

ГЕНЕЗИС АЛМАЗА

УДК 549.211

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР:
РАЗРАБОТКА И ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА

Х. Каги, Ш. Одаке, С. Фукура, Д.А. Зедгенизов*

Geochemical Laboratory, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan

* *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Остаточное давление вокруг минеральных включений в алмазе несет важную информацию о глубине алмазообразования. Характерное напряжение вызывается различием термического расширения и сжимаемости между включением и алмазом-хозяином. Авторы определили остаточное давление вокруг минеральных включений в алмазе из кимберлитовой тр. Интернациональная (Якутия, Россия) с использованием недавно нами разработанной трехмерной системы рамановского картирования. Было установлено максимальное остаточное давление вокруг включений оливина (0.69 ГПа) и хромита (0.75 ГПа). Новый метод предполагает одновременно измерять давление и температуру в момент захвата включения алмазом. Полученные значения для исследованного образца составили 3 ГПа и 447 °С, что существенно ниже *PT*-условий, характерных для мантии. Несколько возможностей обсуждается для объяснения наблюдаемого несоответствия.

Рамановская спектроскопия, алмаз, включения, давление.

RAMAN SPECTROSCOPIC ESTIMATION OF DEPTH OF DIAMOND ORIGIN:
TECHNICAL DEVELOPMENTS AND THE APPLICATION

H. Kagi, Sh. Odake, S. Fukura, and D. Zedgenizov

Residual pressure around mineral inclusions in diamond can provide useful information on the depth of diamond origin. Differential stress between an inclusion and host diamond arises from differences in thermal expansion and compressibility between host diamond and minerals. We determined residual pressure around mineral inclusions in a diamond from the Internatsionalnaya Pipe, Yakutia, Russia, using the three-dimensional Raman mapping system developed recently by our group. The maximum residual pressures around the olivine and chromite inclusions were determined to be 0.69 GPa and 0.75 GPa, respectively. We proposed an advanced method for determining simultaneously pressure and temperature conditions where the mineral inclusions were trapped in the host diamond. The obtained values were 3.0 GPa and 447 °C, but these values are lower than typical *PT*-conditions in the mantle. Several technical possibilities for the discrepancy are discussed.

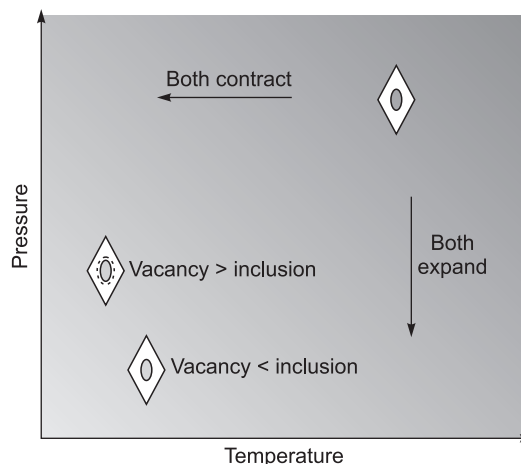
Raman spectroscopy, diamond, inclusions, pressure

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз является уникальным геологическим материалом, содержащим флюидные и минеральные включения, которые потенциально несут информацию с глубин Земли, где происходит его кристаллизация. Включения в алмазах способны сохранять свои первичные химические и изотопные особенности в силу того, что сам алмаз является физически и химически стабильным материалом, образованным в мантии. Его твердость позволяет сохранять остаточное давление, которое связано с глубиной, где алмаз и включения находились в динамическом равновесии. После выноса на поверхность Земли разница в термическом расширении и сжимаемости между алмазом и включениями вызывает остаточное давление вокруг и внутри этих включений (рис. 1). В общих случаях объем включения в алмазе должен становиться меньше, чем занимает заполняющий его минерал, после уменьшения давления и температуры до параметров, в настоящее время соответствующих условиям окружающей среды. Остаточное внутреннее давление порядка 1 ГПа было рассмотрено для многих минеральных включений в алмазах в работах

Рис. 1. Схематическое представление соотношения изменения объемов включения и минерала-хозяина при его подъеме из глубин Земли.

С уменьшением давления объемы включения и минерала-хозяина увеличиваются. Различие в сжимаемости и термическом расширении между включением и минералом-хозяином приводит к возникновению напряжений на границе раздела.



[Schrauder, Navon, 1993; Izraeli et al., 1999; Sobolev et al., 2000; Kagi et al., 2000, 2006; Zedgenizov et al., 2004; Kagi, Fukura, 2009]. В данной статье остаточное давление в алмазе и/или включениях было измерено с использованием методов колебательной спектроскопии: инфракрасного поглощения и рамановской спектроскопии. Частота атомных колебаний молекул и кристаллов чувствительна к давлению, и небольшое остаточное давление в образцах минералов может быть определено из смещения этих колебаний. Таким образом, исследование остаточного давления в минеральных включениях и окружающей их алмазной матрице может дать фундаментальную информацию о глубине образования алмазов. Л. Насдала с соавторами [Nasdala et al., 2005] описали картирование двумерного распределения давления в алмазе вокруг и внутри включений графита. Как отмечено в этой работе, рамановское картирование не мешает измерить давление в алмазе. Распределение давления вокруг графита было неравномерным вследствие того, что упругие свойства графита анизотропны в двух направлениях. Следовательно, для четкого понимания распределения давления вокруг минеральных включений в алмазе необходимо картировать распределение давления в трех пространственных направлениях. Рамановское картирование требует много времени, так как необходимо сканировать образец лазерным пучком в трех измерениях. Например, такое картирование в объеме $400 \times 400 \times 60$ мкм по сетке $4 \times 4 \times 10$ мкм при выдержке 1 с на каждую точку продолжается приблизительно 35 ч. Такие долгие измерения часто подвержены значительному влиянию лабораторных условий. С. Фукура с соавторами [Fukura et al., 2006] продемонстрировали, что на рамановские спектры, полученные на стандартном спектрометре, может влиять изменение комнатной температуры. Отклонение частоты комбинационного рассеяния может повлиять на результаты рамановского картирования и, как следствие, на распределение давления, определяемое из незначительного смещения рамановского спектра алмаза. Недавно мы разработали новую методику рамановской спектроскопии, которая позволяет определять в режиме реального времени энергетически скалированную функцию распределения напряжений, исходя из небольших смещений в рамановских спектрах. При этом была достигнута высокая стабильность длительных измерений (рис. 2). Технические детали рассмотрены в работе [Odake et al., 2008]. При разложении экспериментальных спектров положение рамановской линии алмаза может быть определено с точностью 0.05 см^{-1} , соответствующей величине остаточного давления 0.2 кбар.

В статье приводятся результаты рамановского картирования, полученного с использованием нашей новой методики, для алмаза из тр. Интернациональная (Якутия, Россия), содержащего включения оливина и хромита. Исходя из полученных данных, мы предлагаем новый способ определения *PT*-условий, при которых минеральные включения были захвачены алмазом. Такой метод открывает возможность обозревать глубинные процессы, отраженные в природных алмазах.

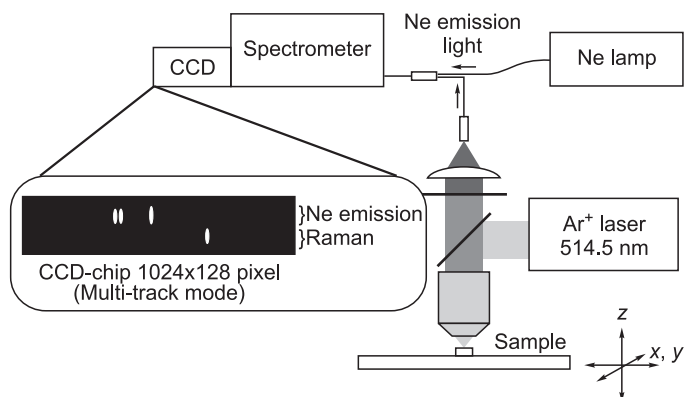


Рис. 2. Схема метода трехмерного рамановского картирования с системой последовательной калибровки длины волны.

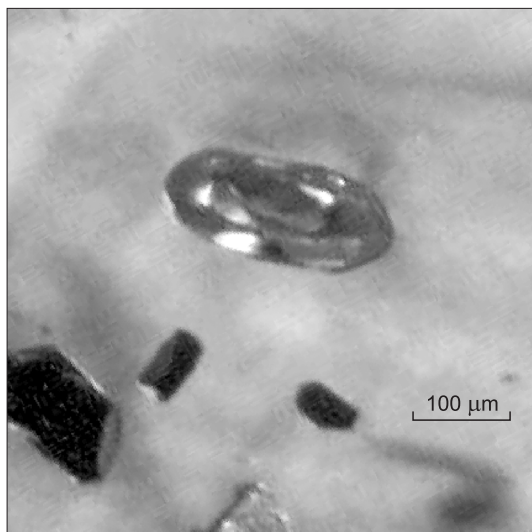


Рис. 3. Полированный образец алмаза из тр. Интернациональная (Россия) в проходящем свете.

Внутри алмаза наблюдаются включения хромита и оливина.

мощи линзы объектива $\times 50$ ($NA = 0.80$; Olympus Optical Co. Ltd.). Ширина щели спектрометра была зафиксирована на 130 μm . С использованием дифракционной решетки с 1800 насечек/мм спектральное разрешение составляет примерно 1.5 cm^{-1} на пиксель. Образец возбуждался излучением 514.5 нм от Ar ионного лазера. Сила тока лазера на поверхности образца составляла 5 мВт, что значительно ниже порога для вызываемых нагревом артефактов [Kagi et al., 1994]. Линия Рэля вычиталась с использованием высокочастотного голографического фильтра (HIPF-514.5-1.0; Kaiser Optical Systems, Inc.). Для уменьшения шумов ПЗС камера автоматически охлаждалась до $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ при помощи элемента Пелтье, по крайней мере, за два часа до начала измерений [Fukura et al., 2006]. Сдвиг частот комбинационного рассеяния был откалиброван по пяти линиям нафталина (C_{10}H_8) на 513.8, 763.8, 1021.6, 1382.2 и 1464.5 cm^{-1} .

Высота предметного столика (ось Z) контролировалась с использованием устройства автоматической фокусировки (AF/ σ ; Flövel Co. Ltd.). Фокусировка на поверхности образца автоматически регулировалась по максимальному блеску в точке отражения лазера, в которой был снят рамановский спектр. Далее столик передвигался на заданную позицию, и спектры снимались с внутренних частей образца. Позиция пика рамановской линии алмаза определялась по разложению кривой функции Гаусса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение остаточного давления вокруг включений. Рамановские спектры алмаза были получены путем картирования образца. Область картирования содержала включения оливина и хромита. Основная рамановская линия алмаза, наблюдаемая на 1333 cm^{-1} при атмосферном давлении, смещается в область более высоких волновых чисел с увеличением давления. В настоящей работе точное положение пика определялось по разложению спектра в каждой измеряемой точке. На рис. 4 показана карта рамановских частот

Рис. 4. Двумерная карта на глубине 50 μm от поверхности образца.

Остаточное давление наблюдается вокруг включений.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ

Образец алмаза для исследования был отобран из тр. Интернациональная. Он был с двух сторон приполирован параллельно плоскости (110) для удобства визуального наблюдения и спектроскопического исследования внутри алмаза. Продолжительность полировки не превышала 20 мин и нагрев алмаза, вызванный трением с полировочным диском, составляет порядка $100\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$. Алмаз содержит несколько включений оливина и хромита размером порядка несколько сотен микрон (рис. 3). Включения в алмазе находятся примерно на расстоянии 50 μm от полированной поверхности. Такое удаление достаточно для сохранения остаточного давления вокруг включений без влияния предварительной полировки.

Метод трехмерного рамановского картирования. Микрорамановская система состоит из оптического микроскопа (BX60; Olympus Corp.), оборудованного управляемым компьютером предметным столиком с шагом 0.1 μm (FC-101G; Sigma Koki Co. Ltd.), единого полихроматора 30 см (250is; Chromex), Ar ионного лазера (5500A; Ion Laser Technology, Inc.) и Si-ПЗС (прибор с зарядовой связью) камеры с разрешением 1024×1280 пикселей (DU-401-BR-DD; Andor Technology, Белфаст, Северная Ирландия). Возбуждающий пучок лазера сфокусирован в сферической точке в объеме примерно $2 \times 2 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^3$ при по-

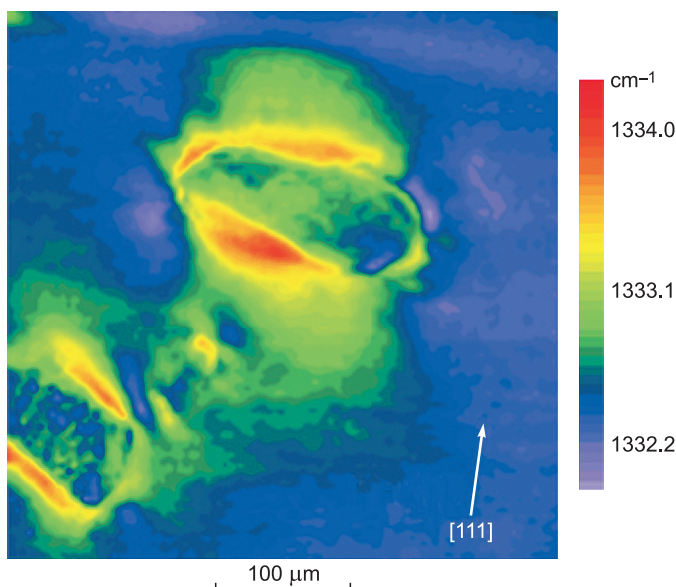


Рис. 5. Трехмерное распределение давления, составленное из карт образца, последовательно снятых от поверхности внутрь.

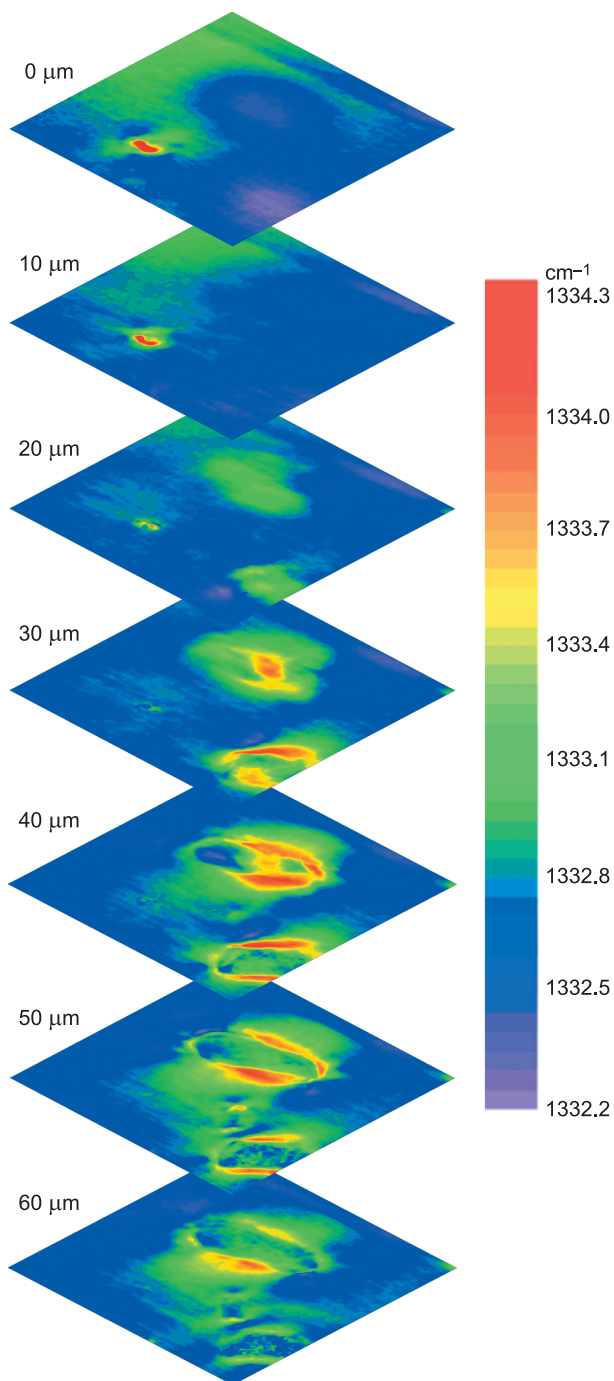
области образца, соответствующей микроскопическому изображению (см. рис. 3), на уровне сканирования под поверхностью 50 мкм. Красные зоны соответствуют локализации наиболее высокого остаточного давления (деформации сжатия), а синие — зонам без фиксируемых напряжений. На рис. 4 видно, что области вокруг включений сжато деформированы. Следует отметить, что остаточное напряжение вокруг включений распределено в основном вдоль направления [111] алмаза. Это свидетельствует о том, что напряжение между включением и алмазом-хозяином неоднородно.

Рамановские карты с шагом 10 мкм внутрь от поверхности показаны на рис. 5. Общая область сканирования составила $400 \times 400 \times 60$ мкм с шагом 4 мкм в горизонтальном направлении и 10 мкм в перпендикулярном направлении. Рамановский спектр записывался в каждой точке в течение 1 с, и общее время сканирования составило порядка 35 ч. Сложение полученных карт позволяет реконструировать трехмерное распределение напряжений и обсудить упругие свойства области взаимодействия алмаза и включений минералов. С увеличением давления частота рамановской линии алмаза на 1333 см^{-1} увеличивается с градиентом $2.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ вдоль направления [111] [Grimsditch et al., 1978]. Максимальные значения давления вокруг включений оливина и хромита, определенные с использованием этого градиента, составили 0.69 и 0.75 ГПа соответственно.

Глубина образования алмаза. В предыдущей главе отмечено, что остаточное давление вокруг включений в алмазе может быть определено по смещению рамановского спектра. Л. Баррон [Barron, 2005] предложил линейную модель внутреннего давления для системы включение—матрица. Модель основана на расположении изохор. Объем минерального включения и объем свободного пространства в алмазе-хозяине совпадают друг с другом при любом давлении как в глубинных зонах Земли, так и на поверхности после выноса, согласно следующему соотношению

$$P_r = \{T_f(A_h - A_i) - P_f(B_h - B_i)\}/B_i, \quad (1)$$

где P_r , T_f и P_f — остаточное давление, температура и давление образования алмаза, A_h , B_h , A_i и B_i — величины термального расширения и сжимаемости алмаза-хозяина (h) и включения минерала (i) соответственно. Остаточное давление в данном случае определяется из рамановских спектров, а T_f и P_f — неизвестные параметры. Так как в (1) существуют две переменные, его невозможно просто решить математически. Предыдущие исследования предполагали брать T_f как значение наиболее характерное для верхней мантии или как рассчитанное из минеральных геотермометров [Navon, 1991; Izraeli et al., 1999; Yamamoto et al., 2007]. Используя эти значения температур, можно определить давление, при котором включение было захвачено в процессе роста алмаза.



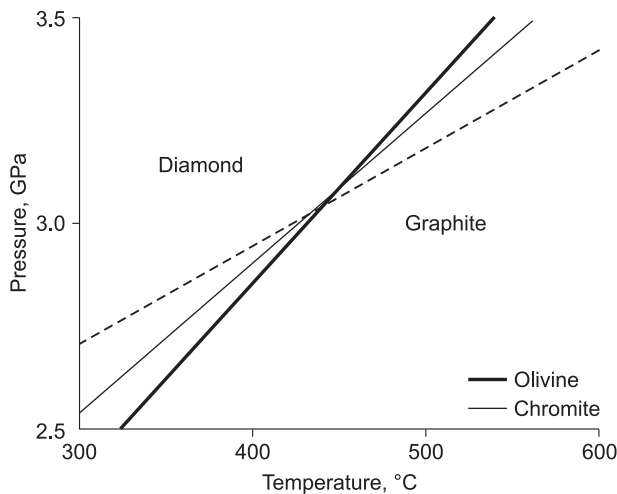


Рис. 6. Температура и давление захвата включений алмазом.

Штриховая линия — граница фазового равновесия графит—алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976]. Пересечение двух сплошных линий отражает определяемые PT -условия.

В представленной работе мы предлагаем новый метод для определения одновременно T_f и P_f без дополнительной петрологической информации. Исследованный нами образец содержал в виде включений две разные минеральные фазы — оливин и хромит. Соотношение изохор алмаза и двух минеральных включений представляет два независимых уравнения

$$P_{rOl} = \{T_f(A_h - A_{Ol}) - P_f(B_h - B_{Ol})\}/B_{Ol}, \quad (2)$$

$$P_{rCh} = \{T_f(A_h - A_{Ch}) - P_f(B_h - B_{Ch})\}/B_{Ch}, \quad (3)$$

где Ol — оливин, Ch — хромит. Исходя из того, что оба включения захвачены алмазом на одной глубине, соотношения (2) и (3) представляют систему уравнений с двумя неизвестными величинами P_f и T_f . Значения P_{rOl} и P_{rCh} (0.69 и 0.75 ГПа) были определены как максимальные значения остаточного давления, найденные из рамановских спектров. Упругие свойства алмаза и двух минеральных включений определены для $A_h, B_h, A_{Ol}, B_{Ol}, A_{Ch}, B_{Ch}$: $7.08 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $2.38 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, $99.0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $7.89 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, $261 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $4.91 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ соответственно [Suzuki, 1975; Ohno, 1976; Hearmon, 1984; Berman, 1994; Skinner, 1996]. Решения (2) и (3) соответствуют пересечению прямых линий этих уравнений (см. рис. 6) и полученные значения P_f и T_f составят 3.0 ГПа и 447 °С. Как видно, PT -условия немного выше фазовой границы алмаз—графит (штриховая линия на графике) и находятся в области стабильности алмаза [Kennedy, Kennedy, 1976]. Однако эти PT -условия значительно ниже соответствующих значений, характерных для мантийных условий, при которых образуются алмазы.

Для объяснения полученных в работе низких PT значений возможны несколько объяснений. Во-первых, упругие свойства рассматривались только модельно, а пластическая деформация внутри и вокруг включений не учитывалась. Пластическая деформация в природных алмазах была изучена методом дифракции обратнорассеянных электронов [Cayzer et al., 2008], и, как было показано, она уменьшает остаточное давление (P_r). Таким образом, если принимать во внимание влияние пластической деформации, то определяемые PT -условия будут выше. Во-вторых, остаточное давление было получено нами по данным рамановской спектроскопии с разрешением 1 мкм. Известно, что остаточное давление максимально на границе между алмазом и минеральным включением. Детальное картирование с более высоким разрешением может также позволить получить более высокие значения для остаточного давления. Разрешение рамановской спектроскопии является функцией длины волны возбуждающего лазера, и представленное разрешение (1 мкм) — это почти предел данного метода. Микроскоп со сканированием в ближней зоне (МСБЗ) представляет один из методов для увеличения предела длины волны. Разрешение МСБЗ определяется апертурой оптоволоконного зонда, проводящего лазерное возбуждение и рассеянный свет от образца, что может быть длиной волны характерного света лазера [Fukura et al., 2005; 2009; Nakagawa et al., 2006]. При более детальном рассмотрении таких методических проблем оценка PT -условий захвата включений в алмазе может быть улучшена.

ВЫВОДЫ

1. Трехмерная система рамановского картирования, недавно разработанная нашей группой, была опробована для определения остаточного давления в алмазе из тр. Интернациональная (Якутия, Россия).
2. Было определено максимальное остаточное давление вокруг включений оливина (0.69 ГПа) и хромита (0.75 ГПа).
3. Новый метод предложен для одновременного определения давления и температуры в момент захвата включения алмазом. Полученные значения для исследованного образца составили 3 ГПа и 447 °С, что существенно ниже PT -условий, характерных для мантии.

Работа поддержана грантом Японского общества поддержки науки (19GS0205) и глобальной программой СП по минералогии глубинных зон Земли.

ЛИТЕРАТУРА

- Barron L.M.** A linear model and topography for the host-inclusion mineral system involving diamond // *Canad. Miner.*, 2005, v. 43, p. 203—224.
- Berman R.** Density, lattice constant and expansion coefficients of diamond / Ed. G. Davies // *Properties and growth of diamond*. EMIS Data Reviews. Ser. № 9. INSPEC. The Institution of Electrical Engineers. Michael Faraday House, Stevenage. U.K. 1994, p. 23—26.
- Cayzer N.J., Odake S., Harte B., Kagi H.** Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 333—339.
- Fukura S., Nakagawa T., Kagi H.** High spatial resolution photoluminescence and Raman spectroscopic measurements of a natural polycrystalline diamond, carbonado // *Diamond and Related Materials*, 2005, v. 14, p. 1950—1954.
- Fukura S., Mizukami T., Odake S., Kagi H.** Factors determining the stability, resolution, and precision of a conventional Raman spectrometer // *Appl. Spectroscopy*, 2006, v. 60, p. 946—950.
- Fukura S., Kagi H., Nakai M., Sugiyama M., Fukuda T.** High resolution stress mapping of Al₂O₃/monoclinic ZrO₂ and Al₂O₃/cubic ZrO₂ (Y₂O₃) eutectics using scanning near-field optical microscopy // *J. Crystal Growth*, 2009, v. 311, p. 998—1004.
- Grimsditch M.H., Anatassakis E., Cardona M.** Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond // *Phys. Rev. B*, 1978, v. 18, p. 901—904.
- Hearmon R.F.S.** The elastic constants of crystals and other anisotropic materials // *LandoltBornstein Tables. III/18* / Eds. K.H. Hellwage, A.M. Hellwage. Berlin, Springer-Verlag, 1984, p. 1—54.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Raman barometry of diamond formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 173, p. 351—360.
- Kagi H., Fukura S.** Infrared and Raman spectroscopic observations on Central African carbonado and the implication to its origin // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 387—393.
- Kagi H., Tsuchida I., Wakatsuki M., Takahashi K., Kamimura N., Iuchi K., Wada H.** Proper understanding of down-shifted Raman spectra of natural graphite: direct estimation of laser-induced rise in sample temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 3527—3530.
- Kagi H., Lu R., Davidson P., Goncharov A.F., Mao H.-K., Hemley R.J.** Evidence for ice VI as an inclusion in cuboid diamonds from high P-T near infrared spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2000, v. 64, p. 1057—1065.
- Kagi H., Kiyasu A., Akagi T., Nara M., Sawaki T.** Near infrared spectroscopy determines salinity and internal pressure of fluid inclusions in minerals // *Appl. Spectroscopy*, 2006, v. 60, p. 430—436.
- Kennedy S.C., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, p. 2467—2470.
- Nakagawa T., Fukura S., Nakai M., Sugiyama K., Kagi H.** Development of a «Built-in» SNOM head for an AFM system and stress mapping of an Al₂O₃/ZrO₂ eutectic composite // *Optical Rev.*, 2006, v. 13, p. 269—275.
- Nasdala L., Harris J.W., Glinnemann J.** Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // *Amer. Miner.*, 2005, v. 90, p. 745—748.
- Navon O.** High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // *Nature*, 1991, v. 353, p. 746—748.
- Odake S., Fukura S., Kagi H.** High precision in Raman frequency achieved using real-time calibration with neon emission line: application to 3D stress mapping observations // *Appl. Spectroscopy*, 2008, v. 62, p. 1084—1087.
- Ohno I.** Free vibration of a rectangular parallelepiped crystal and its application to determination of elastic constants of orthorhombic crystals // *J. Phys. Earth*, 1976, v. 24, p. 355—379.
- Schrauder M., Navon O.** Solid carbon dioxide in a natural diamond // *Nature*, 1993, v. 364, p. 42—44.
- Skinner B.J.** Thermal expansion / Ed. Clark. *Handbook of Physical Constants* // *Geol. Soc. Amer.*, 1996, v. 97, p. 75—96.
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J.F., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R.** Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
- Suzuki I.** Thermal expansion of periclase and olivine and their anharmonic properties // *J. Phys. Earth*, 1975, v. 23, p. 145—159.
- Yamamoto J., Kagi H., Kawakami Y., Hirano H., Nakamura M.** Paleo-Moho depth determined from the pressure of CO₂ fluid inclusions: Raman spectroscopic barometry of mantle- and crust-derived rocks // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 369—377.
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Sobolev N.V.** Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.

*Поступила в редакцию
25 декабря 2008 г.*