

Минералогия включений в коэсит-содержащих алмазах по данным КР-картирования

Серебрянников А.О. , Логвинова А.М., Михайленко Д.С.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, aos_97@ngs.ru

Аннотация. Методом конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) были изучены пять минеральных включений в кристаллах алмаза. Среди этих минеральных включений три являются коэситом, который характеризуется хорошей сохранностью и отсутствием видимых трещин вокруг. Согласно КР-спектроскопии, эти включения имеют значительное смещение основного пика (520.6 см^{-1}) в более высокочастотную область. Расчет остаточного давления для этих включений показал диапазон от 3.2 до 4.3 ГПа. Кроме того, были изучены два полифазных включения, которые представлены сростаниями: 1) Na-клинопироксена и не идентифицированного минерала (основные пики 220 и 284 см^{-1}); 2) карбоната, анатаза и санидина. Полученные нами предварительные результаты указывают на важную роль карбонатов при кристаллизации алмазов.

Ключевые слова: коэсит, алмаз, омфациит, минеральные включения, конфокальная спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Mineralogy of inclusions in coesite-bearing diamonds based on Raman mapping

Serebriannikov A.A. , Logvinova A.M., Mikhailenko D.S.

V.S. Sobolev institute of geology and mineralogy SB RAS, Novosibirsk, aos_97@ngs.ru

Abstract. Five mineral inclusions in diamond crystals were studied by confocal Raman spectroscopy (scattering spectroscopy). Among these mineral inclusions, three are coesites, which are characterized by good preservation and absence of visible cracks around them. According to Raman spectroscopy, these inclusions are characterized by a significant shift of the main peak (520.6 cm^{-1}) to a higher frequency region. Calculation of the residual pressure for these inclusions showed a pressure range from 3.2 to 4.3 GPa. In addition, two polyphase inclusions were studied, which are represented by the intergrowth of: 1) Na-clinopyroxene and an unidentified mineral (main peaks 220 and 284 cm^{-1}); 2) carbonate, anatase, and sanidine. Our preliminary results point to the important role of carbonates in the crystallization of diamonds.

Keywords: coesite, diamond, omphacite, mineral inclusions, Raman spectroscopy.

Введение

Из-за своих уникальных структурных особенностей алмаз является прекрасным контейнером, позволяющий включениям, заключённым в нём, сохранять информацию об истинных мантийных условиях в практически первозданном виде (Stachel, Harris, 2008). Все включения в алмазах можно разделить на два парагенетических типа: перидотитовый (Р-тип) и эклогитовый (Э-тип) (Соболев, 1974).

Коэсит – высокобарическая полиморфная модификация SiO_2 . Коэсит является типичным минералом эклогитового парагенезиса (Соболев, 2006) и свидетельствует о субдукционной природе протолита (например, Jacob, 2004). Вместе с коэситом диагностированы другие типичные (гроссуляр-альмандиновый гранат, Na-клинопироксен, рутил, кианит, карбонаты) и экзотические (оливин, ортопироксен, Cr-пироп) минеральные включения в кристаллах алмаза (Smith et al., 2022).

На сегодняшний день, данные о коэситсодержащих алмазах являются довольно разрозненными (описано ~ 250 включений), во-первых, из-за общего преобладания алмазов Р-типа над Э-типом (Stachel, 2014), а во-вторых, из-за малого количества включений коэсита в алмазе (не более 22 %) – наибольшие пропорции содержания коэсита в алмазах относятся к алмазам Венесуэлы (22 %) и лампроитовой трубки Аргайл (19 %) (Sobolev et al., 1999).

Среди обширного набора методов изучения включений в алмазах, таких как LA-ICP-MS, SIMS, EMPA, сканирующей микроскопии и прочих, можно выделить метод конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света. К его плюсам можно отнести относительно низкую стоимость, неразрушающее воздействие лазера, оперативность съёмки, довольно низкие требования к пробоподготовке и возможность изучения включений *in situ*. Последнее достоинство открывает нам доступ к барометрии и возможность изучения остаточного давления во включениях в кристаллах алмаза. Включения коэсита, наряду с гранатом, оливином и клинопироксеном с 90-х гг. прошлого века используются для барометрии в алмазах, которая базируется на смещении основных КР-линий (Liu et al., 1990; Izraeli et al., 1999; Sobolev et al., 2000). Разница в смещении пика в зависимости от ориентации кристалла коэсита пренебрежимо мала, что облегчает барометрические исследования, в отличие от, например, алмаза, где разница в смещении моды по $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ составляет $1,5 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$.

Основной целью нашего исследования является систематическое изучение включений коэсита в алмазах методом КР-спектроскопии для реконструкции условий алмазообразования в мантии Земли.

Методика

Визуальное определение минеральных включений в кристаллах алмаза проводилось использованием микроскопа Olympus BX51, совмещенного с фото-видеокамерой высокого разрешения Olympus COLOR VIEW III.

КР-картирование включений в алмазе было выполнено с использованием системы для конфокальной КР-спектроскопии WITec alpha300AR (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, г. Новосибирск), лазером с длиной волны 532 nm, с максимальным размером картируемой области $70 \times 70 \text{ мкм}$ и разрешением 140×140 точек, интервал накопления спектра в каждой точке 0.2 с.

Остаточное давление в кристаллах коэсита в алмазе было определено по смещению основного пика КР-спектра (рис. 1). Наиболее интенсивная мода коэсита 520.6 см^{-1} (атмосферное давление) совершает сдвиг $+2.9(\pm 0.1) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ при гидростатическом сжатии (Hemley, 1987).

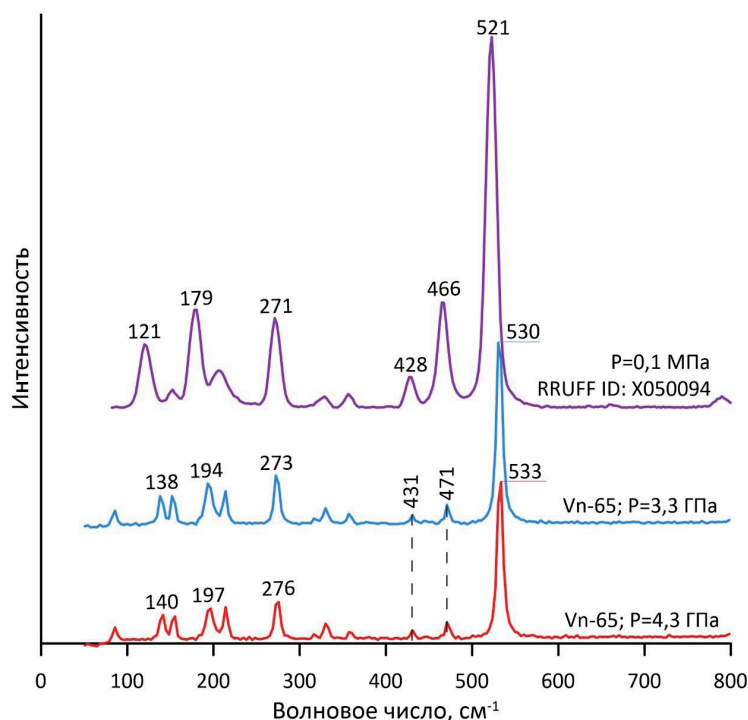


Рис. 1. Зависимость положения пиков коэсита от давления.

Fig. 1. Dependence of the coesite peaks position on pressure.

Результаты и их обсуждение

Было произведено КР-картирование трех не выведенных включений коэсита в алмазе (2 кристалла в образце Vn-97/2 и 1 в Vn-65), а также двух полифазных включений в коэсит-содержащих алмазах Венесуэлы (Vn и Vn-65).

Отсутствие каких-либо трещин или других признаков пластической деформации, кроме сильного тангенциального напряжения в той части алмаза, что примыкает к небольшому включению, свидетельствует о практически идеальных условиях сохранности включения. С другой стороны, маленькие трещины и сильно деформированные области в алмазе, примыкающие к крупному включению, свидетельствуют о возможном сбросе давления. В отличие от множества предшествующих исследований, включение коэсита не было выведено на поверхность шлифовкой, и включение анализировалось *in situ*, глубоко внутри алмаза во избежание сбросов остаточных давлений.

Первое полифазное включение (Vn) представляет собой сростание Na-клинопироксена (основной пик на 1016 см^{-1}) и не идентифицированного минерала (основные пики 220 и 284 см^{-1}) в соотношении $\approx 30:70$, размером $40 \times 30\text{ мкм}$, которые расположены в центральной части минерала-хозяина – алмаза.

Второе полифазное включение находится в одной ростовой зоне с включением коэсита (Vn-65) (рис. 2) и представляет собой сростание карбоната, анатаза и санидина в соотношении $\approx 5:10:85$ (рис. 3). КР-спектр анатаза характеризуется наличием основного пика на 145 см^{-1} и дополнительных на 397 , 516 и 640 см^{-1} . КР-спектр карбоната имеет мощный основной пик на 1090 см^{-1} . Включения анатаза и карбоната $40 \times 20\text{ мкм}$ находятся в одной ростовой зоне кристалла алмаза.

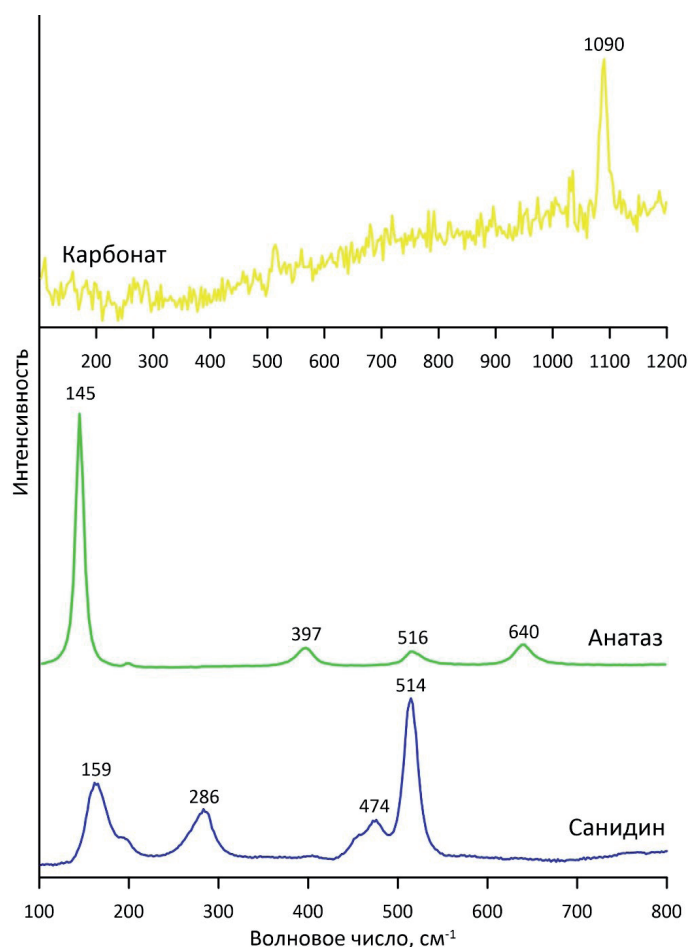


Рис. 2. Спектры карбоната, анатаза и санидина из трёхфазного включения (Vn-65).

Fig. 2. Carbonate, anatase, and sanidine spectra of a three-phase inclusion (Vn-65).

Включение коэсита #1 (Vn-97/2) имеет размеры $30 \times 35\text{ мкм}$ и характеризуется отрицательной формой алмаза. Включение располагается в центральной части алмаза-хозяина. КР-спектры коэсита характеризуются основным пиком 533 см^{-1} и дополнительным 274 см^{-1} . Смещение основной моды коэсита (520.6 см^{-1}) в этом включении составляет 15.4 см^{-1} и рассчитанное остаточное давление составляет 4.3 ГПа без каких-либо существенных вариаций по объему включения.

Второе включение коэсита #2 (Vn-97/2) имеет размеры $30 \times 25\text{ мкм}$ и характеризуется отрицательной формой алмаза. Включение располагается в краевой части алмаза-хозяина. Вокруг включения коэсита наблюдается эффект гало, вызванный сбросом давления алмазе-хозяине; это подтверждается также интенсивностью КР-спектра алмаза со смещением основного пика в низкочастотную область (1332 см^{-1}). КР-спектры коэсита характеризуются основными пиками от 530 до 533 см^{-1} и дополнительными от 273 до 274 см^{-1} . Смещение основной моды коэсита в этом включении составляет от 12.4 до 15.4 см^{-1} . Давление варьирует от 3.2 ГПа в центральной части до 4.3 ГПа в краевой части включения коэсита.

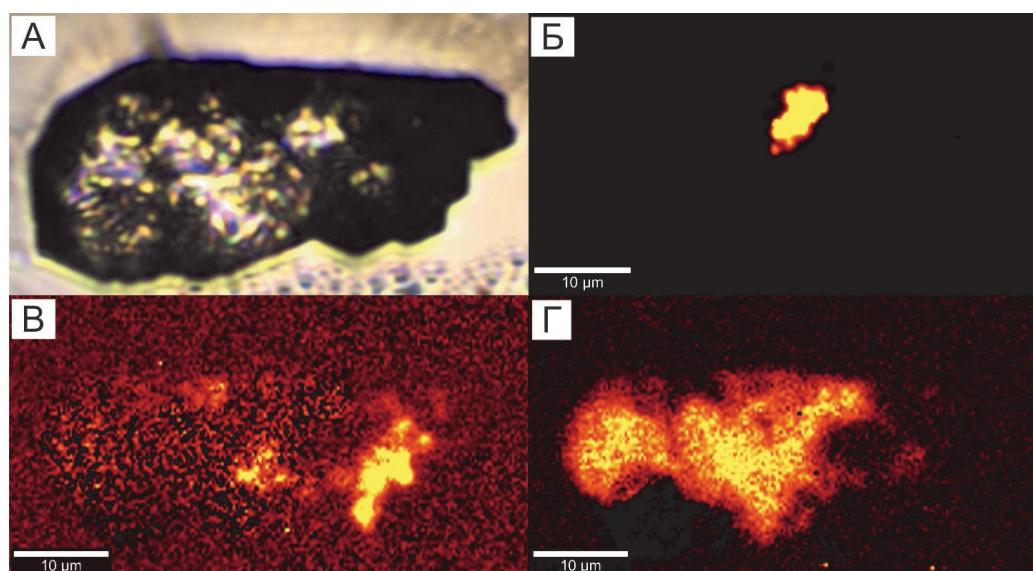


Рис. 3. Трёхфазное включение в алмазе Vn-65. А – фотография включения в проходящем свете; Б–Г – изображения, полученные с помощью КР-картирования, где яркость показывает интенсивность выбранного пика в точке: Б – анатаз; В – карбонат; Г – санидин.

Fig. 3. Three-phase inclusion in diamond Vn-65. A, photograph of the inclusion in an optical microscope; Б–Г – images obtained using Raman mapping, where the brightness shows the intensity of the selected peak at the point: Б, anatase; В, carbonate; Г, sanidine.

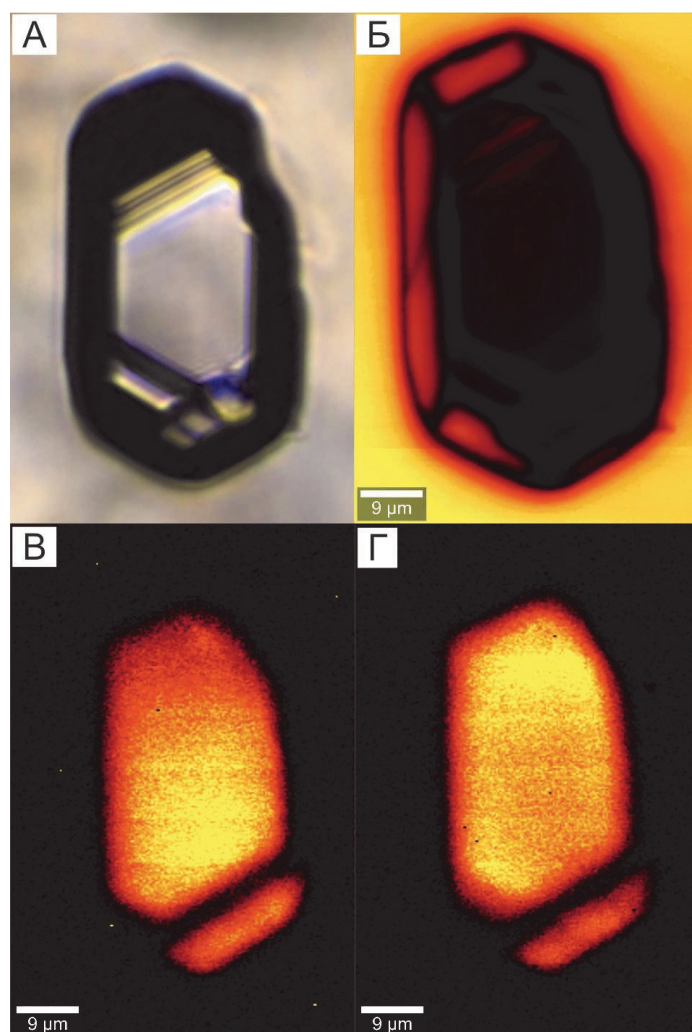


Рис. 4. Включение коэсита в алмазе Vn-65. А – фотография включения в проходящем свете; Б–Г – изображения, полученные с помощью КР-картирования, где яркость показывает интенсивность выбранного пика в точке. Б – алмаз (1336 cm^{-1}); В – коэсит (528 cm^{-1}); Г – коэсит (540 cm^{-1}).

Fig. 4. Coesite inclusion in diamond Vn-65. A, photograph of the inclusion in an optical microscope; Б–Г, images obtained using Raman mapping, where the brightness shows the intensity of the selected peak at the point: Б – diamond (1336 cm^{-1}); В – coesite (528 cm^{-1}); Г – coesite (540 cm^{-1}).

Идиоморфное включение коэсита #3 (Vn-65) (рис. 4) имеет размер $35 \times 60\text{ мкм}$ и располагается в краевой части алмаза-хозяина. КР-спектры коэсита имеют основные пики от 530 до 533 cm^{-1} и дополнительные от 273 до 276 cm^{-1} . Смещение основной моды коэсита в этом включении составляет от 12.4 до 15.4 cm^{-1} , рассчитанное остаточное давление в коэсите варьирует от 3.2 ГПа в центральной части и до 4.3 ГПа в краевой.

Таким образом, метод КР-картирования позволил однозначно идентифи-

цировать высокое остаточное давление в отдельных мантийных включениях, обнаруженных на поверхности Земли.

Стоит отдельно отметить, что включения карбонатов являются достаточно редкими, а в мантийных эклогитах вообще не диагностированными, и описаны были только в литосферных алмазах из трубки Сытыканская (Logvinova et al., 2019). Дальнейшие исследования коэсит-содержащих алмазов должны значительно расширить и дополнить информацию о физико-химических условиях кристаллизации алмазов в мантии Земли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда (проект № 21-77-10006).

Литература

1. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Н.: Наука, 1974. 264 с.
2. Соболев Н.В. Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 1. С. 95–104.
3. Hemley R.J. Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: α -quartz, coesite, and stishovite // High Pressure Research in Mineral Physics. 1987. 39. P. 347–359. <https://doi.org/10.1029/GM039p0347>.
4. Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Raman barometry of diamond formation // Earth and Planetary Science Letters. 1999. V. 173. No 3. P. 351–360. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00235-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00235-6).
5. Jacob D.E. Nature and origin of eclogite xenoliths from kimberlites // Lithos. 2004. No 77. P. 295–316. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.038>
6. Liu L-g., Mernagh T.P., Jaques A.L. A mineralogical Raman spectroscopy study on eclogitic garnet inclusions in diamonds from Argyle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1990. 105. P. 156–161.
7. Logvinova A.M., Shatskiy A.F., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugayeva S.S., Sobolev N.V. Carbonatite melt in type Ia gem diamond // Lithos. 2019. V. 342–343. P. 463–467. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.06.010>.
8. Smith E.M., Krebs M.Y., Genzel P.T., Brenker F.E. Raman Identification of Inclusions in Diamond // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2022. V. 88. No 1. P. 451–473. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.08>.
9. Sobolev N.V., Sobolev V.N., Snyder G.A., Yefimova E.S., Taylor L.A. Significance of Eclogitic and Related Parageneses of Natural Diamonds // International Geology Review. 1999. V. 41. No 2. P. 129–140. <https://doi.org/10.1080/00206819909465135>.
10. Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao A., Boyd F.R. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2000. V. 97. No 22. P. 11875–11879. <https://doi.org/10.1073/pnas.220408697>.
11. Stachel T., Harris J. W. The origin of cratonic diamonds – Constraints from mineral inclusions // Ore Geology Reviews. 2008. V. 34. P. 5–32. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.05.002>.
12. Stachel T. Diamond. Mineralogical Association of Canada Short Course. 2014. 28 p.