

# Природа окраски голубого диопсида из скарнов Йоко-Довыренского массива\*

А. И. Бахтин<sup>1</sup>, А. Г. Николаев<sup>1</sup>, Е. В. Кислов<sup>2</sup>,  
Л. Д. Ягудина<sup>1</sup>, Н. М. Хасанова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Российская Федерация, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

<sup>2</sup> Геологический институт им. Н. Л. Добрецова СО РАН,  
Российская Федерация, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

**Для цитирования:** Бахтин, А. И., Николаев, А. Г., Кислов, Е. В., Ягудина, Л. Д., Хасанова, Н. М. (2025). Природа окраски голубого диопсида из скарнов Йоко-Довыренского массива. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 70 (2), 423–447.  
<https://doi.org/10.21638/spbu07.2025.210>

Приведен обзор находок голубого диопсида — оригинального ювелирно-поделочно-го и коллекционного камня. Он обнаружен в 1960 г. в ксенолитах Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива (Северное Прибайкалье), затем в Кузнецком Алатау, Западном Прибайкалье, Восточном Саяне, Горной Шории, на Алдане и в итальянских Альпах. Голубой диопсид встречается в скарнах по доломитам в экзоконтактах и ксенолитах интрузивов ультрабазит-базитового, сиенитового, диоритового, щелочного состава. Изучен состав и свойства голубого диопсида Йоко-Довыренского массива. Доминирующая широкая интенсивная полоса поглощения — 625 нм, она формирует вместе с относительно слабым поглощением в фиолетовой области окно пропускания с минимумом при 480 нм, то есть в голубой области. В ее формировании заметную роль играют ионы  $V^{3+}$ . Заметный вклад в интенсивность этой полосы вносят и ионы  $V^{4+}$  — ионы ванадила  $VO^{2+}$ . Важная предпосылка голубой окраски — низкое содержание ионов Fe, особенно  $Fe^{3+}$ . Голубой диопсид образуется в среде, богатой Mg, Ca и бедной Fe, при высоких температурах и достаточно высоком окислительном потенциале среды — это обстановка скарнов, образующихся по осадочным доломитам и содержащих захороненную ванадий содержащую органику.

*Ключевые слова:* голубой диопсид, Йоко-Довыренский массив, окраска, ванадий.

## 1. Введение

Голубой диопсид — оригинальный ювелирно-поделочный и коллекционный камень, впервые обнаруженный в 1960 г. в ксенолитах скарнов Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива (Северное Прибайкалье). Позже сделан еще ряд находок голубого диопсида — исключительно в пределах Восточной Сибири

\* Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2022-299 о предоставлении гранта в форме субсидий из федерального бюджета на осуществление государственной поддержки создания и развития научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» и в рамках темы НИР ГИН СО РАН, № гос. рег. АААА-А21-121011390003-9 с использованием оборудования ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

(Кузнецкий Алатау, Западное Прибайкалье, Восточный Саян, Алдан, Горная Шория) и лишь в последнее время в итальянских Альпах. В научной литературе нет однозначности в объяснении причины голубой окраски диопсида. Поэтому нами проведено изучение голубого диопсида из скарнированных ксенолитов Йоко-Довыренского массива.

## 2. Локализация голубого диопсида

Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габбровый плутон находится в Северо-Байкальском районе Республики Бурятия в 60 км к северу от оз. Байкал (рис. 1, точка 1). Массив представляет собой линзовидное тело размером  $26 \times 3.5$  км, субсогласно залегающее во вмещающих карбонатно-терригенных отложениях (Кислов, 1998; Ariskin et al., 2018 и библиография в этих источниках).

Участок развития голубого диопсида Снежный находится в истоке ручья Белый (Виолановый), впадающего в р. Ондоко, в 2 км на северо-восток от тригопункта 2114.4 м на гольце Довырен. Голубой диопсид найден в ксенолите, сложенном бруситовыми мраморами, в троктолитах (рис. 2–3). Его размеры — 100 м по простиранию и 10–15 м мощность. Диопсид развит вокруг линзо- и трубообразных агрегатов кварца. Предполагается, что кварц образовался по стяжениям халцедона. Такие стяжения отмечаются и во вмещающих доломитах ондококой свиты, в которых выявлено Верхнеондококое проявление агата.

Вокруг обособлений кварца развиты диффузионные (биметасоматические) известково-магнезиальные скарны (Перцев и Шабынин, 1978): жилообразный кварц — диопсид + волластонит — голубой или зеленый диопсид — светлый фар-

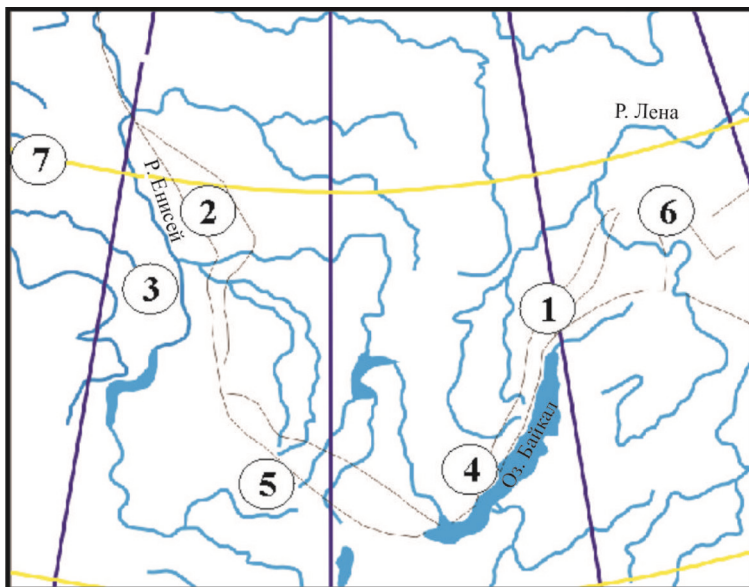


Рис. 1. Проявления голубого диопсида в Восточной Сибири:

- 1 — Йоко-Довыренский массив; 2 — Итгтуйское проявление; 3 — Андатский массив; 4 — Тажеранский массив; 5 — Запевалихинский массив; 6 — Мурунский массив; 7 — Колосовское проявление

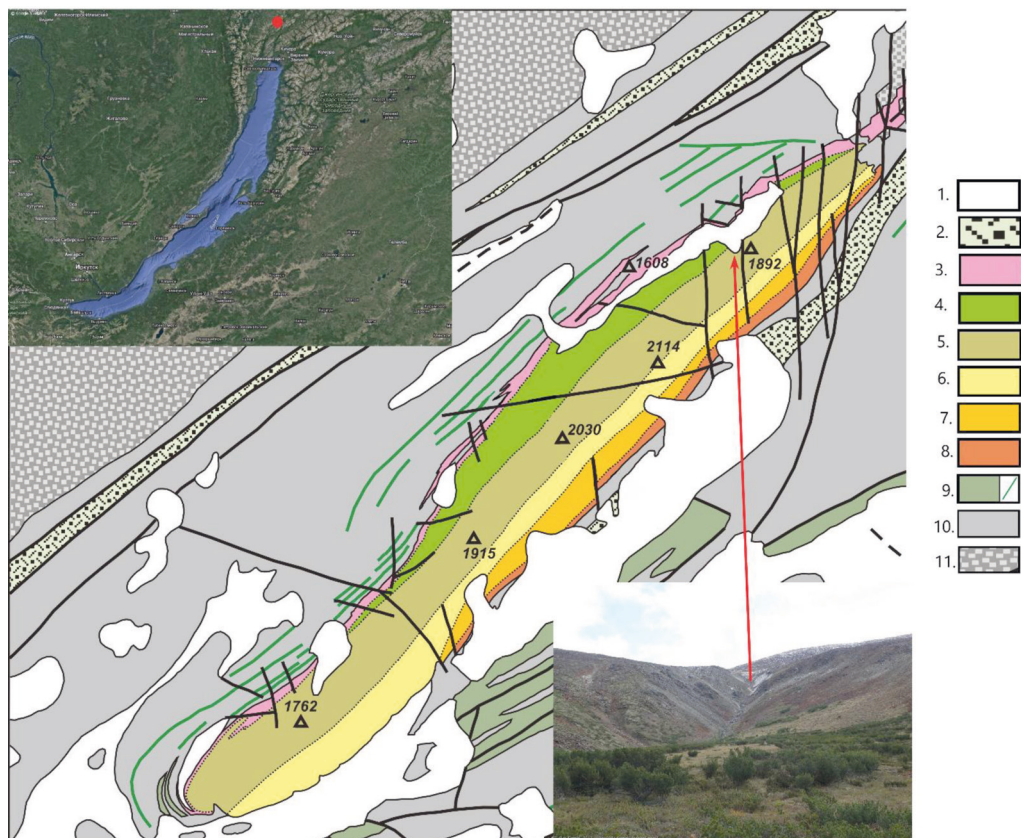


Рис. 2. Схема строения Йоко-Довыренского массива (с использованием неопубликованных данных Л. М. Бабурина, Э. Г. Конникова, С. Г. Степина, А. А. Арискина); красная стрелка указывает на проявление голубого диопсида:

1 — четвертичные отложения; 2 — низкотитанистые базальты Инятукской свиты; Йоко-Довыренский интрузивный комплекс: 3 — плагиоперидотиты, 4 — дуниты, 5 — троктолиты, 6 — оливиновые габбро, 7 — оливиновые габбронориты, 8 — габбронориты, 9 — небольшие тела основных и ультраосновных пород; карбонатно-терригенные породы: 10 — Сыннырского рифта, 11 — Олокицкого трога

форовидный монтичеллит с волластонитом и гидросиликатами кальция — брусиловый мрамор. На контакте с волластонитом диопсид голубой, затем бледно-, далее ярко-зеленый, иногда бывает иначе (рис. 4). Голубыми и зелеными диопсидами обычно называют волластонит-кальцит-диопсидовые породы. При этом диопсид образует идиоморфные изометричные кристаллы, а волластонит и кальцит — ксеноморфные зерна, к тому же эти два минерала не так заметны, как окрашенный диопсид. В скарнах отмечены куспидин (Перцев и Шабьнин, 1978), пектолит, замещающий волластонит или образующий пронизывающие кварц игольчатые кристаллы (Кислов, 1998), фошагит, гиллебрандит (Задов и др., 2004).

Мощность тел (зон, реже — линз, жил) голубого диопсида обычно не более 10 см (хотя бывает и до 0.5 м). Полировку он принимает не всегда хорошо из-за различной твердости и совершенной спайности минералов. Развитие диопсида локальное. Качественная оценка штуфной пробы голубого диопсида экспедицией



Рис. 3. Выработка голубого диопсида, 2014 г.



Рис. 4. Образец скарна с голубым диопсидом

«Байкалкварцсамоцветы» (Гурулев, 1981) показала, что блоки белого доломита и офиокальцитов, включающие голубой диопсид, можно применять в художественно-мозаичных работах, производстве настольных приборов и уникальной отделке внутренних стен зданий. Ресурсы по категории  $P_1$  оценены в 1 тыс. т поделочного камня.

Камень добывался хищническим способом, использовался для производства сувениров (рис. 5) и ювелирных изделий (рис. 6). Исключительно химически чистый голубой диопсид широко используется в качестве эталона на магний и кальций при микронзондовых исследованиях (Лаврентьев и др., 2015).

*Иттюйское медно-вольфрамовое месторождение* в Кузнецком Алатау содержит бледно-голубовато-зеленый диопсид (точка 2 на рис. 1) (Охупкин, 1963). Диопсидовые скарны проявлены главным образом по контактам нижнекембрийских мраморизованных известняков с маломощными прослоями доломитов с одной стороны, и пластовых тел сиенитового и сиенит-диоритового состава, послойно внедрившихся в карбонатные породы, — с другой. Диопсидовые скарны практически мономинеральные с незначительной примесью карбонатов и других минералов. Диопсиды почти всегда окрашены в светлый серовато-зеленый цвет, и лишь в исключительных случаях они бледно-голубовато-зеленые.

*Андатский массив (Балахчинское золоторудное проявление)* находится на восточном склоне Кузнецкого Алатау около поселка Балахчин (Хакасия) (точка 3 на рис. 1). Диопсид найден в скарнированных доломитизированных известняках — среднекембрийских по (Гурулев и др., 1965), нижнекембрийских по (Бозин, 1977) в контакте с нижнепалеозойскими сиенит-диоритами, кварцевыми диоритами, диоритами, габбро-диоритами Андатского интрузива. Голубой диопсид образует



Рис. 5. Сложный контакт голубого диопсида с кварцем и фарфоровидным монтichelлитом использован для изображения облачного неба во флорентийской мозаике. Картина из собрания ГИН СО РАН



Рис. 6. Кабошон из голубого диопсида в кольце

мелкие (до 0.5, редко — 1 мм) изометричные зерна и крупные (до 16 см) овальные и линзовидные мономинеральные обособления в белых форстеритовых мраморах и серых диопсидовых и гроссуляр-диопсидовых скарнах. Голубой диопсид кристаллизовался после форстерита, но до слабожелезистого диопсида, гроссуляра и мусковита (Бозин, 1977). Голубой диопсид иногда замещается прожилками монтichelлита (2–15 см) и пересекается прожилками карбоната (1–5 мм).

*Тажеранский габбро-нефелинсиенитовый массив* расположен в Ольхонском районе Иркутской области на западном берегу оз. Байкал (точка 4 на рис. 1). Среди разнообразных метасоматических пород отмечены пироксеновые скарны и кальцифиры жильного типа (Конев и Самойлов, 1974). Их белая, зеленовато-голубоватая или небесно-голубая окраска определяется цветом диопсида. Диопсидовые скарны и кальцифиры — двуминеральные кальцит-диопсидовые породы. Иногда отмечаются доломит, вилькеит, реже — графит. Развиваются вторичные серпентин, минерал типа денейлита, арагонит. Окраска диопсида меняется от бесцветной до голубой постепенно через слабо окрашенные, иногда цвета морской воды разновидности. Для диопсида характерны мелкие изометричные зерна, реже — ксеноморфные и скелетные размером 0.1–5 мм. Идиоморфные кристаллы голубого диопсида до 5 мм редки (Конев и Самойлов, 1974). Голубой диопсид в количестве до 20 % отмечен также в магнезиальном скарне с преобладанием оливина, порода в целом белого цвета с голубоватым оттенком (Ахмедов, 2011).

*Запевалихинский массив* находится в центральной части Восточных Саян на водоразделе Запевалихи и Катгуна (бассейн верховьев р. Казыр) (точка 5 на рис. 1). Скарны с голубым диопсидом найдены в крупных ксенолитах нижнепалеозойских известняков, вероятно, реликтах провесов кровли в юго-восточной части Запевалихинского габброидного массива казырского комплекса нижнего палеозоя (Пятов и Шелковников, 1977). Скарны с голубым диопсидом образуют разобщенные выходы вдоль контакта габброидов и известняков. Голубой диопсид образует тела неправильной формы, иногда жилки. Размер кристаллов — 0.1–6 мм, агрегаты тонкокристаллические до крупнозернистых. Изредка встречаются идиоморфные кристаллы (2–3 мм). Окраска ярко-голубая, бледно-голубая, бесцветная, иногда зеленоватая. Наряду с диопсидом, составляющим 85–100 % объема скарнов, в переменных количествах присутствуют апатит, форстерит, гумит, шпинель, эгирин-диопсид, мелилит, монтичеллит, гранат, тремолит, кальцит, хондродит (Пятов и Шелковников, 1977).

*Мурунский щелочной массив* (Алданский щит) (точка 6 на рис. 1) более известен как единственное месторождение чароита (Конев и др., 1996). Голубой диопсид обнаружен в скарнах. Минерал развит в архейских или верхнепротерозойских карбонатных породах на участке Белая Выемка, где селевыми потоками обнажен большой участок крутого склона. Диопсид слагает округлые будины до 0.2–0.3 м, состоящие из сплошных мелкозернистых масс приятного голубовато-зеленого цвета. Аналогичная порода отмечена в делювии выше пос. Дитмар и ниже рудопоявления галенита (Конев и др., 1996).

*Колосовское проявление* голубого диопсида («синие мраморы», «голубые мраморы»), впервые описанное Г. И. Спандерашвили в 1953 г., расположено в левом борту р. Колос в 1.3 км ниже устья ручья Урчочек (Горная Шория) (точка 7 на рис. 1). По данным Института литосферы РАН, проявление представлено линзовидной залежью бруситовых и диопсидовых мраморов в контакте с интрузивом плагиогранитов<sup>1</sup>. Размеры детально обследованной выходящей на поверхность линзы составляют 20 × 10 м. Среди гибридных сиенитоподобных пород подсечено еще несколько маломощных линз диопсидсодержащих мраморов. «Голубые мраморы» — скарны, сформировавшиеся в результате контактового метасоматоза доломитовых мраморов. Голубая окраска обусловлена вкрапленностью голубого диопсида. В зависимости от структуры и содержания голубого диопсида мелкозернистый «мрамор» может иметь более или менее интенсивные тона окраски и полосчатый, размыто-полосчатый, облачный рисунок. В образцах колосовского «голубого мрамора» зафиксированы линзочки крупнозернистого кальцита, окрашенного в фиолетово-синие тона<sup>2</sup>.

Голубой диопсид найден в долине Сиссоне в Западных Альпах (Италия), в мраморе покрова Суретта, метаморфизованном в результате внедрения гранодиоритового плутона Масино-Брегаль (Saucia et al., 2021). Мрамор состоит из магнезиального кальцита, а также голубого диопсида, лизардита, флогопита, форстерита, Са-Mg-амфибола и томсонита. Диопсид обычно содержится в ядре линз вместе

<sup>1</sup> Компания «Торговое партнерство» (2000). Голубой мрамор. [online] Доступно на: <http://www.mramorom.ru/article.php> [Дата доступа 19.05.2011].

<sup>2</sup> Там же.

с зелено-голубым тремолитом, интерстиции выполнены магниезальным кальцитом, по периферии — зелено-желтоватый лизардит.

В Кузнецком Алатау при строительстве автомобильной дороги в бассейне р. Тюхтерек вскрыто проявление голубого диопсида; там же встречены серпентинит с прожилками асбеста и голубой кальцит, другая геологическая информация не приведена (Азаренко, 2012). В сводке В. В. Буканова (Буканов, 2014) упоминаются находки голубого диопсида в Бурятии в Мухальском нефелин-сиенитовом массиве и Буромском месторождении нефрита на Витимском плоскогорье, добыча голубого и зеленого диопсида в прозрачных кристаллах и просвечивающих зернистых агрегатах в Афганистане, другой информации об этих находках нет. На сайте «Редкие камни» рекламируются кабошоны из голубого диопсида с Кураминского хребта в Узбекистане<sup>3</sup>.

### 3. Методика

Электронно-зондовый микроанализ для определения содержания основных и рассеянных элементов в упакованных в эпоксидную смолу зернах диопсида выполнен в Геологическом институте им. Н. Л. Добрецова СО РАН (Улан-Удэ) на рентгеновском микроанализаторе MS-46 САМЕСА аналитиком Г. Н. Загузиным. Анализировались зерна размером более 20 мкм. Условия съемки: ускоряющее напряжение — 22 кВ; ток зонда — 30–40 нА, диаметр пучка зонда — от 2 до 10 мкм в зависимости от устойчивости материала к току зонда. Время измерения для главных элементов — 10 с, для элементов-примесей — 20 с. Результаты четырех-пяти измерений усреднялись. В качестве стандартов для большинства элементов были использованы простые оксиды, металлы и минералы: кварц (Si, O), корунд (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), апатит (P), BaF<sub>2</sub> (Ba, F), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), пирит (S), Ti, Fe, Mn, Zn. Пределы обнаружения элементов соответствовали (мас.%): 0.009 SiO<sub>2</sub>, 0.036 TiO<sub>2</sub>, 0.012 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.019 FeO, 0.013 MgO, 0.022 MnO, 0.01 CaO, 0.02 Na<sub>2</sub>O, 0.01 K<sub>2</sub>O, 0.105 BaO, 0.019 SrO, 0.008 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.011 Cl, 0.011 SO<sub>3</sub>.

Монофракции диопсида для определения содержания рассеянных элементов отбирались вручную после дробления проб и удаления кальцита 5%-ным раствором соляной кислоты. Пробы истирались вручную в яшмовой ступке порциями по 0.2–0.4 г с добавлением спирта. Истертые до состояния пудры пробы проанализированы атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией на спектрометре PinAAcle 900F фирмы PerkinElmer в Геологическом институте им. Н. Л. Добрецова СО РАН (Улан-Удэ) аналитиками М. В. Нохоевой, А. С. Малакшиновой. Контроль качества проводился по государственным образцам (ГСО) состава различных горных пород более 30 наименований.

В Казанском федеральном университете применен метод электронной оптической абсорбционной спектроскопии. В качестве дополнительных методов использовались люминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Электронные оптические спектры поглощения записывались на спектрофотометре МСФУ-К фирмы Ломо в диапазоне длин волн 400–800 нм при комнатной темпе-

<sup>3</sup> Редкие камни. Диопсид (2023). [online] Доступно на: [https://redkiekamni.ru/search/?kind=&stone=698&zodiak=&facet=&color=&len\\_from=&len\\_to=&wid\\_from=&wid\\_to=&cost\\_from=&cost\\_to=&art=](https://redkiekamni.ru/search/?kind=&stone=698&zodiak=&facet=&color=&len_from=&len_to=&wid_from=&wid_to=&cost_from=&cost_to=&art=) [Дата доступа 05.10.2023].

ратуре. Люминесценция возбуждалась с использованием спектрометра рамановского рассеяния inVia Qontor Renishaw, длина волны лазера — 532 нм, мощность — 500 мВт. Исследования ЭПР проводились на ЭПР-спектрометре CMS-8400 при комнатной температуре.

#### 4. Результаты

Как показал анализ, состав голубого диопсида практически не содержит элементов-примесей (табл. 1–2), по крайней мере их содержание ниже, чем в ассоциирующих с ним зеленых диопсидах Йоко-Довыренского массива. Содержание железа низкое и крайне неоднородное. Обращает на себя внимание повышенное содержание ванадия во всех цветовых разновидностях (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав голубых и зеленых диопсидов, %

Хим. состав	Светло-зеленый	Голубой	Ярко-зеленый
SiO <sub>2</sub>	52.31	53.74	54.32
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.04	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.02	0.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.04
ΣFeO	0.16	0.06	0.04
MnO	0.00	0.03	0.00
MgO	18.92	19.36	18.82
CaO	26.51	26.28	26.23
Na <sub>2</sub> O	0.10	0.05	0.13
K <sub>2</sub> O	0.03	0.04	0.04
NiO	0.02	0.03	0.00
Сумма	99.27	99.64	99.64

Таблица 2. Микроэлементный состав голубых и зеленых диопсидов, г/т

Элемент	Зеленый	Голубой	Ярко-зеленый
Rb	<10	<10	<10
Cu	8	<7	<7
Sr	120	91	220
Cr	60	56	57
Co	12	10	0
Ni	<20	<20	20
Fe	–	–	–
Fe <sup>3+</sup>	–	–	1100
V	500	300	3200

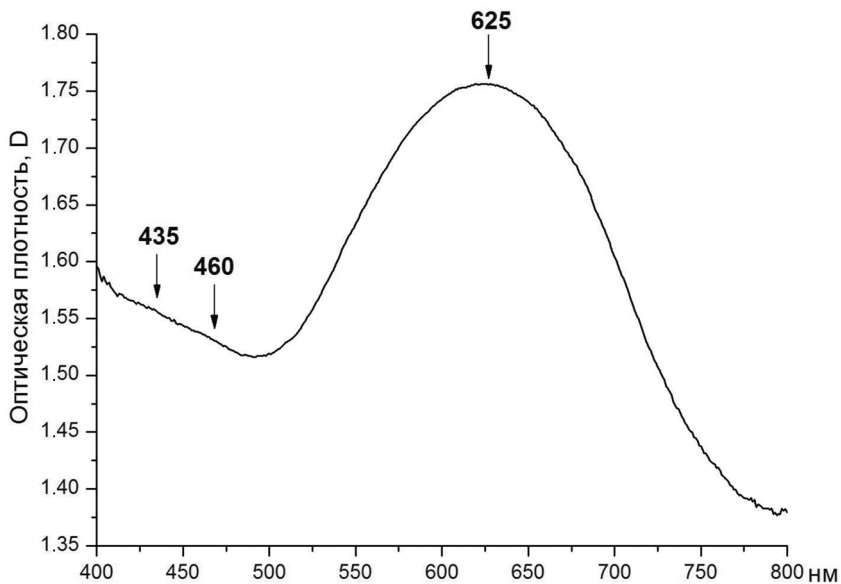


Рис. 7. Оптический спектр поглощения голубого диопсида

В электронном оптическом спектре голубого диопсида (рис. 7) присутствуют интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом 625 нм и слабые волнообразные изгибы при 434 и 460 нм. Максимум окна пропускания — минимум поглощения, располагается при 480 нм, то есть приходится на голубую область спектра, с чем и связана голубая окраска диопсида. Полоса поглощения 625 нм оказывается доминирующим фактором формирования голубой окраски диопсида. Большинство исследователей связывают полосу поглощения 625 нм в спектрах голубого диопсида с ванадием. Однако одни исследователи ассоциируют ее с ионами  $V^{3+}$  (Бахтин, 1985), другие — с ионами ванадила  $VO^{2+}$ , т.е. с  $V^{4+}$  (Хоменко и др., 1986; Chukanov et al., 2023). Более того, голубая окраска диопсида объяснялась также переносом заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  (Платонов, 1976). Вследствие этой неоднозначности в интерпретации полосы 625 нм и окраски минерала нами и было проведено дополнительное спектроскопическое исследование голубого диопсида.

Голубая окраска диопсида формируется не только полосой поглощения 625 нм. На рис. 7 показано, что с коротковолновой стороны голубое окно пропускания диопсида граничит со слабыми полосами поглощения 435, 460 нм, которые в виде волнообразных изгибов располагаются на длинноволновом крыле широкой, интенсивной полосы поглощения, максимум которого находится в УФ-области. Ясно, что при увеличении интенсивности этой УФ-полосы поглощения голубое окно пропускания диопсида будет перекрываться ею и смещаться в зеленую область спектра. Это приведет к смене голубой окраски диопсида на зеленую. В природных минералах ответственными за это интенсивное УФ-поглощение обычно являются ионы железа  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , которые порождают очень интенсивные и очень широкие полосы поглощения переноса заряда лиганд-металл. Их максимумы располагаются в дальней УФ-области, но своим длинноволновым крылом они захватывают

и видимую область. При высоких концентрациях ионов железа полоса поглощения  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  располагается ближе, а полоса  $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$  — дальше относительно видимой области спектра (Марфунин, 1974; Платонов, 1976; Бахтин, 1985). Поэтому влияние УФ-полосы поглощения ионов  $Fe^{3+}$  на окраску минералов оказывается более сильными, чем ионов  $Fe^{2+}$ . Вследствие этого голубая окраска диопсидов будет исчезать при увеличении в них концентрации железа и прежде всего ионов  $Fe^{3+}$  и будет сменяться зеленой окраской. Данная особенность также была детально описана для минерала ташелгита (Зарубина и др., 2024).

## 5. Обсуждение

Голубой диопсид встречается в скарнах по карбонатным породам (доломитам) в экзоконтактах и ксенолитах интрузивов ультрабазит-базитового, сиенитового, диоритового, щелочного составов. В связи с гранитоидными интрузивами содержащие голубой диопсид метасоматические породы непосредственно контактируют с гибридными сиенитами. Во всех местонахождениях отмечается переход голубого диопсида в зеленый, цвета морской воды, фиолетово-зеленый, травяно-зеленый, изумрудно-зеленый.

Голубой диопсид характеризуется исключительной стабильностью химического состава (см. табл. 1), оптических и рентгенографических характеристик. Его состав близок к стехиометрическому идеальному диопсиду, благодаря чему в России он используется как эталон на кальций и магний (Лаврентьев и др., 2015).

Со времени первых находок ярко-голубого диопсида в Северном Прибайкалье и Кузнецком Алатау природа его окраски была предметом оживленного обсуждения (Хоменко и др., 1986). Оказалось, что нет корреляции между интенсивностью голубой окраски и содержанием ионов-хромофоров, что подтверждается и нашими данными (табл. 1–2). Была установлена тесная пространственная и генетическая связь голубого диопсида с его зеленовато-голубыми, зелеными, светло-серыми и бесцветными разновидностями. Это породило предположения о причинах необычной окраски. Предполагалось, что окраска связана с примесями таких элементов, как Р и F (Гурулев и др., 1965), Sr и Cr (Пятов и Шелковников, 1977), Fe (Бозин, 1977), Cr (Гурулев, 1981).

Однозначно установлено было только то, что голубые диопсиды Восточной Сибири не имеют отношения к виолану, как был неправильно назван первоначально голубой диопсид Йоко-Довыренского массива (Гурулев, 1981; Конев и др., 1996). Настоящий «виолан» — это разновидность диопсида, богатая марганцем, добываемая главным образом на марганцевом руднике Праборна близ Сен-Марселя в долине Аоста (Италия). Это очень редкий минерал. Его цвет варьирует от фиолетового до голубовато-фиолетового и сиреневого в зависимости от содержания хромофорных ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $V^{4+}$  и  $Ti^{4+}$  (Diella et al., 2021).

Необычная голубая окраска синтетических моноклинных хромсодержащих пироксенов носит другую природу — она объясняется входением части ионов  $Cr^{3+}$  в низкоспиновом состоянии в тетраэдрические позиции структуры пироксена (Mao et al., 1972; Scheiber, 1977; Scheiber et al., 1978; Ikeda and Yagi, 1972; Ikeda and Yagi, 1977; Ikeda and Yagi, 1982). Причина окраски природных голубых диопсидов иная, поскольку они не только характеризуются предельно низким содержанием

Cr, но и даже зеленый диопсид нередко содержит более высокие содержания этого элемента (табл. 1–2). В качестве хромофора, дающего синий цвет, например, в гжельском фарфоре, известен кобальт (Bosshart, 1983).  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были добавлены при получении стекла и искусственного диопсида (Pyeong and Yi, 2014). Стекло окрасилось кобальтом в синий цвет, но диопсид приобрел пастельно-фиолетовую окраску. К тому же повышенные содержания кобальта в голубом диопсиде не зафиксированы (см. табл. 2). А железо придало коричневый цвет стеклу и золотистый — диопсиду.

Спектрофотометрическое исследование голубого диопсида (Гурулев и др., 1965; Платонов, 1976; Бахтин, 1985; Буканов, 2014) в целом подтвердило идентичность оптических спектров изученных образцов. В них была подмечена полоса поглощения  $\sim 630$  нм. Ее объяснили переносом заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (Платонов, 1976) либо d-d-переходом в ионах  $\text{V}^{3+}$  (Бахтин, 1985). В спектрах голубых диопсидов присутствуют полосы поглощения трех типов окрашивающих атомных центров:  $\text{Fe}^{2+}$  (M2),  $\text{Fe}^{3+}$  (T) (Платонов, 1976) и центров голубой окраски (Хоменко и др., 1986). Окраска бледно-зеленых диопсидов объяснена переходами  ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  и  ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_2$  в ионах  $\text{V}^{3+}$  (Платонов и др., 1984). «Ванадиевый» тип окраски зеленых диопсидов с учетом повышенных содержаний ванадия (табл. 1–2) позволяет отнести их к лавровитам. Но при этом в голубых диопсидах содержание ванадия нередко превышает таковое в зеленых (табл. 1–2).

Позднее было выдвинуто предположение, что голубой цвет диопсида обусловлен высоким содержанием ванадия в форме ванидил-иона ( $\text{VO}^{2+}$ ), замещающего кальций, поскольку ион  $\text{Ca}^{2+}$  размером  $1.04 \text{ \AA}$  значительно больше иона  $\text{Mg}^{2+}$  с размером  $0.74 \text{ \AA}$ . Соотношение  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  зависит от летучести кислорода, что позволяет использовать коэффициент распределения ванадия между кристаллическими фазами (оливином, шпинелью) и расплавом в качестве оксибарометра (Симакин и др., 2019). Наклон зависимости  $K_{D,V}$  между оливином и расплавом от летучести кислорода в логарифмических координат близок к 0.25, что отвечает стехиометрии реакции окисления —  $\text{V}^{3+} + 1/4\text{O}_2 = \text{V}^{4+} + 1/2\text{O}^{2-}$  (Canil and Fedortchouk, 2001). Таким образом, чтобы соотношение  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  изменилось на порядок, летучесть кислорода должна измениться на четыре порядка, например от  $\text{NNO}+3$  до QFM (Симакин и др., 2019). Такое окисление могла произвести  $\text{CO}_2$ , появившаяся в результате разложения доломитов, захваченных расплавом (Wenzel et al., 2002). Исследование трех кабошенов с выставки без точной привязки также позволило сделать вывод о хромофорной природе ванидил-иона (Williams et al., 2020).

Голубой диопсид найден в долине Сиссоне в Западных Альпах (Италия). Характерный сине-бирюзовый цвет, по мнению авторов (Causia et al., 2021), определяется главным образом примесями V и в меньшей степени Fe, Mn, Cr и Ti. Содержание V и Ti при этом демонстрирует хорошую положительную корреляцию (Causia et al., 2021).

Анализ литературных данных по спектрам поглощения ионов ванадия (Марфунин, 1974; Платонов, 1976; Свиридов и др., 1976; Weber and Riseberg, 1971; и др.) в октаэдрических полиэдрах показывает следующее. Ионы  $\text{V}^{3+}$  порождают в видимой области две интенсивные широкие полосы поглощения, максимум которых находится в областях 400–450 и 550–700 нм, а также две очень слабые узкие полосы в ИК-области. Спектры ионов  $\text{V}^{3+}$  хорошо интерпретируются в рамках теории кри-

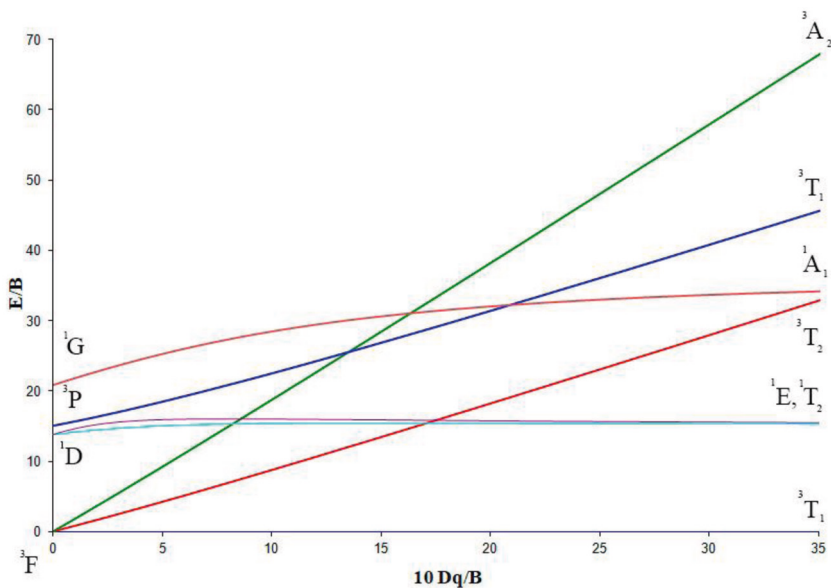


Рис. 8. Диаграмма уровней энергии иона  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) в октаэдре  
 Источник: <https://clck.ru/3NUyEF>.

сталлического поля модели точечных зарядов. По этой теории значения энергий уровней ионов  $V^{3+}$  определяются их изначальными значениями для свободного иона и величиной их смещения и расщепления в электрическом кристаллическом поле полиэдра. Диаграмма положения уровней энергии иона  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) в октаэдрическом кристаллическом поле в зависимости от значений параметров кристаллического поля  $Dq$  и  $B$  показана на рис. 8. Из анализа диаграммы следует, что наиболее длинноволновое поглощение в ионах  $V^{3+}$  обусловлено переходом электрона с уровня основного состояния  ${}^3T_1$  терма свободного иона  ${}^3F$  на два близких уровня  ${}^1T_2$  и  ${}^1E$  терма  ${}^1D$ , то есть  ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$ . Ему соответствует область 550–700 нм. Аналогично полосе поглощения 400–450 нм отвечает электронный переход  ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ .

В спектре поглощения изученного образца голубого диоксида доминирует широкая полоса поглощения 625 нм, которую можно отнести к переходу  ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$  в ионах  $V_{VI}^{3+}$  (рис. 8). Слабые спин-запрещенные полосы в районе 750–800 нм в спектре изученного образца зафиксировать не удалось вследствие их малой интенсивности, а вот полоса перехода  ${}^3T_1({}^3P) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$  в спектре присутствует, но является слабой и находится при 435 нм.

Мы провели теоретический расчет энергии уровней иона  $V^{3+}$  в октаэдрическом полиэдре. Экспериментальные для голубого диоксида и теоретические значения энергии электронных переходов в ионах  $V^{3+}$  с уровня основного состояния  ${}^3T_1({}^3F)$  на возбужденные уровни приводятся в табл. 3. Анализ данных этой таблицы показывает следующее.

1. Имеется хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений энергии уровней, что подтверждает правильность отнесения рассматриваемых полос поглощения к ионам  $V^{3+}$ .

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения энергии электронных переходов в ионах  $V^{3+}_{VI}$  с уровня основного состояния  ${}^3T_1({}^3F) t_2^2$  на возбужденные уровни

Возбужденные уровни	Эксперимент		Теоретические значения	
	Полоса поглощения, нм	Энергия $см^{-1}$	Энергия $см^{-1}$	Положение в спектре, нм
${}^3T_1({}^3P) t_2^1 e^1$	435	22990	23285	430
${}^1A_1({}^1G) t_2^1 e^1$	460	21740	21698	461
${}^3T_2({}^3F) t_2^1 e^1$	625	16000	15792	633
${}^1E({}^1D) t_2^2$	–	–	10242	976
${}^1T_2({}^1D) t_2^2$	–	–	10120	988

Примечание. Теоретические значения вычислены при значениях параметров кристаллического поля:  $Dq = 1700 \text{ см}^{-1}$ ;  $B = 580 \text{ см}^{-1}$ ;  $C = 3175 \text{ см}^{-1}$ .

2. Значения параметров кристаллического поля  $Dq$ ,  $B$  оказались типичными для правильных октаэдров в других минералах (Марфунин, 1974; Платонов, 1976; Свиридов и др., 1976), что позволяет сделать вывод о нахождении ионов  $V^{3+}$  в позиции M1 структуры диопсида, то есть в позиции магния.

3. Очень слабая полоса поглощения 460 нм не вписывается в энергетическую структуру иона  $V^{3+}$ , и ее следует отнести к другому центру поглощения. По энергии положения в спектре ее можно связать с электронным переходом  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$  в ионах  $Fe^{3+}$ , которые в спектрах клинопироксенов порождают полосу поглощения 445 нм ( $22470 \text{ см}^{-1}$ ) (Бахтин, 1985).

Наличие ионов  $V^{3+}_{VI}$  в голубом диопсиде подтверждается и спектром люминесценции исследуемого нами образца (рис. 9). Максимум полосы люминесценции находится при 950 нм ( $10500 \text{ см}^{-1}$ ). Люминесценция обусловлена электронными

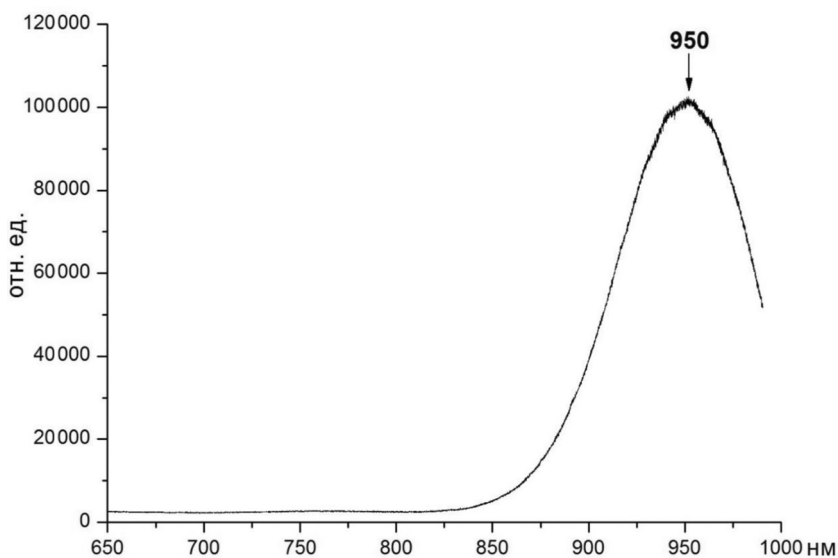


Рис. 9. Спектр люминесценции голубого диопсида

переходами  ${}^1E$ ,  ${}^1T_2 ({}^1D) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3F)$ , что подтверждает наличие уровней  ${}^1E$ ,  ${}^1T_2$ , а значит, и иона  $V_{VI}^{3+}$ .

Получается, что спектр голубого диопсида и его окраски можно связать с ионами  $V_{VI}^{3+}$  в структуре минерала. Полоса 625 нм является неестественно широкой. Ее полуширина составляет около  $4700 \text{ см}^{-1}$ , то есть более чем в двое больше, чем у обычных спин-разрешениях полос d-d переходов ( $1500\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ ).

Полоса поглощения 625 нм может иметь и другую интерпретацию. Ее можно связать с ионами  $V_{VI}^{4+}$ . Четырехвалентный ванадий имеет электронную конфигурацию  $3d^4$ . В кислородных комплексах ион  $V^{4+}$  с одним из кислородов своего полиэдра образует сильную двойную связь, что сопровождается укорачиванием расстояния V–O с этим кислородом, перекрыванием их атомных орбиталей и появлением сильной ковалентной связи между ними. Возникает как бы самостоятельный комплексный катион  $VO^{2+}$ , который называется ионом ванадила. Катион ванадила в октаэдрических полиэдрах кислородных комплексов связан ионной связью, окружается пятью другими кислородами полиэдра. Поэтому электронное строение полиэдров четырехвалентного ванадия и его спектроскопические свойства можно рассматривать и с позиции теории кристаллического поля, и с позиции теории молекулярных орбиталей. Присутствие ионов ванадила ( $VO^{2+}$ ) в нашем образце голубого диопсида подтверждается исследованиями ЭПР, в интервале 325–357 мТл присутствует типичный для ванадила ЭПР-сигнал (рис. 10). При высокотемпературном отжиге в воздушной атмосфере диопсид не менял цвет, сохранялся и ЭПР-сигнал ванадила, что косвенно может подтверждать связь полосы 625 нм с ионами  $V^{4+}$  в минерале.

По теории кристаллического поля пять d-орбиталей иона  $V^{4+}$  в октаэдрических полиэдрах разделяются на два набора, единственный d-электрон иона  $V_{VI}^{4+}$  заселяет одну из орбиталей нижнего по энергии набора  $t_{2g}$ , образуя терм  ${}^2T_{2g} ({}^2D)$  (рис. 11). Вышележащий по энергии набор из двух незанятых  $e_g$ -орбиталей образует терм

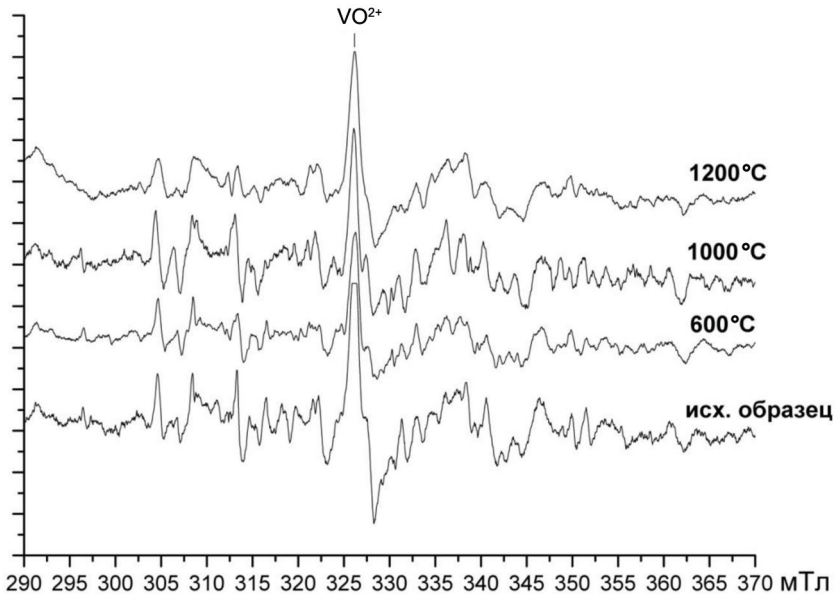


Рис. 10. ЭПР-спектр голубого диопсида

возбужденного состояния  ${}^2E_g({}^2D)$ , который обычно даже в октаэдрах кубической симметрии расщепляется на два подуровня (эффект Яна — Теллера). Величина расщепления обычно составляет  $1500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ . Поэтому ион  $V^{4+}$  в октаэдрических позициях по теории кристаллического поля в оптических спектрах должен порождать sdвоенную полосу поглощения. Ее положение будет определяться величиной силы кристаллического поля  $Dq$ , а энергия перехода  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  составляет  $10 Dq$ . Для иона  $Ti_{VI}^{3+}$  ( $3d^1$ ) изоэлектронного с ионом  $V_{VI}^{4+}$  величина  $Dq$  составляет  $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  (Марфунин, 1974). Если принять величину  $Dq$  и для иона  $V_{VI}^{4+}$  такой же, то полоса поглощения  $V_{VI}^{4+}$  должна располагаться в области  $500\text{--}590\text{ нм}$ , а в спектре нашего голубого диопсида ее здесь нет (см. рис. 7).

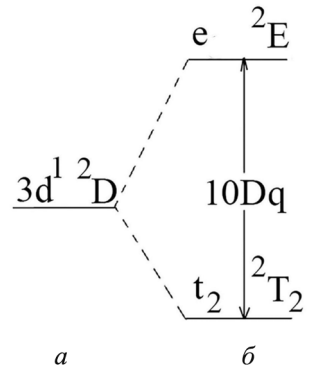


Рис. 11. Уровни энергии иона  $V^{4+}$ :  
 а — в свободном состоянии;  
 б — в октаэдрическом поле

В структуре диопсида есть две позиции М1 и М2. Позиция М1 располагается в М1О6-октаэдре, в то время как М2-позиция располагается в центре крупного восьмивершинника. Среднее расстояние катион-анион в полиэдре М1 составляют  $0.208\text{ нм}$ , а в полиэдре М2 оно равно  $0.250\text{ нм}$ . Вследствие этого сила кристаллического поля в этих позициях оказывается существенно разной. Так, например, величина  $Dq$  для иона  $Fe^{2+}$  в позиции М1 составляют  $960\text{ см}^{-1}$ , а в М2 —  $700\text{ см}^{-1}$  (Бахтин, 1985). Разность равна  $260\text{ см}^{-1}$ . Уменьшая на эту величину предполагаемые значения  $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  для  $Dq$  ионов  $V_{VI}^{4+}$  в диопсиде, получаем интервал  $1440\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ . Поэтому полосу поглощения перехода  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  ионов  $V^{4+}$  в позиции М2 можно ожидать в области  $14\,400\text{--}17\,400\text{ см}^{-1}$  ( $570\text{--}690\text{ нм}$ ). Среднее значение составляет  $15\,900\text{ см}^{-1}$  ( $630\text{ нм}$ ). Именно здесь и находится максимум полосы поглощения  $625\text{ нм}$  в спектре голубого диопсида (см. рис. 7). Это может свидетельствовать о том, что ионы  $V^{4+}$  в диопсиде находятся в позиции М2, замещая кальций, а в магниевой позиции М1 ионов  $V^{4+}$  нет, о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения в область  $500\text{--}590\text{ нм}$ . Поэтому с позиции теории кристаллического поля полосу поглощения  $625\text{ нм}$ , ответственную за голубую окраску диопсида, можно связать также и с ионами  $V^{4+}$  в позиции М2 минерала и отнести к электронному переходу  ${}^2T_2({}^2D) \rightarrow {}^2E({}^2D)$  (рис. 11).

Можно привести и другой расчет положения области полосы поглощения иона  $V^{4+}$  в позиции М2 диопсида. Вычислим кратность уменьшения величины отношения  $Dq(Fe^{2+}, M1) / Dq(Fe^{2+}, M2) = 960\text{ см}^{-1} / 700\text{ см}^{-1} = 1.37$ . Полагая, что это значение кратности сохранится примерно таким же и для отношения  $Dq(Ti_{VI}^{3+}) / Dq(V^{4+}, M2) = 1.37$ , можно найти  $Dq(V^{4+}, M2)$ , если за величину  $Dq(Ti_{VI}^{3+})$  примем диапазон их значений  $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  в других минералах (Марфунин, 1974). Тогда  $Dq(V^{4+}, M2)$  будет находиться в интервале  $1240\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ , а полоса поглощения иона  $V^{4+}$  в позиции М2 займет интервал  $685\text{--}805\text{ нм}$ . Этот интервал следует сдвинуть в коротковолновую сторону, так как заряд  $V^{4+}$  больше, чем у  $Ti^{3+}$ , а это должно увеличивать  $Dq$  и вызывать коротковолновый сдвиг.

По теории молекулярных орбиталей ион  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ) в ванадил-содержащих октаэдрических полиэдрах порождает две полосы поглощения, отвечающих переходу

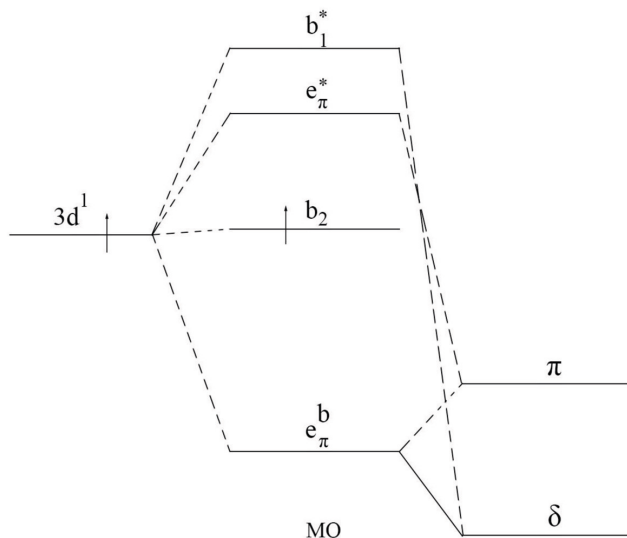


Рис. 12. Фрагмент схемы энергетических уровней орбиталей ванадия ( $3d^1$ ), кислорода ( $\pi$ ,  $\delta$ ) и молекулярных орбиталей (МО) ванадила  $VO^{2+}$  (Ballhausen and Gray, 1962). Электрон  $d_{xy}^1$  ванадия перешел на орбиталь  $b_2$ . Орбиталь  $e_{\pi}^b$  полностью заполнена электронами, а орбитали  $e_{\pi}^*$ ,  $b_1^*$  пустые

электрона с орбитали  $b_2$  на орбитали  $e_{\pi}^*$  и  $b_1^*$  (см. рис. 6). Эти полосы поглощения находятся в областях 750–830 нм ( $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ ) и 600–650 нм ( $b_2 \rightarrow b_1^*$ ) (Марфунин, 1974; Платонов, 1976). В спектрах некоторых кристаллов наблюдается лишь одна полоса поглощения в области 620–830 нм (Свиридов и др., 1976).

В спектрах некоторых ванадилсодержащих минералов отмечается широкая интенсивная полоса поглощения 420 нм ( $23\,800\text{ см}^{-1}$ ) (Платонов, 1976), которую связывают ванадиллом и относят к переходу  $e_{\pi}^b \rightarrow b_2$ . На схеме (рис. 12) показано, что этот переход представляет собой переход с переносом заряда типа лиганд-металл. Такие переходы для ионов группы железа порождают самые интенсивные в спектрах минералов полосы поглощения, которые находятся в УФ-области спектра (Марфунин, 1974). В видимой области в спектре голубого диопсида такой полосы нет. Возможно, она имеется в ближней УФ-области, но не доминирует в спектре. Поэтому можно предполагать, что, если и есть ванадил в голубом диопсиде, то в низкой концентрации, которая не является определяющей в формировании его голубой окраски.

В спектре голубого диопсида доминирует одна широкая полоса поглощения 625 нм, занимающая область 500–800 нм ( $12\,500\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ ). Этот диапазон охватывает обе указанные выше области полос поглощения ванадила. Однако нахождение максимума полосы поглощения голубого диопсида при 625 нм лучше отвечает иону  $V_{VI}^{3+}$  и коротковолновой полосе поглощения  $b_2 \rightarrow b_1^*$  ванадила. Широкое длинноволновое крыло полосы 625 нм ионов  $V^{3+}$ , возможно, маскирует длинноволновую полосу поглощения перехода  $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$  в ванадиле, по-видимому, вследствие более низкой концентрации ионов ванадила  $VO^{2+}$  в сравнении с содержанием ионов  $V^{3+}$  в нашем диопсиде.

Эти данные позволяют считать, что главный вклад в формирование голубой окраски диопсида вносят ионы  $V_{VI}^{3+}$ , а вклад ионов  $V^{4+}$  (а значит, и ванадила) является второстепенным. Большую ширину полосы поглощения 625 нм следует объяснить наложением друг на друга полос поглощения ионов  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$  в спектре голубого диопсида. Коротковолновая часть полосы 625 нм обусловлена преимущественно поглощением в ионах  $V^{3+}$ , поэтому в формировании голубой окраски диопсида преобладающий вклад вносит трехвалентный ванадий. Вклад ионов  $V^{4+}$  больше сказывается на формировании длинноволнового крыла полосы поглощения 625 нм, и поэтому вклад четырехвалентного ванадия в формирование голубой окраски диопсида является второстепенным.

Наличие ионов  $V^{3+}$  в структуре голубого диопсида подтверждено люминесценцией образца (см. рис. 9), которая возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм, с мощностью 500 мВт. Полоса излучения имеет полуширину около 82 нм, и ее максимум находится при 950 нм. Люминесценция отвечает электронным переходам  ${}^1T_2, {}^1E ({}^1D) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3F)$  в ионах  $V_{VI}^{3+}$ .

В работе (Хоменко и др., 1986) главную полосу поглощения 630 нм в спектре голубого диопсида, а с ней и голубую окраску минерала обусловили переносом заряда  $Fe^{2+} (M2) \rightarrow Fe^{3+} (T)$ , однако спектроскопической аргументации этого отнесения сделано не было. Мы попытались рассмотреть спектроскопические возможности ионообменных пар на образование полосы поглощения 630 нм и тем самым оценить их роль в формировании голубой окраски диопсида.

Обменно-связанная пара  $Fe^{2+} (M2) - Fe^{3+} (T)$ , предложенная в работе (Хоменко и др., 1986), имеет суммарный заряд ее катионов в этих позициях, равный +5. Значит, эта пара вызывает нарушение баланса зарядов, и поэтому у кристалла при его росте нет стимула к ее образованию. Формирующаяся структура будет стремиться разобщить эти ионы и не допускать их соседства в структуре минерала. В плане баланса зарядов более предпочтительной должна быть пара  $V_{VI}^{3+} - Fe_{VI}^{3+}$ . При нехватке кремния в среде роста диопсида ион  $Si^{4+}$  может замещаться на ион  $Fe^{3+}$ .

Заряд лигандов этого тетраэдра оказывается недостаточно скомпенсированным. Поэтому соседствующая с этим тетраэдром октаэдрическая позиция будет иметь повышенный отрицательный электростатический потенциал, и вследствие этого при ее заселении предпочтение будут иметь катионы с более высокой валентностью, чем замещаемый катион. Поэтому с позиции кристаллохимии образование пар  $V_{VI}^{3+} - Fe_{VI}^{3+}$  в структуре диопсида выгоднее, чем образование пар  $Fe^{2+} (M2) - Fe^{3+} (T)$ .

Рассмотрим обменно-связанную пару  $V_{VI}^{3+} (M1) - Fe_{VI}^{3+}$ . Если в этой паре электрон от  $V^{3+}$  перенести к  $Fe_{IV}^{3+}$ , то в тетраэдре возникнет катион  $Fe_{IV}^{2+}$ , и это сильно увеличит электростатический дисбаланс в этом тетраэдре. Поэтому перенос электрона в рассматриваемой паре оказывается более выгодным от  $Fe_{IV}^{3+}$  к  $V_{VI}^{3+}$ , то есть  $Fe_{IV}^{3+} \rightarrow V_{VI}^{3+}$ . В результате такого переноса в октаэдрической позиции M1 окажется ион  $V^{2+}$ , а в тетраэдре — ион  $Fe_{IV}^{4+}$ . Ион  $V^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^3$ , то есть такую же, как у ионов  $Cr^{3+}$ . Ион  $Cr_{VI}^{3+}$  в спектре хромдиопсида поражает две полосы поглощения 450 и 650 нм (Бахтин, 1985). Эти полосы очень близки к полосам 435, 625 нм в спектре голубого диопсида, что может служить подтверждением присутствия пар  $V_{VI}^{3+} - Fe_{IV}^{3+}$  в структуре голубого диопсида.

Возникает вопрос: с какого уровня иона  $Fe_{IV}^{3+}$  и на какой уровень иона  $V_{VI}^{3+}$  переносится электрон. Первому возбужденному состоянию иона  $Fe_{IV}^{3+}$  отвечает уровень  ${}^4T_1(4G)$ . Его энергию найдем следующим образом. В спектре люминесценции и возбуждения микроклина полоса люминесценции иона  $Fe_{IV}^{3+}$  находится при 705 нм ( $14\,200\text{ см}^{-1}$ ), а полоса ее возбуждения — 610 нм ( $16\,390\text{ см}^{-1}$ ) (Бахтин, 1985). Энергия последней отвечает электронному переходу  ${}^6A_1(6S) \rightarrow {}^4T_1(4G)$  в ионах  $Fe_{IV}^{3+}$ . В спектре рентгенлюминесценции голубого диопсида имеется полоса 690 нм ( $14\,190\text{ см}^{-1}$ ) ионов  $Fe_{IV}^{3+}$  (Хоменко и др., 1986). Эта полоса по положению очень близка к полосе 705 нм в спектре люминесценции ионов  $Fe_{IV}^{3+}$  в микроклине и ее, как и в микроклине, следует отнести к электронному переходу  ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$  в ионах  $Fe_{IV}^{3+}$ . Поэтому энергию уровня  ${}^4T_1(4G)$  иона  $Fe_{IV}^{3+}$  в голубом диопсиде можно по аналогии с микроклином оценить величиной порядка  $16\,400\text{ см}^{-1}$  (610 нм). Тогда энергия уровня, с которого переносят электрон в обменно-связанной паре  $Fe_{IV}^{3+} \rightarrow V_{VI}^{3+}$ , в голубом диопсиде будет равна  $16\,400\text{ см}^{-1}$ .

Если возбуждение пары происходит на ионе  $Fe_{IV}^{3+}$ , то другой ион пары, то есть  $V_{VI}^{3+}$ , в это время должен находиться в основном состоянии. Значит, электрон приносится на свободный уровень возбужденного состояния иона  $V^{3+}$ . У иона  $V_{VI}^{3+}$  возбужденным уровнем с энергией, близкой к энергии  $16\,400\text{ см}^{-1}$  донорного уровня иона  $Fe_{IV}^{3+}$ , оказывается уровень  ${}^3T_2(3F)$  с энергией  $\sim 16\,000\text{ см}^{-1}$  (табл. 3). Чем ближе по энергии донорный и акцепторный уровни обменной пары, тем интенсивнее обменное взаимодействие в паре и тем легче происходит миграция электронной плотности от одного иона пары (донора) к другому иону-акцептору. В рассматриваемой паре из возбужденных уровней наиболее близкими по энергии друг к другу оказываются уровень  ${}^4T_1(4G)$  иона  $Fe_{IV}^{3+}$   $16\,400\text{ см}^{-1}$  и уровень  ${}^3T_2(3F)$  иона  $V_{VI}^{3+}$  ( $\sim 16\,000\text{ см}^{-1}$ ). Поэтому обменные взаимодействия в паре  $Fe_{IV}^{3+} - V_{VI}^{3+}$  должны быть интенсивными, и в спектре будут сопровождаться полосой поглощения с энергией  $16\,000 - 16\,400\text{ см}^{-1}$ , которой отвечает длина волны около 620 нм. В спектре голубого диопсида полосу поглощения 625 нм в дополнение к рассмотренным выше интерпретациям можно отнести именно к этому переходу в обменно-связанной паре  $Fe_{IV}^{3+} - V_{VI}^{3+}$ , а ее происхождение связать с возбуждением ионов  $Fe_{IV}^{3+}$  в этих парах на уровень  ${}^4T_1(4G)$  (рис. 13).

Поглощение при 620 нм, вызываемое обменно-связанными парами  $V_{VI}^{3+} - Fe_{IV}^{3+}$ , вносит дополнительный вклад в интенсивность и уширение главной полосы поглощения 625 нм одиночных ионов  $V_{VI}^{3+}$ ,  $V^{4+}$  в спектрах диопсида и тем самым тоже участвует в формировании голубой окраски минерала и ее различных оттенков.

При нехватке в среде роста ионов  $Si^{4+}$  и наличии в ней ионов  $Fe^{3+}$  в структуре диопсида возможно образование и обменно-связанных пар  $Fe_{IV}^{3+} - Fe_{IV}^{3+}$ . По аналогии с выше рассмотренной парой здесь перенос электрона будет происходить с возбужденного уровня  ${}^4T_1(4G)$  иона  $Fe_{IV}^{3+}$  с энергией  $\sim 16\,250\text{ см}^{-1}$  (средняя по 17 минералам из работы (Платонов, 1976)). Перенос электрона  $Fe_{IV}^{3+} \rightarrow Fe_{IV}^{3+}$  в одноименной паре инициируется электронным переходом  ${}^6A_1(6S) \rightarrow {}^4T_1(4G)$  в ионе  $Fe_{IV}^{3+}$  с энергией  $\sim 16\,400\text{ см}^{-1}$ , порождающим полосу поглощения  $\sim 610\text{ нм}$ , которую можно рассматривать как полосу поглощения переноса заряда  $Fe_{IV}^{3+} \rightarrow Fe_{IV}^{3+}$  в этой обменно-связанной паре. По истечении времени жизни возбужденного состояния пары обменный электрон тем же путем возвращается к иону  $Fe_{IV}^{3+}$  и, релаксируя, завершает

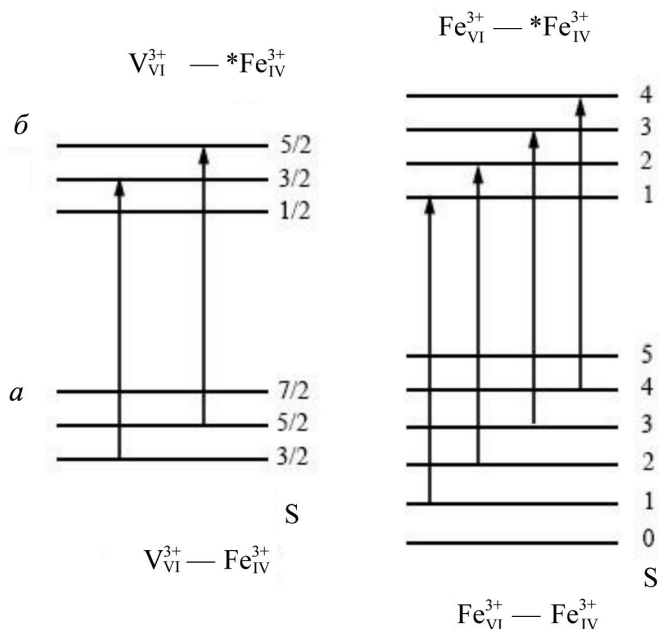


Рис. 13. Схема спиновых уровней основного (а) и возбужденного (б) состояний обменно-связанных пар  $V_{VI}^{3+} — Fe_{IV}^{3+}$  и  $Fe_{VI}^{3+} — Fe_{IV}^{3+}$ . Стрелки отмечают спин-разрешенные переходы ( $\Delta S=0$ ); \* — символ возбужденного атома пары

цикл обмена. Ясно, что, порождая поглощение при  $\sim 610$  нм, эта пара тоже может вносить свой вклад в формирование голубой окраски диопсида.

## 6. Выводы

Голубой диопсид — оригинальный ювелирно-поделочный и коллекционный камень, впервые обнаруженный в 1960 г. в ксенолитах скарнов Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива (Северное Прибайкалье). Позже совершен еще ряд находок голубого диопсида — исключительно в пределах Восточной Сибири (Кузнецкий Алатау, Западное Прибайкалье, Восточный Саян, Алдан, Горная Шория) и лишь в последнее время — в Итальянских Альпах.

Голубой диопсид встречается в скарнах по карбонатным породам (доломитам) в экзоконтактах и ксенолитах интрузивов ультрабазит-базитового, сиенитового, диоритового, щелочного составов. В связи с гранитоидными интрузивами содержащие голубой диопсид метасоматические породы непосредственно контактируют с гибридными сиенитами.

Изучен состав и свойства голубого диопсида Йоко-Довыренского массива. Доминирующая полоса поглощения — широкая интенсивная полоска поглощения 625 нм, формирующая вместе с относительно слабым поглощением в фиолетовой области окно пропускания с минимумом при 480 нм, то есть в голубой области. Этим и объясняется голубая окраска диопсида. В ее формировании доминирующую роль играют ионы  $V_{VI}^{3+}$ , дающие наибольший вклад в интенсивность полосы

625 нм. Заметный вклад в интенсивность этой полосы вносят и ионы  $V^{4+}$  (ионы ванадила  $VO^{2+}$ ). Спектроскопические данные подтверждают совместное присутствие в исследованном образце голубого диопсида и ионов  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$  ( $VO^{2+}$ ) с заметным преобладанием первого. Важная предпосылка формирования голубой окраски диопсида — низкое содержание ионов железа, особенно  $Fe^{3+}$ . Чем больше железа, особенно ионов  $Fe^{3+}$ , тем меньше шансов появления голубой окраски и увеличение шансов образования зеленой окраски диопсида. Очень слабую полосу поглощения 460 нм следует отнести к ионам  $Fe^{3+}$  в позициях M1.

Таким образом, голубой диопсид образуется в среде, богатой магнием, кальцием и бедной железом, при высоких температурах, отвечающих области устойчивости диопсида, и достаточно высоком окислительном потенциале среды. Такая обстановка может создаваться в скарнах, образующихся по осадочным доломитам, содержащим захороненную ванадий содержащую органику.

## Благодарность

Авторы признательны Г. Р. Ломаевой и Ю. В. Ким за помощь в работе с литературой, аналитикам Г. Н. Загузину, М. В. Нохоевой, А. С. Малакшиновой.

## Литература

- Азаренко, О. И. (2012). Дорога к Усинскому месторождению марганца. В: *Проблемы геологии и освоения недр: тр. XVI Междунар. симп. им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвящ. 110-летию со дня основания горно-геол. образ. в Сибири*. Т. 1. Томск: ТПУ, 1, 48–50.
- Ахмедов, Д. А. (2011). Минералогия магниезильных скарнов Тажеранского щелочного массива (Прибайкалье). *Молодежь и наука: сб. мат-лов VII Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвящ. 50-летию первого полета человека в космос*. [online] Красноярск: СФУ. Доступно на: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2011/section20.html> [Дата доступа 22.01.2019].
- Бахтин, А. И. (1985). *Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм*. Казань: Изд-во КГУ.
- Бозин, А. В. (1977). О голубом диопсиде Кузнецкого Алатау. *Минералы и горные породы Красноярского края*. Красноярск, 39–43.
- Буканов, В. В. (2014). *Цветные камни и коллекционные минералы. Энциклопедия*. СПб.: [б. и.].
- Гурулев, С. А. (1981). О названии голубой разновидности диопсида. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, 110 (1), 97–99.
- Гурулев, С. А., Костюк, В. П., Мануйлова, М. М., Рафиенко, Н. И. (1965). О находке голубого диопсида в Сибири. *Доклады АН СССР*, 163 (2), 443–446.
- Задов, А. Е., Перцев, Н. Н., Белаковский, Д. И., Чуканов, Н. В., Кузнецова, О. Ю. (2004). Фошагит и гиллебрандит из скарновых ксенолитов Йоко-Довыренского массива. *Записки Российского минералогического общества*, 133 (1), 73–83.
- Зарубина, Е. С., Расцветаева, Р. К., Русаков, В. С., Николаев, А. Г., Вагизов, Ф. Г., Бахтин, А. И., Варламов, Д. А., Чуканов, Н. В., Ананьев, С. А., Аксенов, С. М. (2024). Кристаллохимия минералов со шпинелевыми модулями: новые данные о симметрии, структуре и особенностях распределения катионов в ташелгите  $CaMgFe^{2+}Al_9O_{16}(OH)$ . *Журнал структурной химии*, 65 (6), 127721.
- Кислов, Е. В. (1998). *Йоко-Довыренский расслоенный массив*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН.
- Конев, А. А. и Самойлов, В. С. (1974). *Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии*. Новосибирск: Наука.
- Конев, А. А., Воробьев, Е. И., Лазебник, К. А. (1996). *Минералогия Мурунского щелочного массива*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, Науч.-изд. центр ОИГГМ.

- Лаврентьев, Ю. Г., Корольюк, В. Н., Усова, Л. В., Нигматулина, Е. Н. (2015). Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100. *Геология и геофизика*, 56 (10), 1813–1824. <https://doi.org/10.15372/GiG20151005>
- Марфунин, А. С. (1974). *Введение в физику минералов*. М.: Недра.
- Охапкин, Н. А. (1963). Пироксены диопсид-геденбергитового ряда и гранаты Иттюйского месторождения меди и вольфрама (Кузнецкий Алатау). *Геология и геофизика*, 2, 117–122.
- Перцев, Н. Н. и Шабынин, Л. И. (1978). Скарновые, карбонатные и бруситовые ксенолиты Йоко-Довыренского массива. *Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях*. М.: Наука, 85–96.
- Платонов, А. Н. (1976). *Природа окраски минералов*. Киев: Наукова думка.
- Платонов, А. Н., Хоменко, В. М., Беличенко, В. П. (1984). Оптические спектры поглощения ванадийсодержащего диопсида — лавровита. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, 113 (6), 724–727.
- Пятов, О. И. и Шелковников, А. Д. (1977). Новые находки виолана в Восточном Саяне. *Минералы и горные породы Красноярского края*. Красноярск, 43–44.
- Свиридов, Д. Т., Свиридова, Р. К., Смирнова, Ю. Ф. (1976). *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*. М.: Наука.
- Симакин, А. Г., Кислов, Е. В., Салова, Т. П., Шапошникова, О. Ю., Некрасов, А. Н. (2019). Восстановленный углекислый флюид как фактор рудогенеза на примере аподолмитовых скарнов Йоко-Довыренского массива. *Петрология*, 27 (1), 4–18. [doi.org/10.31857/S0869-59032714-18](https://doi.org/10.31857/S0869-59032714-18)
- Хоменко, В. М., Платонов, А. Н., Стешин, В. А. (1986). Структура и образование центров голубой окраски диопсидов из скарнов. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, 115 (6), 689–698.
- Ariskin, A., Danyushevsky, L., Nikolaev, G., Kislov, E., Fiorentini, M., McNeill, A., Kostitsyn, Yu., Goe-mann, K., Feig, S., Malyshev, A. (2018). The Dovyren Intrusive Complex (Southern Siberia, Russia): Insights into dynamics of an open magma chamber with implications for parental magma origin, composition, and Cu-Ni-PGE fertility. *Lithos*, 302–303, 242–262. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.001>
- Ballhausen, C. J. and Gray, H. B. (1962). The Electronic Structure of the Vanadyl Ion. *Inorganic Chemistry*, 1 (1), 111–122.
- Bosshart, G. (1983). Cobalt Glass as a Lapis Lazuli Imitation. *Gems & Gemology*, 19 (4), 228–231.
- Canil, D. and Fedortchouk, Y. (2001). Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with application to modern and ancient picrites. *Canadian Mineralogist*, 39, 319–330. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.2.319>
- Caucia, F., Scacchetti, M., Marinoni, L., Gilio, M., Langone, A., Bartoli, O., Vanotti, M., Foianini, I. (2021). An Attractive Blue Diopside from Sissone Valley, Western Alps, Italy. *Minerals*, 11, 837. <https://doi.org/10.3390/min11080837>
- Chukanov, N. V., Fischer, R. X., Kazheva, O. N., Aksenov, S. M. (2023). Gladstone — Dale compatibility, electronic polarizability and vibrational spectroscopy of minerals and inorganic compounds with V<sup>4+</sup>O and V<sup>4+</sup>O<sub>2</sub> vanadyl groups. *Acta Crystallographica B*, 79, 336–343.
- Diella, V., Bocchio, R., Caucia, F., Marinoni, N., Langone, A., Possenti, E. (2021). New Insights for Gem-Quality Mn-Bearing Diopside-Omphacite, Violane Variety, from Saint Marcel (Val D'Aosta, Italy): Its Trace Elements and Spectroscopic Characterization. *Minerals*, 11, 171. <https://doi.org/10.3390/min11020171>
- Ikeda, K. and Yagi, K. (1972). Synthesis of kosmochlor and phase equilibria in the join CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — NaCr-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 39, 63–72.
- Ikeda, K. and Yagi, K. (1977). Experimental study on the phase equilibria in the join CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — CaCr-CrSiO<sub>6</sub> with special reference to the blue diopside. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 61, 91–106.
- Ikeda, K. and Yagi, K. (1982). Crystal-field spectra for blue and green diopsides synthesized in the join CaMg-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — CaCrAlSiO<sub>6</sub> with special reference to the blue diopside. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81, 113–118.
- Mao, H. K., Bell, P. M., Dickey, J. S. (1972). Comparison of the crystal-field spectra of natural and synthetic chrome diopside. *Carnegie Institution Washington Yearbook*, 71, 538–541.

- Pyeong, S. M. and Yi, B. H. (2014). The influence of Co and Fe on the color change of diopside crystals. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 24 (5), 183–189. (In Korean with English abstract)
- Scheiber, H. D. (1977). On the nature of synthetic blue diopside crystals: the stabilization of tetravalent chromium. *American Mineralogist*, 62 (5/6), 522–527.
- Schreiber, H. D., Ikeda, K., Yagi, K. (1978). Chromium, blue diopside, and experimental petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66 (3), 341–344. <https://doi.org/10.1007/bf00373419>
- Weber, M. J. and Riseberg, L. A. (1971). Optical Spectra of Vanadium Ions in Yttrium Aluminum Garnet. *Journal of Chemical Physics*, 55 (5), 2032–2038.
- Wenzel, T., Baumgartner, L. P., Brüggemann, G. E., Konnikov, E. G., Kislov, E. V. (2002). Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: the Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia). *Journal of Petrology*, 43 (11), 2049–2074.
- Williams, C., Williams, B., Laurs, B. M. (2020). Blue Diopside from Russia. *Journal of Gemmology*, 37 (2), 124–126.

Статья поступила в редакцию 16 мая 2024 г.  
Статья рекомендована к печати 24 февраля 2025 г.

#### Информация об авторах:

Бахтин Анатолий Иосифович — [anatolij-nikolaev@yandex.ru](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.ru)

Николаев Анатолий Германович — <https://orcid.org/0000-0002-8082-6536>,  
[anatolij-nikolaev@yandex.ru](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.ru)

Кислов Евгений Владимирович — <https://orcid.org/0000-0003-2266-0942>, [evg-kislov@ya.ru](mailto:evg-kislov@ya.ru)

Ягудина Лолита Дамировна — [lolita-usmanova@yandex.ru](mailto:lolita-usmanova@yandex.ru)

Хасанова Наиля Мидхатовна — <https://orcid.org/0000-0002-5642-2283>, [nailia.khasanova@kpfu.ru](mailto:nailia.khasanova@kpfu.ru)

### Nature of the blue diopside color from scarns, Yoko-Dovyren massif\*

A. I. Bakhtin<sup>1</sup>, A. G. Nikolaev<sup>1</sup>, E. V. Kislov<sup>2</sup>,  
L. D. Yagudina<sup>1</sup>, N. M. Khasanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kazan (Volga Region) Federal University,  
18, ul. Kremlevskaya, Kazan, 420008, Russian Federation

<sup>2</sup> Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences,  
6, ul. Sakhyanova, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation

**For citation:** Bakhtin, A. I., Nikolaev, A. G., Kislov, E. V., Yagudina, L. D., Khasanova, N. M. (2025). Nature of the blue diopside color from scarns, Yoko-Dovyren massif. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 70 (2), 423–447. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2025.210> (In Russian)

It is an overview of the findings of blue diopside — an original jewelry-ornamental and collectible stone. It was discovered in 1960 in xenoliths of the Yoko-Dovyren dunite-troktolite-gabbro massif (Northern Baikal region), then in the Kuznetsk Alatau, Western Baikal Region, Eastern Sayan, Mountain Shoria, Aldan, and in the Italian Alps. The blue diopside

---

\* The work was supported by the Ministry of Education and Science of Russia under the agreement no. 075-15-2022-299 on granting in the form of subsidies from the federal budget for state support of creation and development of the world-class scientific center “Rational development of liquid hydrocarbon reserves of the planet” and within the framework of Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences project, state reg. no. AAAA-A21-121011390003-9 using the equipment of the Geospectr collaborative center of Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude).

is found in dolomite rocks in exocontacts and xenoliths of intrusions of ultramafite-mafite, syenite, diorite, alkaline composition. The composition and properties of the blue diopside of the Yoko-Dovyren massif have been studied. The dominant wide intense absorption band is 625 nm, it forms a transmission window with a minimum at 480 nm (blue area) together with a relatively weak absorption in the violet area.  $V^{3+}_{VI}$  ions play a dominant role in its formation.  $V^{4+}$  ions — vanadyl  $VO^{2+}$  ions also make a noticeable contribution to the intensity of this band. An important prerequisite for the blue color is the low content of Fe ions and, especially,  $Fe^{3+}$ . The blue diopside is formed in an environment, rich in Mg, Ca and poor in Fe, at high temperatures and a sufficiently high oxidative potential of the environment. This is the environment of skarns formed by sedimentary dolomites containing buried vanadium-containing organic matter.

*Keywords:* blue diopside, Yoko-Dovyren massif, color, vanadium.

## References

- Akhmedov, D. A. (2011). Mineralogy of magnesian skarns of the Tazheran alkaline massif (Baikal region). *Molodezh I nauka. Sbornik materialov VII Vserossiyskoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii studentov, aspirantov I molodykh uchenykh, posvyashennoy 50-letiyu pervogo poleta cheloveka v kosmos*. [online] Krasnoyarsk: Siberian Federal University. Available at: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2011/section20.html> [Accessed 22.01.2019]. (In Russian)
- Ariskin, A., Danyushevsky, L., Nikolaev, G., Kislov, E., Fiorentini, M., McNeill, A., Kostitsyn, Yu., Goe-mann, K., Feig, S., Malyshev, A. (2018) The Dovyren Intrusive Complex (Southern Siberia, Russia): In-sights into dynamics of an open magma chamber with implications for parental magma origin, composition, and Cu-Ni-PGE fertility. *Lithos*, 302–303, 242–262. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.001>
- Azarenko, O. I. (2012). Road to the Usinsk manganese deposit. *Problemy geologii i osvoeniia nedr: Trudy XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M. A. Usova studentov i molodykh uchenykh, posviashennogo 110-letiiu so dnia osnovaniia gorno-geologicheskogo obrazovaniia v Sibiri*. Vol. 1. Tomsk: Tomsk State University, 48–50. (in Russian)
- Bakhtin, A. I. (1985). *Rock-forming silicates: optical spectra, crystal chemistry, color patterns, typomorphism*. Kazan: Kazan State University Press. (In Russian)
- Ballhausen, C. J. and Gray, H. B. (1962). The Electronic Structure of the Vanadyl Ion. *Inorganic Chemistry*, 1 (1), 111–122.
- Bosshart, G. (1983). Cobalt Glass as a Lapis Lazuli Imitation. *Gems and Gemology*, 19 (4), 228–231.
- Bozin, A. V. (1977). About blue diopside of Kuznetsk Alatau. *Minerals and rocks of Krasnoyarsk Krai*. Krasnoyarsk, 39–43. (In Russian)
- Bukanov, V. V. (2014). *Color stones and collection minerals. Encyclopedia*. St. Petersburg: [s. n.]. (In Russian)
- Canil, D. and Fedortchouk, Y. (2001). Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with application to modern and ancient picrites. *Canadian Mineralogist*, 39, 319–330. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.2.319>
- Caucia, F., Scacchetti, M., Marinoni, L., Gilio, M., Langone, A., Bartoli, O., Vanotti, M., Foianini, I. (2021). An Attractive Blue Diopside from Sissone Valley, Western Alps, Italy. *Minerals*, 11, 837. <https://doi.org/10.3390/min11080837>
- Chukanov, N. V., Fischer, R. X., Kazheva, O. N., Aksenov, S. M. (2023). Gladstone — Dale compatibility, electronic polarizability and vibrational spectroscopy of minerals and inorganic compounds with  $V^{4+}O$  and  $V^{4+}O_2$  vanadyl groups. *Acta Crystallographica B*, 79, 336–343.
- Diella, V., Bocchio, R., Caucia, F., Marinoni, N., Langone, A., Possenti, E. (2021). New Insights for Gem-Quality Mn-Bearing Diopside-Omphacite, Violane Variety, from Saint Marcel (Val D'Aosta, Italy): Its Trace Elements and Spectroscopic Characterization. *Minerals*, 11, 171. <https://doi.org/10.3390/min11020171>
- Gurulev, S. A. (1981). About the name of a blue kind of diopside. *Bulletin of the All-Union Mineralogical Society*, 110 (1), 97–99. (In Russian)
- Gurulev, S. A., Kostiyuk, V. P., Manuylova, M. M., Rafiyenko, N. I. (1965). About a find of blue diopside in Siberia. *Doklady of Academy of Sciences of the USSR*, 163 (2), 443–446. (In Russian)

- Ikeda, K. and Yagi, K. (1972). Synthesis of kosmochlor and phase equilibria in the join  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 39, 63–72.
- Ikeda, K. and Yagi, K. (1977). Experimental study on the phase equilibria in the join  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{CaCrSi}_2\text{O}_6$  with special reference to the blue diopside. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 61, 91–106.
- Ikeda, K. and Yagi, K. (1982). Crystal-field spectra for blue and green diopsides synthesized in the join  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{CaCrAlSiO}_6$  with special reference to the blue diopside. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81, 113–118.
- Khomenko, V.M., Platonov, A.N., Steshin, V.A. (1986). Structure and formation of the centers of blue colour of diopsides from skarns. *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva*, 115 (6), 689–698. (In Russian)
- Kislov, E.V. (1998). *Yoko-Dovyren layered massif*. Ulan-Ude, Buryat Scientific Centre of Siberian Department of the RAS Press. (In Russian)
- Konev, A.A. and Samoylov, V.S. (1974). *Contact metamorphism and metasomatism in aureole of the Tazheran alkaline intrusion*. Novosibirsk: Nauka Publ. (In Russian)
- Konev, A.A., Vorobyov, E.I., Lazebnik, K.A. (1996). *Mineralogy of Murun alkaline massif*. Novosibirsk: Siberian Branch of the RAS, Joint Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy Press. (In Russian)
- Lavrent'ev, Y.G., Korolyuk, V.N., Usova, L.V., Nigmatulina, E.N. (2015). Electron probe microanalysis of rock-forming minerals with a JXA-8100 electron probe microanalyzer. *Russian Geology and Geophysics*, 56 (10), 1428–1436. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.09.005>
- Mao, H.K., Bell, P.M., Dickey, J.S. (1972). Comparison of the crystal-field spectra of natural and synthetic chrome diopside. *Carnegie Institution Washington Yearbook*, 71, 538–541.
- Marfunin, A.S. (1974). *Introduction to mineral physics*. Moscow: Nedra Publ. (In Russian)
- Okhupkin, N.A. (1963). Piroksenyy diopsid-gedenbergitovogo ryada i granaty Ityuyskogo mestorozhdeniya medi i volframa. Pyroxenes of diopside-hedenbergite row and garnets of the Ityuy copper and tungsten deposit (Kuznetsk Alatau). *Geology and Geophysics*, 2, 117–122. (In Russian)
- Pertsev, N.N. and Shabynin, L.I. (1978). Skarn, carbonate and brucite xenoliths of the Yoko-Dovyren massif. *Kontaktovye protsessy i orudnenie v gabbro-peridotitovykh intruziyakh. Contact processes and mineralization in a gabbro-peridotite intrusions*. Moscow: Nauka Publ., 85–96. (In Russian)
- Platonov, A.N. (1976). *Nature of minerals colour*. Kiev: Naukova dumka Publ. (In Russian)
- Platonov, A.N., Homenko, V.M., Belichenko, V.P. (1984). Optical spectrums of absorption of vanadium-bearing diopside — the lavrovit. *Bulletin of the All-Union Mineralogical Society*, 113 (6), 724–727. (In Russian)
- Pyatov, O.I. and Shelkovnikov, A.D. (1977). New finds of a violan in East Sayan. *Minerals and rocks of Krasnoyarsk Krai*. Krasnoyarsk, 43–44. (In Russian)
- Pyeong, S.M. and Yi, B.H. (2014). The influence of Co and Fe on the color change of diopside crystals. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 24 (5), 183–189. (In Korean with English abstract)
- Scheiber, H.D. (1977). On the nature of synthetic blue diopside crystals: the stabilization of tetravalent chromium. *American Mineralogist*, 62 (5/6), 522–527.
- Schreiber, H.D., Ikeda, K., Yagi, K. (1978). Chromium, blue diopside, and experimental petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66 (3), 341–344. <https://doi.org/10.1007/bf00373419>
- Simakin, A.G., Kislov, E.V., Salova, T.P., Shaposhnikova, O.Yu., Nekrasov, A.N. (2019). Reduced  $\text{CO}_2$  Fluid as an Agent of Ore-Forming Processes: A Case Study of Dolomite-Replacement Skarns at the Yoko-Dovyren Massif. *Petrology*, 27 (1), 1–16. <https://doi.org/10.1134/s086959111901003x>
- Sviridov, D.T., Sviridova, R.K., Smirnova, Yu. F. (1976). *Optical spectra of transition metal ions in crystals*. Moscow: Nauka Publ. (In Russian)
- Weber, M.J. and Riseberg, L.A. (1971). Optical Spectra of Vanadium Ions in Yttrium Aluminum Garnet. *Journal of Chemical Physics*, 55 (5), 2032–2038.
- Wenzel, T., Baumgartner, L.P., Brüggemann, G.E., Konnikov, E.G., Kislov, E.V. (2002). Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: The Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia). *Journal of Petrology*, 43 (11), 2049–2074.
- Williams, C., Williams, B., Laurs, B.M. (2020). Blue Diopside from Russia. *Journal of Gemmology*, 37 (2), 124–126.

- Zadov, A. E., Pertsev, N. N., Belakovsky, D. I., Chukanov, N. V., Kuznetsova, O. Yu. (2004). Foshagite and hillebrandite from the skarn xenoliths of the Yoko-Dovyrensky massif. *Zapiski Rossiiskogo mineralogicheskogo obshchestva*, 133 (1), 73–83. (In Russian)
- Zarubina, E. S., Rastsvetaeva, R. K., Rusakov, V. S., Nikolaev, A. G., Vagizov, F. G., Bakhtin, A. I., Varlamov, D. A., Chukanov, N. V., Ananyev, S. A., Aksenov, S. M. (2024). Crystal Chemistry of Minerals with Spinel Modules and New Data on the Symmetry, Structure, and Cation Distribution Features in Tashelgite,  $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$ . *Journal of Structural Chemistry*, 65 (6), 1129–1148. (In Russian)

Received: May 16, 2024  
Accepted: February 24, 2025

Authors' information:

Anatoly I. Bakhtin — [anatolij-nikolaev@yandex.ru](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.ru)

Anatoly G. Nikolaev — <https://orcid.org/0000-0002-8082-6536>, [anatolij-nikolaev@yandex.ru](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.ru)

Evgeniy V. Kislov — <https://orcid.org/0000-0003-2266-0942>, [evg-kislov@ya.ru](mailto:evg-kislov@ya.ru)

Lolita D. Iagudina — [lolita-usmanova@yandex.ru](mailto:lolita-usmanova@yandex.ru)

Nailia M. Khasanova — <https://orcid.org/0000-0002-5642-2283>, [nailia.khasanova@kpfu.ru](mailto:nailia.khasanova@kpfu.ru)