

Рамановская спектроскопия в изучении включений в алмазах и гранатах из россыпей и туффитов северо-востока Сибирской платформы

С.С.УГАПЬЕВА, А.Я.БИЛЛЕР, О.Б.ОЛЕЙНИКОВ (Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения Российской академии наук (ИГАБМ СО РАН), 677980, г. Якутск, проспект Ленина, д. 39), С.В.ГОРЯЙНОВ (Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН); 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Коптюга, д. 3), В.И.ПОПОВ (ФГАОУ ВПО Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова; 677000, г. Якутск, ул. Белинского, д. 58)

Приводятся результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) включений оливина в алмазах из россыпей р. Эбелях и апатита, рутила, кварца в гранатах из тяжелой фракции алмазоносных вулканогенно-осадочных отложений Булкурской антиклинали. Рассчитана величина остаточного давления по спектрам КР во включениях оливина в алмазах и включениях кварца в гранатах. Установлено нулевое остаточное давление во включениях оливина в россыпных алмазах и невысокие значения остаточного давления ($P_{\text{вкл}} = 87,8\text{--}354,5$ МПа) во включениях кварца в гранатах, подтверждающие принадлежность граната-хозяина к нижнекоровым породам.

Ключевые слова: алмаз, гранат, включение, КР спектроскопия, россыпь, туффиты, Сибирская платформа.

Угапьева Саргылана Семеновна
Биллер Анастасия Яковлевна
Олейников Олег Борисович
Горяйнов Сергей Владимирович
Попов Василий Иванович



sargylana-ugapeva@yandex.ru
n-biller@ya.ru
olei-oleg@yandex.ru
svg@igm.nsc.ru
volts@mail.ru

Raman Spectroscopy of inclusions in diamonds and garnets from placers and tuffites of the north-eastern Siberian platform

S.S.UGAPEVA, A.YA.BILLER, O.B.OLEINIKOV, S.V.GORYAINOV, V.I.POPOV

The study results of olivine inclusions in diamonds from Ebelyakh placers and apatite, rutile, quartz inclusions in garnets from tuffites of the Bulkur anticline using Raman Spectroscopy are given. Values of residual pressure in olivine inclusions in diamonds and quartz inclusions in garnets were calculated by Raman spectra. Zero residual pressure in olivine inclusions in placer diamonds was estimated. Low values of residual pressure ($P_{\text{incl}} = 87,8\text{--}354,5$ МПа) in quartz inclusions confirm the affinity of the host crystal to crustal garnet.

Key words: diamond, garnet, inclusion, Raman Spectroscopy, placer, tuffites, Siberian Platform.

На северо-востоке Сибирской платформы известна уникальная ассоциация россыпных алмазов, в которой присутствует их особая разновидность, не установленная ни в одной кимберлитовой трубке Якутии. До сих пор остается до конца невыясненной природа коренного источника этих россыпных месторождений и условия их образования в мантии. Аналогичные кристаллы алмаза обнаружены в базальном горизонте карнийского яруса в пределах Булкурской антиклинали. Слагающие его породы, по последним данным, являются туффитами возрастом 226–228 млн. лет (U-Pb метод по цирконам) [2, 5].

С появлением локальных методов исследования изучение включений в минералах становится весьма важным способом в определении условий образования

минерала-хозяина. Не всегда есть возможность применить деструктивные методы исследования, вывести включение на поверхность и определить химический состав. В таких случаях очень информативным методом исследования является спектроскопия комбинационного рассеяния – рамановская спектроскопия. Помимо идентификации минеральной фазы внутри минерала-хозяина, КР спектроскопия широко применяется для оценки остаточного давления во включении [1, 3, 4, 7–13, 15].

В данной работе представлены результаты по изучению включений в глубинных минералах: алмазе и гранате, из россыпных месторождений Якутской кимберлитовой провинции методом рамановской спектроскопии с целью их идентификации внутри минерала-хозяина и оценки остаточного давления во включениях.

Методы исследования. Химический состав гранатов определялся на микроанализаторе Camebax-micro, химический состав включений минералов, выведенных на поверхность, проанализирован на сканирующем электронном анализаторе Jeol JSM-6480LVc энергетической приставкой INCA Energy 350 «Oxford Instruments» в отделе физико-химических методов исследования ИГАБМ СО РАН (аналитик Н.В.Христофорова).

Спектры КР регистрировались на спектрометре LabRam HR800 «Horiba Jobin Yvon» с 1024-канальным LN/CCD-детектором в Институте геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск (аналитик канд. физ.-мат. наук С.В.Горайнов) и измерительном комплексе ИНТЕГРА СПЕКТРА (ЗАО NT-MDT, г. Зеленоград) в АИЦ СВФУ им. М.К.Аммосова, г. Якутск (аналитик канд. физ.-мат. наук В.И.Попов). На спектрометре LabRam HR800 «Horiba Jobin Yvon» исследованы образцы алмаза и граната. Спектры КР возбуждались излучением твердотельного неодимового лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт. Рассеянный в 180-градусной геометрии свет собирался микроскопом «Olympus» BX41. Объектив микроскопа MPLAN 50× с рабочим расстоянием WD=0,37 мм и численной апертурой 0,75 фокусировал лазерный луч до фокального пятна диаметром 2 мкм. Спектральное разрешение 3 см^{-1} в стоксовой области частот около 1300 см^{-1} . На измерительном комплексе ИНТЕГРА СПЕКТРА исследованы гранаты. При этом использовался объектив 100× с численной апертурой NA=0,7, КР спектры регистрировались низкошумящей CCD камерой с охлаждением до -70°C . Для проведения измерений выбран режим со временем накопления сигнала в каждой точке

50 с, длиной волны возбуждающего излучения твердотельного неодимового лазера 532 нм и гелий-неонового газового лазера 632,8 нм, мощностью в пучке диаметром $<1 \text{ мкм}$ – $\sim 3,5 \text{ мВт}$ и $\sim 3 \text{ мВт}$, соответственно. Перед каждой серией измерений проводилась калибровка прибора по спектральной линии Si $520,7 \text{ см}^{-1}$.

Описание образцов. Для изучения включений методом рамановской спектроскопии отобраны образцы алмаза и граната из коллекции ИГАБМ СО РАН.

Алмазы представлены кривогранными додекаэдроидами «уральского» или «бразильского» типа I разновидности по минералогической классификации Ю.Л.Орлова [6] из россыпей р. Эбелях. Цвет алмазов – от светлого до темно-коричневого. Степень прозрачности кристаллов – от прозрачного до полупрозрачного. Размеры кристаллов алмаза по длинной оси составляют около 5 мм. Для додекаэдроидов характерна уплощенно-овальная форма. На поверхности образцов наблюдаются следы пластической деформации и корродирования, блоковая скульптура, тонкая сноповидная штриховка, гранный шов (рис. 1). В кристаллах алмаза из россыпей р. Эбелях среди включений минералов преобладают оливины. Они представлены группами, количество более крупных включений оливина в объеме одного кристалла алмаза не превышает пяти, мелкие включения распространены по всему объему. Форма включений в основном удлиненная, таблитчатая и изометричная (рис. 2). Последняя характерна для более крупных индивидов. Размеры включений варьируют от 10 до 150 мкм.

Гранаты, отобранные из тяжелой фракции $-1...+0,5 \text{ мм}$ алмазоносных вулканогенно-осадочных отложений Булкурской антиклинали, характеризуются

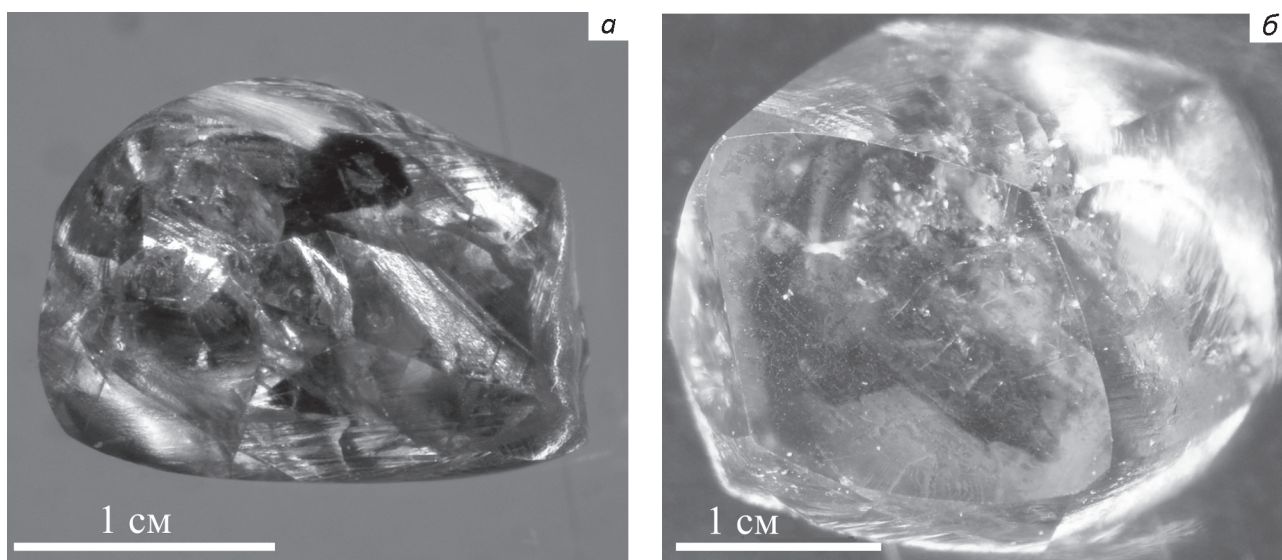


Рис. 1. Кристаллы алмаза из россыпей р. Эбелях:

а – додекаэдроид с включением оливина, на поверхности наблюдается тонкая сноповидная штриховка, обр. 6070; б – светло-коричневый ромбододекаэдроид с леденцовым рельефом на ребрах, обр. 6034

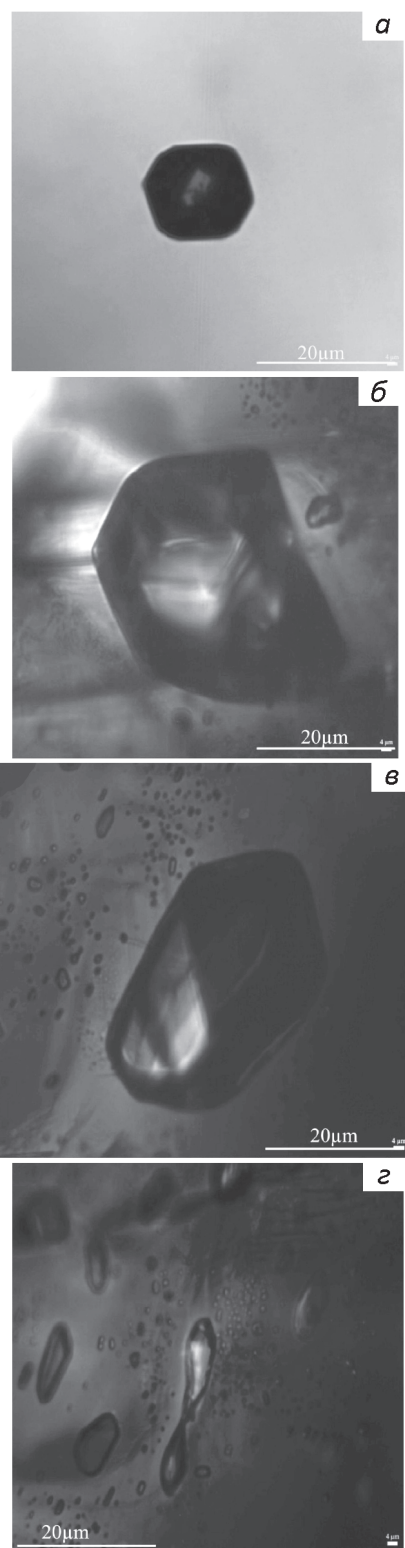


Рис. 2. Морфология включений оливина в алмазах из россыпей р. Эбелях:

a–в – изометричные включения; *г* – удлиненные, таблитчатые, «гантелевидные» оливины в промежуточной области додекаэдроида

пироп-альмандиновым составом и в большинстве своем относятся к гранатам из биминеральных эклогитов (зерна с высоким массовым содержанием FeO >22% относятся к гранатам нижнекоровых пород [14]) корового происхождения. Для исследования методом спектроскопии КР отобрано 4 зерна граната с различными типами включений: ограненные включения предположительно кварца (рис. 3, *a*), ориентированные включения рутила (см. рис. 3, *б*) и неустановленные фазы округлой и овальной формы (рис. 3, *в–г*). По классификационной схеме [14], 3 зерна попадают в группу гранатов нижнекоровых пород, одно зерно (№ 32) – гранат из эклогитов (см. таблицу) Аналогичные включения в других зернах граната из этой же коллекции были выведены на поверхность, и проанализирован их химический состав.

Кварц представлен ограненными или округлыми включениями, размером обычно 20–40 мкм, часто встречается в сростках с рутилом, по составу чистый, без примесных элементов в пределах чувствительности метода.

Рутил в гранате обычно встречается в виде коротко- и длиннопризматических ориентированных в структуре включений. Размер игл 20–50 мкм, толщина от 1 до 5 мкм. Выведенный на поверхность рутил обычно содержит незначительную примесь FeO (массовое содержание до 2%).

Апатит обычно овальной формы, часто встречается в сростках с рутилом, массовая доля F до 1%.

Рамановская спектроскопия. Спектры КР включений оливина в алмазах получены последовательно для минерала-узника, находящегося в глубине кристалла-хозяина, и затем для включения, выведенного на поверхность. Методика расчета остаточного давления во включениях приведена в работе [13].

Наиболее интенсивные полосы валентных колебаний SiO₄-групп в спектре оливина наблюдались в виде дублета с максимумами около 823 и 855 см⁻¹. Сравнительный анализ спектров КР оливина в россыпных алмазах (рис. 4) по включениям, заключенным в алмаз и затем выведенным на поверхность, показал, что сдвиги частот незначительны для каждой из полос дублета $\Delta\nu = \pm 0,3$ см⁻¹ (~822,9–823,5 см⁻¹ и 855,4–855,7 см⁻¹) и рассчитывать давление кристаллизации алмаза в данном случае не представляется возможным. Согласно М.Дж.Кону [10], по данным изучения включения оливина в кристалле алмаза из кимберлитовой трубки Удачная следует, что значение сдвига частоты для полосы 856 см⁻¹ может варьировать в пределах $\pm 0,5$ см⁻¹ в поле стабильности *P-T* условий алмаза на фазовой диаграмме углерода. Возможно, как раз в эту область и попадаем при проведении измерений. Ранее в работах [4, 7] было показано, что в россыпных алмазах включения оливина в отличие от таковых в кимберлитовых алмазах ориентированы произвольно относительно кристалла-хозяина и предполагалось, что структурная ориентировка включений оливина в алмазах влияет на величину остаточного давления.

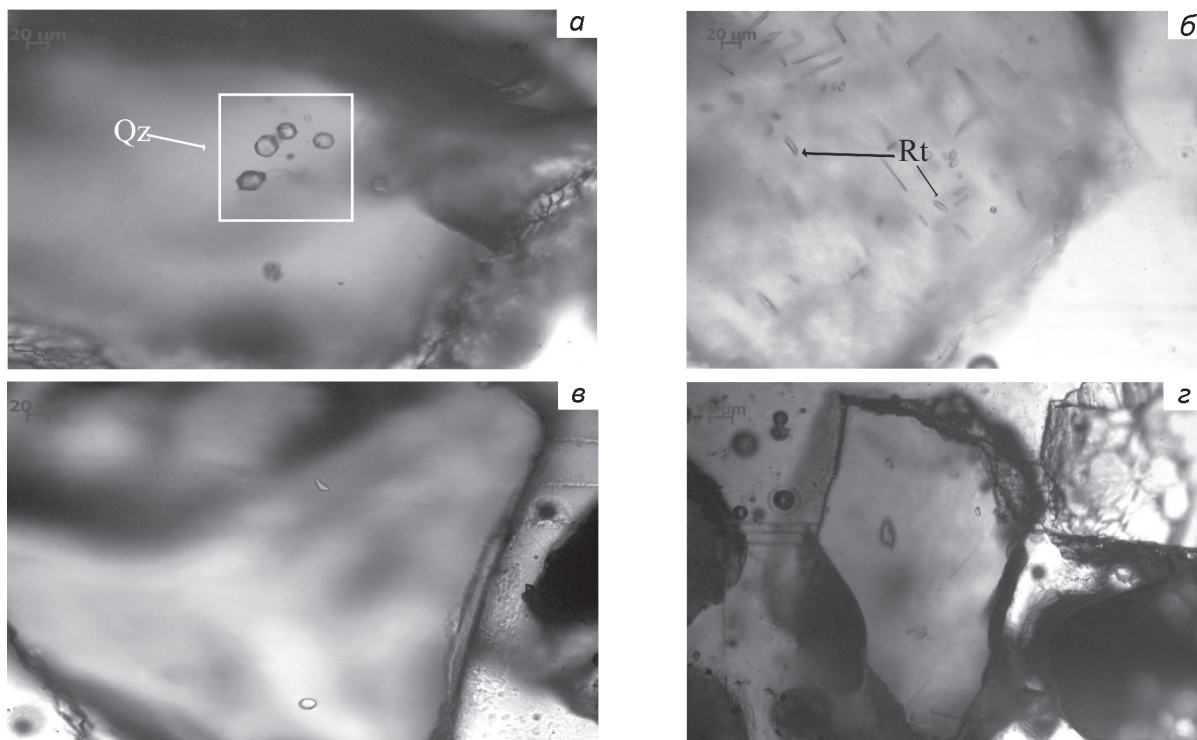


Рис. 3. Включения в гранате из туфитов Булкурской антиклинали:

а – кварц; б – рутил; в–г – неустановленные фазы округлой и овальной формы; фото в проходящем свете

Состав гранатов с включениями из алмазоносных вулканогенно-осадочных отложений Булкурской антиклинали (в массовых долях %)

Оксиды	№ зерен граната			
	7	26	29	32
SiO ₂	37,74	37,47	39,17	38,53
TiO ₂	0,02	0,00	0,05	0,09
Al ₂ O ₃	20,92	20,60	21,56	21,06
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,02	0,01
FeO	31,70	32,60	23,28	22,72
MnO	0,57	0,94	0,69	0,50
MgO	5,08	5,76	11,51	8,28
CaO	3,73	1,50	2,56	7,38
Na ₂ O	0,18	0,08	0,12	0,04
Сумма	99,98	98,95	98,97	98,59
Пироп	21,25	22,84	43,75	31,90
Альмандин	55,32	70,41	47,73	45,92
Гроссуляр	9,66	2,38	4,01	16,68

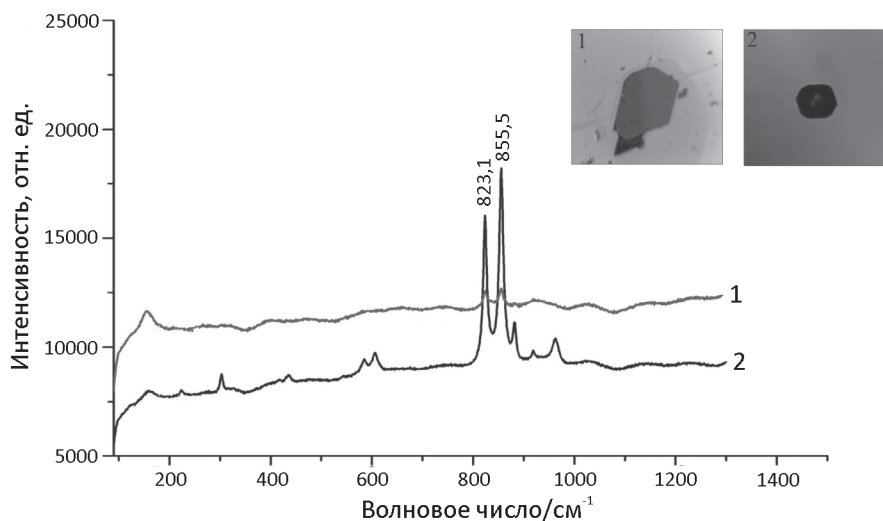


Рис. 4. Спектры КР включений и изображения оливина до (1) и после (2) выведения на поверхность

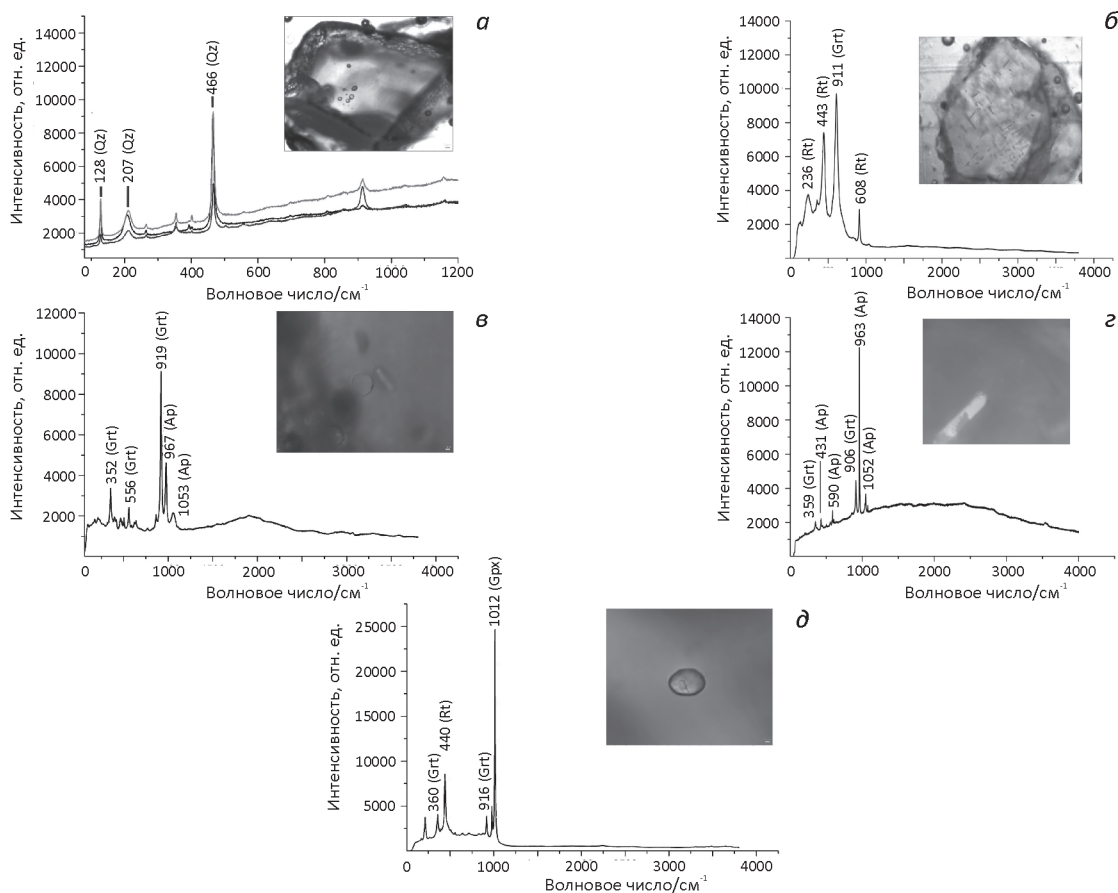


Рис. 5. Спектры КР включений и изображения кварца Qz (а), рутила Rt (б), апатита Ap (в, г) и рутил (Rt)+пироксена (Prx) (д) в гранате из туфзитов Булкурской антиклинали

Не исключая данное предположение, авторы считают, что преобладание нулевого остаточного давления во включениях оливина в россыпных алмазах может быть связано с механическими воздействиями во время их эндогенной транспортировки.

Спектры КР включений кварца в гранатах. Методом КР спектроскопии в гранатах идентифицированы включения кварца, рутила, клинопироксена и апатита (рис. 5). Рассмотрим спектры КР включений кварца. Кварц, обладающий более высокими значениями коэффициентов теплового расширения α и сжимаемости β , в ходе декомпрессии расширяется, а в ходе охлаждения сжимается в большей степени, чем гранат. В обоих случаях включения кварца будут подвержены избыточному давлению [1]. Методика расчета давления в момент захвата включения описана в работах [1, 10], в соответствии с которой величина $P_{\text{вкл}}$ подставлена в формулу геобарометра:

$$P[\text{бар}] = -21\,615 + 0,85859 \times P_{\text{вкл}} + 18,309 \times T + 12\,922 \times \text{хехр} (P_{\text{вкл}}/27T), \quad (1)$$

где T - температура захвата.

Спектры КР кварца получены в разных точках, от центра к краю включения. В объеме одного зерна граната они идентичны. Спектр кварца характеризуется наиболее интенсивными полосами 127, 206, 464 см^{-1} . В четырех включениях кварца в гранате авторами зафиксирован положительный сдвиг максимумов 206 см^{-1} и 464 см^{-1} : $\Delta\nu_{206} = 1,6-3,2 \text{ см}^{-1}$; $\Delta\nu_{464} = 0,8-3,1 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5, а). Наибольшие сдвиги $\Delta\nu_{206}$, $\Delta\nu_{464}$ наблюдались во включениях кварца, расположенных в центре зерна граната. Избыточное давление во включениях кварца рассчитывалось по калибровочной зависимости [9] по $\Delta\nu_{464}$:

$$P_{\text{вкл}}[\text{бар}] = 4,204 \times \Delta\nu^2 + 1094,5 \times \Delta\nu. \quad (2)$$

Для значений $\Delta\nu_{464}$ в интервале 0,8–3,1 см^{-1} получены величины давления $P_{\text{вкл}} = 87,8-354,5 \text{ МПа}$. Подставляя полученные значения в формулу (1) и принимая за модельную температуру кристаллизации граната 550°C и 650°C, получим интервал давлений в момент захвата включений кварца 290–850 МПа.

В заключение отметим. Нет сомнения в том, что алмазы из россыпей также кристаллизовались при высоких P - T параметрах, однако, нулевое остаточное давление во включениях оливина на данном этапе работы не представляется возможным объяснить. Предполагается, что это связано с ранее установленным характером структурной ориентировки включений оливина в изученных кристаллах алмаза [4, 7] или «разгрузка» включений оливина произошла в результате механических воздействий во время эндогенной транспортировки алмаза.

Невысокие значения остаточного давления во включениях кварца в гранатах подтверждают принадлежность граната-хозяина к неглубинному парагенезису (массовое содержание FeO в этом зерне составляет 31,7%).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-35-00383_мол_а), частично по проекту НИР ИГАБМ СО РАН 0381-2014-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гульбин Ю.Л., Васильев Е.А. Использование рамановской спектроскопии включений в гранате для оценки давления при метаморфизме // Мат-лы XII Съезда Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова». – С-Пб, 2015. С. 199–201.
2. Новый тип коренных источников алмазов Якутии / С.А.Граханов, А.П.Смелов, К.Н.Егоров и др. // Наука и образование. 2013. № 4. С. 12–18.
3. Определение глубины образования алмаза методом спектроскопии КР: разработка и приложение метода / Х.Каци, Ш.Одаке, С.Фукура, Д.А.Зедгенизов // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1524–1529.
4. Сравнительная характеристика алмазов с включениями оливина из россыпи Эбелях и кимберлитовых тел Якутской алмазоносной провинции / С.С.Угайева, А.Д.Павлушин, С.В.Горайнов и др. // ДАН. 2016. Т. 468. № 1. С. 75–80.
5. Осадочно-вулканогенная природа основания карнийского яруса – источника алмазов северо-востока Сибирской платформы / С.А.Граханов, А.П.Смелов, К.Н.Егоров, Ю.К.Голубев // Отечественная геология. 2010. №5. С. 3–12.
6. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Изд-во Наука, 1973.
7. Угайева С.С., Павлушин А.Д., Горайнов С.В. Типоморфные характеристики кристаллов алмаза с включениями оливина из россыпи Эбелях и кимберлитовых тел Якутской алмазоносной провинции // Наука и образование. 2015. № 2 (78). С. 28–34.
8. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer / N.V.Sobolev, B.A.Fursenko, S.V.Goryainov et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2000. Vol. 97. № 22. Pp. 11875–11879.
9. Geothermobarometric history of subduction recorded by quartz inclusions in garnet / K.T.Ashley, M.J.Caddick, M.J.Steele-MacInnis et al. // Geochemistry Geophysics Geosystems. 2014. № 15. Pp. 350–360, doi: 10.1002/2013GC005106.
10. Kohn M.J. «Thermobar-Raman-try»: Calibration of spectroscopic barometers and thermometers for mineral inclusions // Earth and Planetary Science Letters. 2014. № 388. Pp. 187–196.
11. Mouri T., Enami M. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2008. Vol. 103. Pp. 100–104.
12. Israeli E.S., Harris J.W., Navon O. Raman barometry of diamond formation // Earth and Planetary Science Letters. 1999. Vol. 173. Pp. 351-360.
13. Raman investigation of hydrostatic and nonhydrostatic compressions of OH- and F-apophyllites up to 8 GPa / S.V.Goryainov, A.S.Krylov, Yu.Pan // Journal of Raman Spectroscopy. 2012. 43. Pp. 439–447.
14. Schulze D.J. The significance of eclogite and Cr-poor megacryst garnets in diamond exploration // Exploration and Mining Geology. 1997. Vol. 6. Pp. 34–366.
15. Simultaneous determination of Mg# and residual pressure in olivine using micro-Raman spectroscopy / T.Yasuzuka, H.Ishibashi, M.Arakawa et al. // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2009. 104. Pp. 395–400.