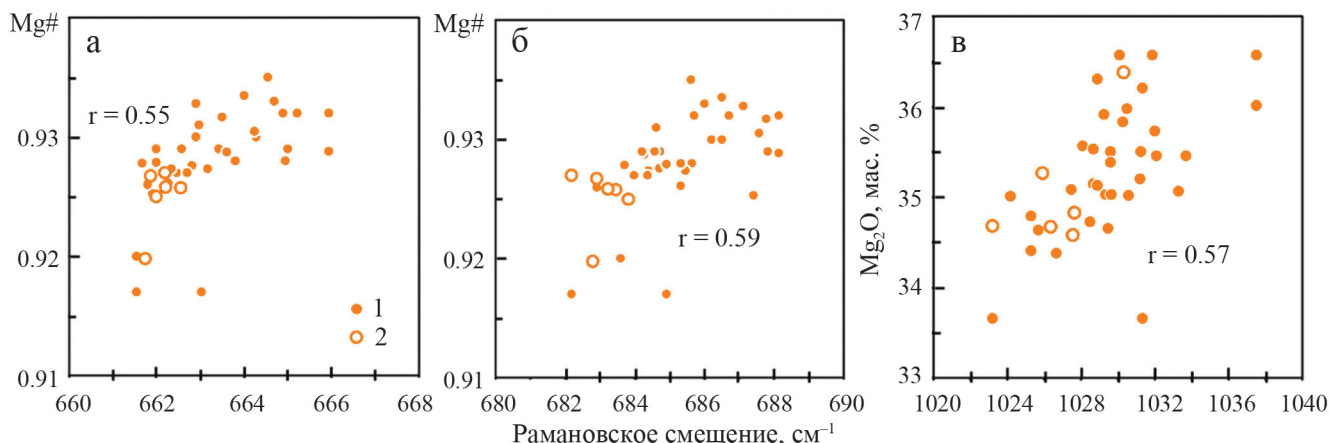


Рис. 9. Основные зависимости смещения положений валентных колебательных мод в рамановских спектрах ортопироксенов.

а, б – положительные зависимости смещения мод $\nu_{11}-\nu_{12}$ от значений магнезиальности Mg# соответственно; в – положительная зависимость смещения моды ν_{17} от содержаний MgO, мас. %.

Fig. 9. The main dependences of the displacement of the positions of valence vibrational modes in the Raman spectra of orthopyroxenes.

а, б – positive dependences of the mode shift $\nu_{11}-\nu_{12}$ on the Mg# values, respectively; в – positive dependence of the ν_{17} mode shift on the MgO content, wt %.

тельно 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). Однако наблюдаемые изменения положений мод для включений ортопироксенов в алмазах до вскрытия и после него (3.1 см^{-1} (ν_{11}), 3.3 (ν_{12}), 7.2 см^{-1} (ν_{17})), подтверждающие наличие сильного влияния фактора остаточного давления на смещения этих пиков, могут быть причиной больших дисперсий для выявленных корреляций.

На основе наблюдаемых широких вариации содержаний основных химических компонентов клинопироксенов и гранатов перидотитового парагенезиса в совокупности с сильными смещениями основных рамановских мод в их спектрах можно построить методику количественной оценки химического состава на базе данных по рамановской спектроскопии.

Изоструктурные замещения катионов в ряду клинопироксенов приводят к изменениям длины связей и углов между связями в кремнекислородном тетраэдре SiO_4 , что непосредственно влияет на изменение энергии связи Si–O и рамановские смещения. 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 ра-

мановских спектрах клинопироксена и химическим составам (данным рентгеноспектрального микроанализа) позволили выявить ряд линейных зависимостей. Ранее нами было выявлено, что клинопироксены перидотитового и эклогитового парагенезисов показывают одинаковые линейные зависимости смещений моды Si–O_{br} (ν_{11}) для ряда главных компонентов Na_2O ($r = 0.95$) и Al_2O_3 ($r = 0.97$), CaO ($r = -0.88$) и MgO ($r = -0.92$) (Kalugina, Zedgenizov, 2021). Наблюдаемые линейные зависимости делают возможным создание методики количественной оценки содержаний основных компонентов (CaO , MgO , Na_2O , Al_2O_3) для мантийных клинопироксенов с использованием только метода рамановской спектроскопии. Выявленные корреляции могут быть описаны регрессионными линиями Деминга как функции химического состава от положения моды валентных колебаний Si–O_{br} (ν_{11}). Выявленные корреляции и рассчитанные для них линии регрессии представлены на рис. 10.

Данные по содержаниям главных компонентов, рассчитанные с помощью уравнений регрессий, имеют хорошую сходимость с данными рентгеноспектрального микроанализа. Расхождения между величинами, полученными на основе рамановской спектроскопии, и данными микрозондового анализа имеют модовые значения: 1.1 мас. % для CaO (<5 мас. %), 0.6 – для MgO (<4.2), 0.4 – для Na_2O (<2.5), 0.5 мас. % (<2.5 мас. %). Таким образом, рассчитанные в настоящей работе регрессионные линии могут быть использованы для надежной оценки химического состава клинопироксенов мантийных пара-

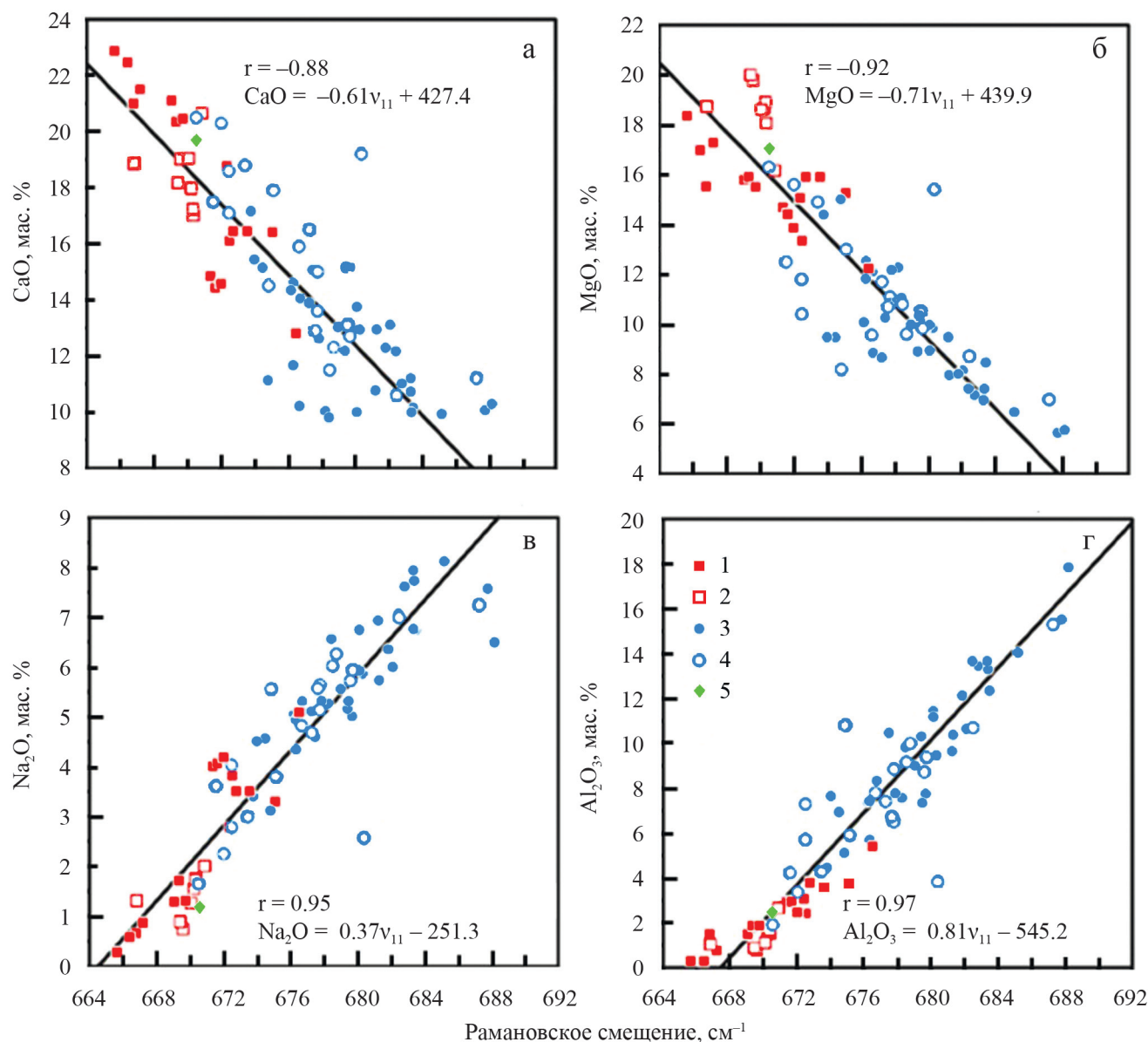


Рис. 10. Зависимость между смещением положений рамановской моды Si-O_{br}(v₁₁) для клинопироксенов и содержаниями в них основных компонентов CaO (а), MgO (б), Na₂O (в) и Al₂O₃ (г).

1 – включения клинопироксенов перидотитового парагенезиса в алмазах, 2 – клинопироксены из ксенолитов перидотитов, 3 – клинопироксены эклогитового парагенезиса в алмазах, 4 – клинопироксены из ксенолитов эклогитов, 5 – единичное включение клинопироксена переходного состава (Stachel, Harris, 2008).

Fig. 10. Dependence between the shift of the positions of the Raman mode Si-O_{br}(v₁₁) for clinopyroxenes and the contents of the main components CaO (a), MgO (б), Na₂O (в) and Al₂O₃ (г) in them.

1 – inclusions of clinopyroxenes of peridotite paragenesis in diamonds, 2 – clinopyroxenes from peridotite xenoliths, 3 – clinopyroxenes of eclogitic paragenesis in diamonds, 4 – clinopyroxenes from eclogite xenoliths, 5 – single inclusion of transitional clinopyroxene (Stachel, Harris, 2008).

генезисов на базе данных рамановской спектроскопии.

Для гранатов изменение смещения основных рамановских мод главным образом связано с изменением химического состава, а именно с изменением энергии растяжений и кручений связи Si-O (Kole-

sov, Geiger, 1997, 1998). Для исследованных включений гранатов выявлены несколько наиболее значимых корреляций между смещениями мод валентных (v₁, v₃) и деформационных (v₂) колебаний и химическим составом. Для валентных колебательных мод (v₁, v₃) наблюдались сильные смещения от со-

держаний Ca и Mg. Рамановская мода валентных колебаний (ν_1) имеет отрицательную корреляцию с содержанием Ca ($r = -0.85$) и положительную – с Mg ($r = 0.83$) (рис. 11). В рамановских спектрах перидотитовых гранатов смещения валентной колебательной моды (ν_3) также коррелируют с содержаниями Ca ($r = -0.92$) и Mg ($r = 0.87$) (рис. 12). Деформационная колебательная мода (ν_2) показывает отчетливые линейные зависимости от содержаний Al ($r = 0.89$) и Cr ($r = -0.87$) (рис. 13).

На базе 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 . Предполагается, что влияние Fe^{2+} в позиции двухвалентного катиона на смещение валентных колебательных мод (ν_1 , ν_3) нивелируется в силу промежуточных значений эффективного ионного радиуса между крупными ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} (Kolesov, Geiger, 1997).

Выявленные корреляции между смещением положений основных рамановских мод и содержаниями главных химических компонентов и построенные для них уравнения регрессии могут быть использованы для количественной оценки химического состава включений гранатов в алмазах. Для количественного определения содержаний Ca и Mg во включениях гранатов перидотитового парагенезиса можно применять уравнения регрессии (см. рис. 11 или 12). Для расчета необходимо сделать допущение, что сумма катионов Mg, Ca и Fe в позиции MeO_8 равна трем формульным единицам (полагая, что содержания Fe^{3+} в гранатах мантийных парагенезисов крайне малы, а Fe^{2+} занимает позицию MeO_8). Таким образом, можно составить две системы уравнений:

$$\begin{cases} \text{Ca} = -0.1066 \nu_1 + 98.300 \\ \text{Mg} = 0.0440 \nu_1 - 38.066, \\ \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe} = 3 \end{cases} \quad (1)$$

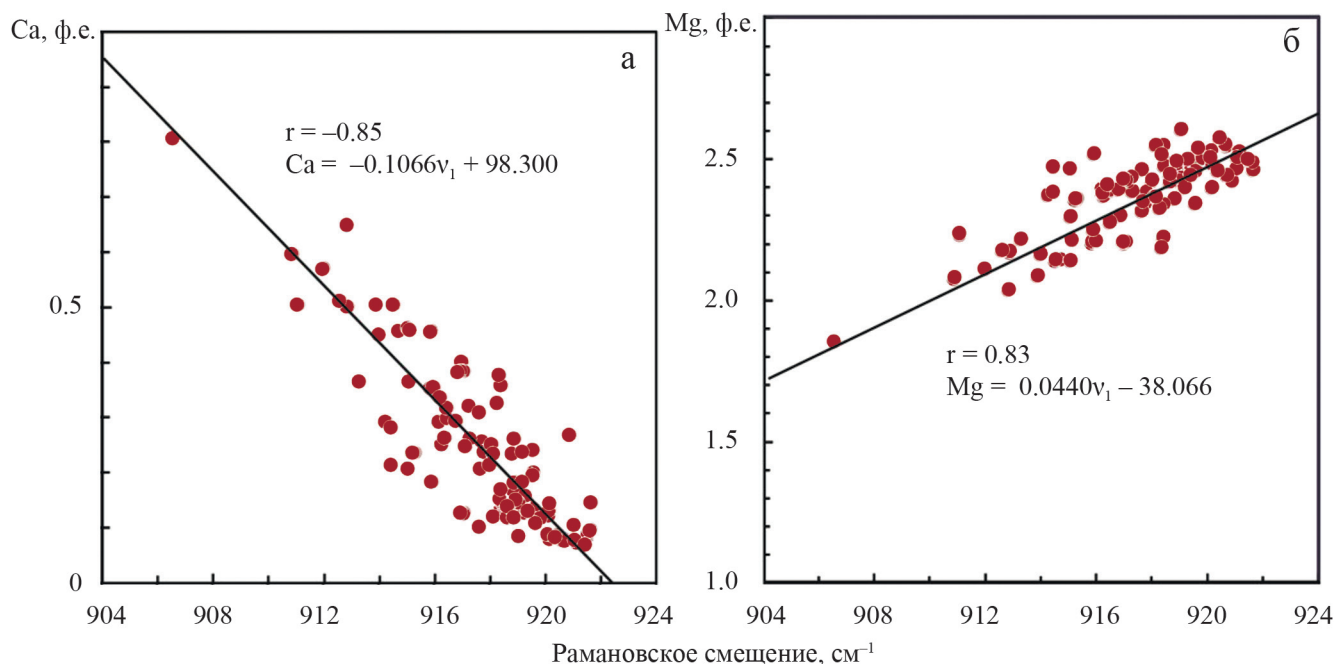


Рис. 11. Зависимости смещения положения рамановской валентной колебательной моды (ν_1) от содержаний двухвалентных катионов в гранатах перидотитового парагенезиса.

Здесь и на рис. 12: а – отрицательная корреляция от содержания Ca (ф.е. – формульные единицы); б – положительная корреляция от содержания Mg (ф.е.).

Fig. 11. Dependences of the position shift of the Raman valence vibrational mode (ν_1) on the contents of divalent cations in garnets of peridotite paragenesis.

Here and in Fig. 12: а – negative correlation on the Ca content (f.u. – formula units); б – positive correlation with the content of Mg (f.u.).

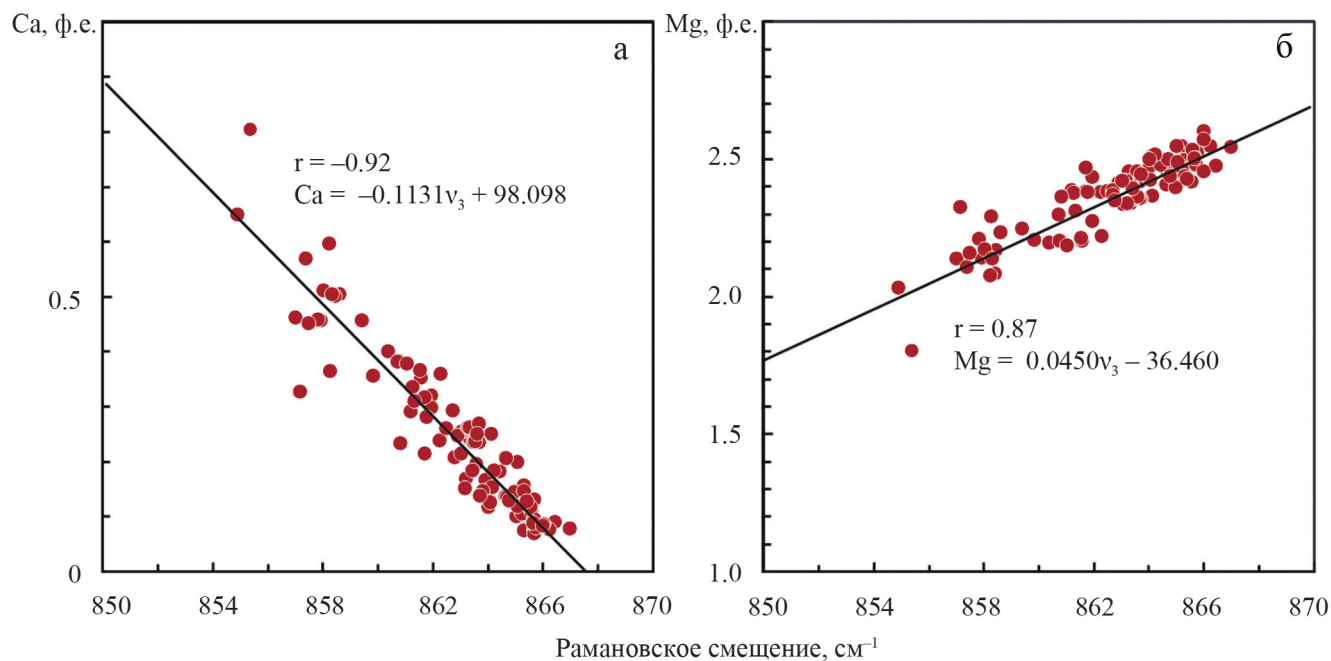


Рис. 12. Зависимости смещения положения валентной колебательной моды (v_3) от содержания двухвалентных катионов в гранатах перидотитового парагенезиса.

Fig. 12. Dependences of the displacement of the position of the valence vibrational mode (v_3) on the content of divalent cations in garnets of peridotite paragenesis.

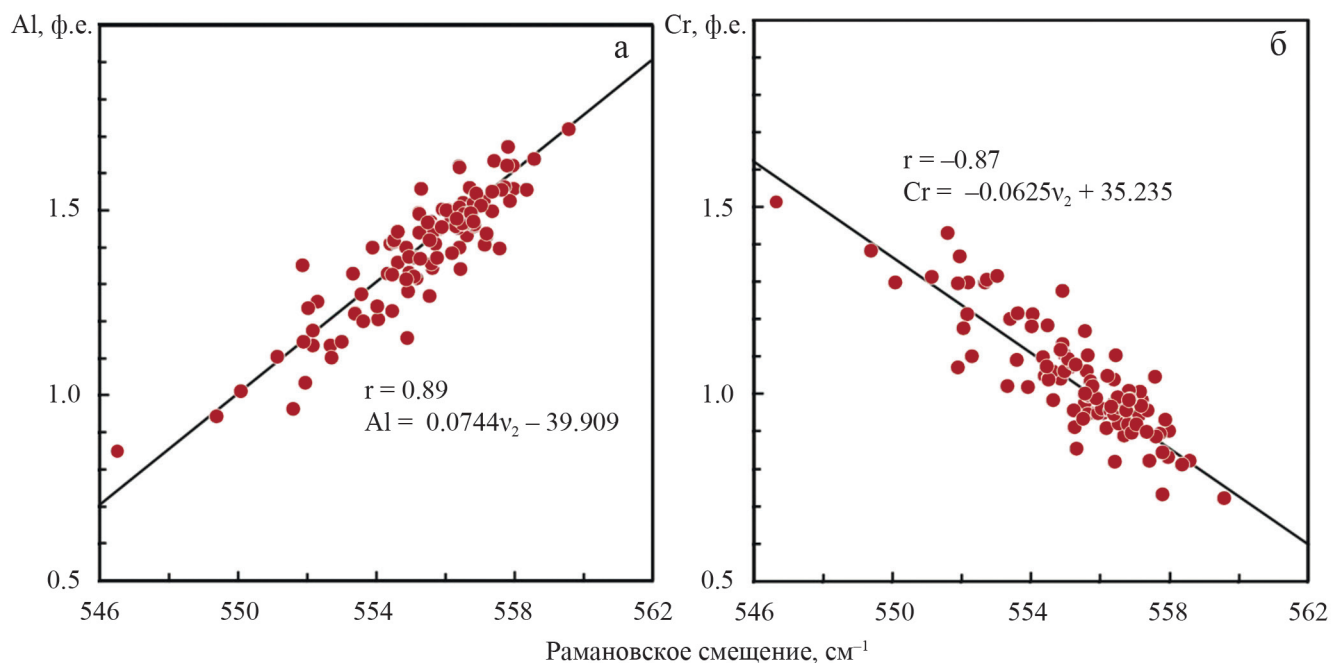


Рис. 13. Зависимости смещения положения деформационной колебательной рамановской моды (v_2) от содержания различных катионов в октаэдрической позиции в гранатах перидотитового парагенезиса.

а – положительная корреляция от содержания Al (ф.е.); б – отрицательная корреляция от содержания Cr (ф.е.).

Fig. 13. Dependences of the displacement of the position of the deformation vibrational Raman mode (v_2) on the content of various cations in the octahedral position in garnets of peridotite paragenesis.

а – positive correlation with Al content (f.u.); б – negative correlation with Cr content (f.u.).

$$\begin{cases} \text{Ca} = -0.1131v_3 + 98.098 \\ \text{Mg} = 0.0450v_3 - 36.420, \\ \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe} = 3 \end{cases} \quad (2)$$

где v_1 и v_3 – частоты валентных колебательных мод v_1 и v_3 , см^{-1} ; Ca – содержание Ca, ф.е.; Mg – содержание Mg, ф.е.; Fe – содержания Fe^{2+} , ф.е.

Данные по химическому составу, оцененные на основе систем уравнений (1)–(2), показывают хорошую сходимость с результатами рентгеноспектрального микроанализа для исследованных гранатов. По результатам решения системы уравнений (1) суммарные расхождения не превышали 12% компонента, в большинстве случаев эти расхождения составляли ≈ 3 –4% компонента. Ошибка оценки доли пироп-кноррингита составляла ≈ 1 –2% компонента ($< 10\%$), для альмандина наблюдались расхождения в $\approx 1\%$ компонента ($< 4\%$), дляgrossуляра $\approx 2\%$ компонента ($< 8\%$). В результате решения системы уравнений (2) отмечались суммарные расхождения с данными рентгеноспектрального анализа $\approx 2\%$ компонента ($< 8\%$). Ошибка в оценке доли пироп-кноррингита составляет $\approx 1\%$ компонента ($< 7\%$ компонента), для альмандина наблюдались ошибки $\approx 1\%$ компонента ($< 5\%$), дляgrossуляра $\approx 1\%$ компонента ($< 8\%$). Для оценки содержаний Al и Cr можно использовать линии регрессии (см. рис. 13). Полученные оценки имеют погрешности в ≈ 0.05 ф.е. (< 0.3) для Cr и ≈ 0.06 ф.е. (< 0.3) для Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод рамановской спектроскопии отлично подходит для изучения минеральных включений в природных алмазах, так как он является неинвазивным и неразрушающим для исследуемого материала. Полученные в нашем исследовании данные по химическому составу и спектроскопическим свойствам для обширной выборки включений минералов перидотитового парагенезиса в алмазах и из ксенолитов в кимберлитах предлагается использовать для оценки химического состава минералов мантийных парагенезисов с применения метода рамановской спектроскопии. Было выявлено, что изменение положений валентных колебательных мод DB1 и DB2 в рамановских спектрах включений оливина в алмазах отражает влияние изоморфизма форстерит–фаялит. Показано, что изменение положений колебательных мод v_{11} и v_{12} в рамановских спектрах включений ортопироксена в природных алмазах отражает воздействие изоморфизма энстатит–ферросилит, а изменение положений валентных колебательных мод Si–O_{br} (v_{11}) в рамановских спектрах включений клинопироксена – влияние изоморфизма диопсид–жадеит. Смещения рамановских мод валентных колебаний связи Si–O (v_1 , v_3) в спектрах включений граната отра-

жают изоструктурные замещения Ca–Mg. В рамановских спектрах гранатов перидотитового парагенезиса смещения деформационной колебательной моды (v_2) связаны с изоструктурными замещениями Al–Cr. Для выявленных корреляций между химическим составом и положением основных рамановских мод для включений клинопироксена и граната перидотитового парагенезиса в алмазах были построены регрессионные линии, которые можно использовать для количественного определения содержаний главных химических компонентов *in situ*. Таким образом, полученные новые результаты могут применяться для уверенного разделения включений клинопироксенов и гранатов разных мантийных парагенезисов в алмазах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гудимова А.И., Агашева Е.М., Агашев Е.В., Похиленко П.И. (2022) Состав, строение и термальный режим литосферной мантии в районе высокоалмазоносной кимберлитовой трубки им. В. Гриба (архангельская алмазоносная провинция): данные по химическому составу ксенокристов граната и хромдиопсида. Докл. РАН, **505**(1), 38–45. <https://doi.org/10.31857/S2686739722070088>
- Зедгенизов З.А., Рагозин А.Л., Калинина В.В., Мальковец В.Г., Помазанский Б.С. (2015) Минеральные включения в алмазах из кимберлитовой трубки Нюрбинская (Якутия). Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: всерос. науч.-практ. конф. Якутск: ИГАБМ СО РАН, 173–176.
- Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. М.: Наука, 264 с.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Зедгенизов Д.А., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. (2000) Аномально высокое содержание примеси никеля во включениях оливина из микроалмазов кимберлитовой трубки Юбилейная (Якутия). Докл. АН, **375**(3), 393–396.
- Соболев Н.В., Харьков А.Д., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. (1973) Хромит-пироксен-гранатовые сростки из кимберлитовой трубки “Мир”. Геол. и геофиз., (12), 15–20.
- Bersani D., Ando S., Vignola P., Moltifiori G., Marino I.-G., Lottici P.P., Diella V. (2009) Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. *Spectrochim. Acta*, **73**(3), 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.033>
- Cameron M., Papike J.J. (1981) Structural and chemical variations in pyroxenes. *Amer. Miner.*, **66**(1–2), 1–50.
- Chaplin T., Price G.D., Ross N.L. (1998) Computer simulation of the infrared and Raman activity of pyrope garnet, and assignment of calculated modes to specific atomic motions. *Amer. Miner.*, **83**(7–8), 841–847. <https://doi.org/10.2138/am-1998-7-816>
- Chopelas A. (1991) Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Amer. Miner.*, **76**(7–8), 1101–1109.
- Chopelas A. (1999) Estimates of mantle relevant Clapeyron slopes in the MgSiO_3 system from high-pressure spec-

- troscopic data. *Amer. Miner.*, **84**(3), 233-244. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0304>
- Compomenosi N., Mazzucchelli M.L., Mihailova B., Scambelluri M., Angel R.J., Nestola F., Reali A., Alvaro M. (2018) How geometry and anisotropy affect residual strain in host-inclusion systems: Coupling experimental and numerical approaches. *Amer. Miner.*, **103**(12), 2032-2035. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6700CCBY>
- Domeneghetti M.C., Molin G.M., Tazzoli V. (1985) Crystal-chemical implications of the Mg^{2+} - Fe^{2+} distribution in orthopyroxenes. *Amer. Miner.*, **70**(9-10), 987-995.
- Grutter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. (2004) An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos*, **77**(1-4), 841-857. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.012>
- Gubanov N., Zedgenizov D., Sharygin I., Ragozin A. (2019) Origin and evolution of high-Mg carbonatitic and low-Mg carbonatitic to silicic high-density fluids in coated diamonds from Udachnaya kimberlite pipe. *Minerals*, **9**(1), 734. <https://doi.org/10.3390/min9120734>
- Guyot F., Boyer H., Madon M., Velde B., Poirier J.P. (1986) Comparison of the Raman microprobe spectra of (Mg, Fe) $_2$ SiO $_4$ and Mg $_2$ GeO $_4$ with olivine and spinel structures. *Phys. Chem. Miner.*, **13**(2), 91-95. <https://doi.org/10.1007/BF00311898>
- Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.A. (2000) Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *Amer. Miner.*, **85**(3-4), 473-479. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0408>
- Ishibashi H., Arakawa M., Yamamoto J., Kagi H. (2012) Precise determination of Mg/Fe ratios applicable to terrestrial olivine samples using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectroscopy*, **43**(2), 331-337. <https://doi.org/10.1002/jrs.3024>
- Kalugina A.D., Zedgenizov D.A. (2021) Micro-Raman Spectroscopy Assessment of Chemical Compounds of Mantle Clinopyroxenes. *Minerals*, **10**(12), 1084. <https://doi.org/10.3390/min10121084>
- Kolesov B.A., Geiger C.A. (1998) Raman spectra of silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **25**(2), 142-151. <https://doi.org/10.1007/s002690050097>
- Kolesov B.A., Geiger C.A. (1997) Raman scattering in silicate garnets: an investigation of their resonance intensities. *J. Raman Spectroscopy*, **28**(9), 659-662. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199709\)28:9<659::AID-JRS156>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199709)28:9<659::AID-JRS156>3.0.CO;2-7)
- Kuebler K.E., Jolliff B.L., Wang A., Haskin L.A. (2006) Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(24), 6201-6222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.035>
- McKeown D.A., Bell M.I., Caracas R. (2010) Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite (Mg $_2$ SiO $_4$). *Amer. Miner.*, **95**(7), 980-986. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3423>
- McMillan P. (1984) Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *Amer. Miner.*, **69**(7-8), 622-644.
- McMillan P.F., Hofmeister A.M. (1988) Infrared and Raman spectroscopy. *Rev. Mineral. Geochem.*, **18**, 99-159. <https://doi.org/10.1016/c2010-0-68479-3>
- Mernagh T.P., Hoatson D.M. (1997) Raman spectroscopic study of pyroxene structures from the Munni Munni layered intrusion, Western Australia. *J. Raman Spectroscopy*, **28**(9), 647-658. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199709\)28:9<647::AID-JRS155>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199709)28:9<647::AID-JRS155>3.0.CO;2-H)
- Mingsheng P., Dien M.L., Chao E.C.T. (1994) Raman spectroscopy of garnet-group minerals. *Chinese J. Geochem.*, **13**(2), 176-183. <https://doi.org/10.1007/BF02838517>
- Moore R.K., White W.B., Long T.V. (1971) Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. *Amer. Miner.*, **56**(1-2), 54-71.
- Prencipe M., Maschio L., Kirtman B., Salustro S., Erba A., Dovesi R. (2014) Raman spectrum of NaAlSi $_2$ O $_6$ jadeite. A quantum mechanical simulation. *J. Raman Spectroscopy*, **45**(8), 703-709. <https://doi.org/10.1002/jrs.4519>
- Rutstein M.S., White W.B. (1971) Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. *Amer. Miner.*, **56**(5-6), 877-887.
- Schulze D.J. (2003) A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*, **71**(2-4), 195-213. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(03\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(03)00113-0)
- Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin L.A., Kalinina V.V. (2015) Diamondiferous subcontinental lithospheric mantle of the northeastern Siberian Craton: Evidence from mineral inclusions in alluvial diamonds. *Gondwana Res.*, **28**(1), 106-120. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.03.018>
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Walter M.J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev. Mineral. Geochem.*, **75**(1), 355-421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>
- Smith D.C. (2015) The RAMANITA1© method for non-destructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts. *Spectrochim. Acta*, **61**(10), 2299-2314. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.029>
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. (2000) Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer. *Proc. National Academy of Sciences of the USA*, **97**(22), 11875-11879. <https://doi.org/10.1073/pnas.220408697>
- Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds-constraints from mineral inclusions. *Ore Geol. Rev.*, **34**(1-2), 5-32. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.05.002>
- Wang A., Jolliff B.L., Haskin L.A., Kuebler K.E., Viskupic K.M. (2001) Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *Amer. Miner.*, **86**(7-8), 760-806. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0703>
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Logvinova A.M., Yurimoto H., Sakamoto N., Kuroda M. (2017) Trace element chemistry of peridotitic garnets in Siberian diamonds. *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits: Proc. XXXIV Int. Conf.* (Ed. by V.A. Zaitsev, V.N. Ermolaeva). Moscow, GEOKHI RAS, 319-321.

REFERENCES

- Bersani D., Ando S., Vignola P., Moltifiori G., Marino I.-G., Lottici P.P., Diella V. (2009) Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. *Spectrochim. Acta*, **73**(3), 484-491. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.033>

- Cameron M., Papike J.J. (1981) Structural and chemical variations in pyroxenes. *Amer. Miner.*, **66**(1-2), 1-50.
- Chaplin T., Price G.D., Ross N.L. (1998) Computer simulation of the infrared and Raman activity of pyrope garnet, and assignment of calculated modes to specific atomic motions. *Amer. Miner.*, **83**(7-8), 841-847. <https://doi.org/10.2138/am-1998-7-816>
- Chopelas A. (1991) Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Amer. Miner.*, **76**(7-8), 1101-1109.
- Chopelas A. (1999) Estimates of mantle relevant Clapeyron slopes in the MgSiO_3 system from high-pressure spectroscopic data. *Amer. Miner.*, **84**(3), 233-244. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0304>
- Compomenosi N., Mazzucchelli M.L., Mihailova B., Scambelluri M., Angel R.J., Nestola F., Reali A., Alvaro M. (2018) How geometry and anisotropy affect residual strain in host-inclusion systems: Coupling experimental and numerical approaches. *Amer. Miner.*, **103**(12), 2032-2035. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6700CCBY>
- Domeneghetti M.C., Molin G.M., Tazzoli V. (1985) Crystal-chemical implications of the Mg^{2+} - Fe^{2+} distribution in orthopyroxenes. *Amer. Miner.*, **70**(9-10), 987-995.
- Grutter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. (2004) An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos*, **77**(1-4), 841-857. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.012>
- Gubanov N., Zedgenizov D., Sharygin I., Ragozin A. (2019) Origin and evolution of high-Mg carbonatitic and low-Mg carbonatitic to silicic high-density fluids in coated diamonds from Udachnaya kimberlite pipe. *Minerals*, **9**(1), 734. <https://doi.org/10.3390/min9120734>
- Gudimova A.I., Agasheva E.V., Agashev A.M., Pokhilenko N.V. (2022) Composition, Structure, and Thermal Regime of the Lithospheric Mantle in the Area of the Highly Diamondiferous V. Grib Kimberlite Pipe, Arkhangelsk Diamondiferous Province: Data on the Chemical Composition of Garnet and Chrome-Diopside Xenocrysts. *Dokl. Earth Sci.*, **505**(1), 439-445 (translated from *Dokl. RAN*, **505**(1), 38-45). <https://doi.org/10.1134/s1028334x2207008x>
- Guyot F., Boyer H., Madon M., Velde B., Poirier J.P. (1986) Comparison of the Raman microprobe spectra of $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ and Mg_2GeO_4 with olivine and spinel structures. *Phys. Chem. Miner.*, **13**(2), 91-95. <https://doi.org/10.1007/BF00311898>
- Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.A. (2000) Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *Amer. Miner.*, **85**(3-4), 473-479. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0408>
- Ishibashi H., Arakawa M., Yamamoto J., Kagi H. (2012) Precise determination of Mg/Fe ratios applicable to terrestrial olivine samples using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectroscopy*, **43**(2), 331-337. <https://doi.org/10.1002/jrs.3024>
- Kalugina A.D., Zedgenizov D.A. (2021) Micro-Raman Spectroscopy Assessment of Chemical Compounds of Mantle Clinopyroxenes. *Minerals*, **10**(12), 1084. <https://doi.org/10.3390/min10121084>
- Kolesov B.A., Geiger C.A. (1998) Raman spectra of silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **25**(2), 142-151. <https://doi.org/10.1007/s002690050097>
- Kolesov B.A., Geiger C.A. (1997) Raman scattering in silicate garnets: an investigation of their resonance intensities. *J. Raman Spectroscopy*, **28**(9), 659-662. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199709\)28:9<659::AID-JRS156>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199709)28:9<659::AID-JRS156>3.0.CO;2-7)
- Kuebler K.E., Jolliff B.L., Wang A., Haskin L.A. (2006) Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(24), 6201-6222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.035>
- McKeown D.A., Bell M.I., Caracas R. (2010) Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite (Mg_2SiO_4). *Amer. Miner.*, **95**(7), 980-986. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3423>
- McMillan P. (1984) Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *Amer. Miner.*, **69**(7-8), 622-644.
- McMillan P.F., Hofmeister A.M. (1988) Infrared and Raman spectroscopy. *Rev. Mineral. Geochem.*, **18**, 99-159. <https://doi.org/10.1016/c2010-0-68479-3>
- Mernagh T.P., Hoatson D.M. (1997) Raman spectroscopic study of pyroxene structures from the Munni Munni layered intrusion, Western Australia. *J. Raman Spectroscopy*, **28**(9), 647-658. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199709\)28:9<647::AID-JRS155>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199709)28:9<647::AID-JRS155>3.0.CO;2-H)
- Mingsheng P., Dien M.L., Chao E.C.T. (1994) Raman spectroscopy of garnet-group minerals. *Chinese J. Geochem.*, **13**(2), 176-183. <https://doi.org/10.1007/BF02838517>
- Moore R.K., White W.B., Long T.V. (1971) Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. *Amer. Miner.*, **56**(1-2), 54-71.
- Prencipe M., Maschio L., Kirtman B., Salustro S., Erba A., Dovesi R. (2014) Raman spectrum of $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeite. A quantum mechanical simulation. *J. Raman Spectroscopy*, **45**(8), 703-709. <https://doi.org/10.1002/jrs.4519>
- Rutstein M.S., White W.B. (1971) Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. *Amer. Miner.*, **56**(5-6), 877-887.
- Schulze D.J. (2003) A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*, **71**(2-4), 195-213. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(03\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(03)00113-0)
- Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin L.A., Kalinina V.V. (2015) Diamondiferous subcontinental lithospheric mantle of the northeastern Siberian Craton: Evidence from mineral inclusions in alluvial diamonds. *Gondwana Res.*, **28**(1), 106-120. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.03.018>
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Walter M.J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev. Mineral. Geochem.*, **75**(1), 355-421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>
- Smith D.C. (2015) The RAMANITA1© method for non-destructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts. *Spectrochim. Acta*, **61**(10), 2299-2314. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.029>
- Sobolev N.V. (1974) Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the upper matle composition. Moscow, Nauka Publ., 264 p. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. (2000) Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer. *Proc. National Academy of Sciences of the USA*, **97**(22), 11875-11879. <https://doi.org/10.1073/pnas.220408697>
- Sobolev N.V., Kharkiv A.D., Lavrentiev Yu.G., Pospelov

- va L.N. (1973) Chromite-pyroxene-garnet intergrowths from the kimberlite pipe "Mir". *Geol. Geofiz.*, **12**, 15-20. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Efimova E.S., Lavrent'ev Y.G., Usova L.V. (2000) Anomalous high content of Ni admixture in olivine inclusions from microdiamonds, the Yubileinaya kimberlite pipe, Yakutia. *Dokl. AN*, **375**(3), 393-396. (In Russ.)
- Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds-constraints from mineral inclusions. *Ore Geol. Rev.*, **34**(1-2), 5-32. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.05.002>
- Wang A., Jolliff B.L., Haskin L.A., Kuebler K.E., Viskupic K.M. (2001) Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *Amer. Mineral.*, **86**(7-8), 760-806. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0703>
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kalinina V.V., Malkovets V.G., Pomazansky B.S. (2015) Mineral inclusions in diamonds from the Nyurbinskaya kimberlite pipe (Yakutia). *Geology and mineral resources of the North-East of Russia: Proc. All-Russian sci.-pract. conf.* Yakutsk, IGABM SO RAN, 173-176. (In Russ.)
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Logvinova A.M., Yurimoto H., Sakamoto N., Kuroda M. (2017) Trace element chemistry of peridotitic garnets in Siberian diamonds. *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits: Proc. XXXIV Int. Conf.* (Ed. by V.A. Zaitsev, V.N. Ermolaeva). Moscow, GEOKHI RAS, 319-321.