

КР-спектроскопия включений в алмазах трубки Заполярная (Якутия)

©2024 А. В. Спивак¹ ✉, Г. Ю. Криулина², А. В. Кузюра¹, Е. С. Захарченко¹,
М. А. Голунова¹, А. В. Скрябина², Н. Ю. Шарапова¹, С. Н. Шиловбеева³

¹ *Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, 4, 142432, Московская обл., Черноголовка, Российская Федерация*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, ГСП-1, Российская Федерация*

³ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Российская Федерация*

Аннотация

Введение: изучены включения в алмазе из трубки Заполярная Якутской алмазоносной кимберлитовой провинции. Целью работы является получение новых данных по минеральным включениям, что позволит дополнить информацию о физико-химических условиях кристаллизации алмазов, как с данного месторождения, так и глубинных оболочках Земли в целом.

Образцы и методы исследования: для изучения выбран кристалл алмаза с ассоциацией из более чем двадцати различных включений из кимберлитовой трубки Заполярная (Якутская алмазоносная кимберлитовая провинция). Восемь нескрытых включений идентифицированы с использованием КР-спектроскопии.

Результаты и обсуждение: определены следующие минеральные фазы: гранаты, клинопироксены, рутил, волластонит и карбонаты. Гранаты представлены минеральными разновидностями пироп-альмандин-гроссулярового ряда; по расчетным данным, в изученных гранатах преобладает пироповый минал (до 0.47). Клинопироксены определены в рамках диопсид-омфацитового ряда с расчетной магнезиальностью ~0.45 и ~0.37. Полученные значения магнезиальности относят пироксены к перидотитовому и эклогитовому парагенезисам. Карбонаты обнаружены как мономинеральное включение (магнезит), так и в сростаниях: кальцит и волластонит, кальцит и клинопироксен.

Заключение: обнаружение карбонатных фаз в первичных включениях свидетельствует об их участии в составе материнской алмазообразующей среды при формировании алмазов и сингенетических фаз. Отнесение идентифицированных включений к перидотитовому и эклогитовому парагенезисам указывает на сложную многостадийную историю роста кристалла алмаза и подтверждает обоснованность гипербазит-базитовой эволюции материнского мантийного вещества.

Ключевые слова: КР-спектроскопия, алмазы, включения, трубка Заполярная, гранаты, клинопироксены, карбонаты, перидотиты, эклогиты

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0001, и темы "Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения (№ гос. регистрации 121061600049-4)".

Для цитирования: Спивак А. В., Криулина Г. Ю., Кузюра А. В., Захарченко Е. С., Голунова М. А., Скрябина А. В., Шарапова Н. Ю., Шиловбеева С. Н. КР-спектроскопия включений в алмазах трубки Заполярная (Якутия) // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2024. № 3. С. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/3/60–67>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Спивак Анна Валерьевна, e-mail: spivak@iem.ac.ru

Введение

Включения в алмазах, как и ксенолиты алмазоносных пород мантии являются основными источниками информации об условиях образования алмазов кимберлитовых месторождений [1, 2]. Однако только первичные включения в природных алмазах, захваченные ими во время роста, могут рассматриваться как фрагменты алмазообразующей среды [3]. Химический и фазовый состав материнской среды, общей для алмаза и первичных включений, становятся главными объектами минералогических исследований по проблеме генезиса алмаза. Поскольку именно в материнской среде реализуются физико-химические стимулы, ответственные за образование доминирующей массы алмазов, а также содержатся все компоненты и фазы минералов, расплавов и летучих соединений, захватываемые алмазами при росте. Минералогическое изучение первичных включений свидетельствует о том, что материнская среда является многокомпонентной, гетерогенной и изменчивой по химическому и фазовому составу [3–12 и др.]. К настоящему времени накоплена обширная база минералогических данных по включениям в алмазах из различных месторождений, полученных при выполнении комплексных аналитических исследований как «открытых», так и «закрытых» включений. Это направление остается актуальным, поскольку в алмазах идентифицируют все больше минералов-включений, в том числе новые ранее неизвестные фазы. В особенности это касается изучения так называемых «закрытых» включений, которые находятся в алмазах-хозяине под остаточным давлением. Для изучения подобных включений широко применяется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) – один из доступных неразрушающих методов при изучении вещества. При этом, благодаря данным КР-спектроскопии, можно получить качественную информацию о фазовом составе, а также структурных характеристиках исследуемого материала. В последнее время разрабатываются различные методики, которые позволяют по данным КР-спектроскопии оценить химический состав, в особенности это касается рядов твердых растворов [13–19].

Настоящая работа направлена на изучение включений в алмазах из т. Заполярная Якутской алмазоносной кимберлитовой провинции с использованием КР-спектроскопии. Полученные новые данные пополняют базу данных по включениям в природных алмазах как для трубки Заполярная, в частности, так и для алмазов в целом. Это, в свою очередь, должно значительно расширить и дополнить информацию о физико-химических условиях кристаллизации алмазов в глубинных оболочках Земли.

Образцы и методы исследования

Кристалл алмаза с ассоциацией включений был отобран из кимберлитовой трубки Заполярная (Якутская алмазоносная кимберлитовая провинция). Образец представляет собой кристалл комбинационной формы с гранями октаэдра и додекаэдроиды I-й разновидности по классификации Ю. Л. Орлова [20] с

незначительным протоматматическим сколом одной вершины. Кристалл бесцветный и прозрачный. Средняя степень искажения формы октаэдра в виде одно-временного уплощения по L_3 и удлинение по L_2 . Степень травления поверхности незначительная, аксессуары травления представлены множеством разноразмерных треугольников травления. Следы коррозии отсутствуют. В образце наблюдаются включения во всех зонах: несколько средне-мелких бесцветных, единичные средние розово-коричневые красновато-коричневые и несколько мелких черных. Размер включений варьирует в диапазоне 10–250 мкм. Наблюдаются трещины во всех зонах: множество мелких бесцветных и черных, несколько средних бесцветных и единичные бесцветные и коричневые. Поверхность кристалла алмаза характеризуется ростовой параллельной штриховкой со следами полицентрического роста и незначительной овализацией ребер со сноповидной штриховкой. Присутствует микрослоистая ступенчатость. Отсутствуют следы пластических деформаций.

Алмаз и включения были описаны с использованием бинокулярного ADF STD16 и поляризационного Nikon Eclipse LV100Npol микроскопов.

КР-спектры измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Для возбуждения КР-спектров использовался непрерывный твердотельный одномодовый лазер с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50× в пятно диаметром $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью оптического супер-нотч фильтра с оптической плотностью OD=6 и шириной полосы $\sim 160\text{ см}^{-1}$, а интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла $\sim 0.7\text{ мВт}$. Время накопления сигнала составляло 540сек ($3 \times 180\text{сек}$). При обработке данных использовались ПО Fytik 1.3.1. и OriginPro 2021. Идентификация фаз включений по КР-спектрам осуществлялась с использованием ПО CrystalSleuth и базы данных RRUFF™ Project [21].

Результаты и обсуждение

В кристалле было обнаружено более 20 различных включений как по цвету и форме, так и по размеру (рис. 1). С восемью включениями удалось получить качественные КР-спектры, при этом выяснилось, что часть включений представляет собой полифазные сростки. Из идентифицированных минеральных фаз большинство являются гранатами, также было обнаружено включение граната совместно с рутилом, несколько включений карбонатов, пироксенов и их сростания (рис.1).

По данным КР-спектроскопии включения граната относятся к пироп-альмандин-гроссуляровому ряду. Характерные КР-спектры включений представлены на рис. 2. Наиболее интенсивные моды ~ 370 , 550 и 900 см^{-1} соответствуют вращательным $R[\text{SiO}_4]$, дефор-

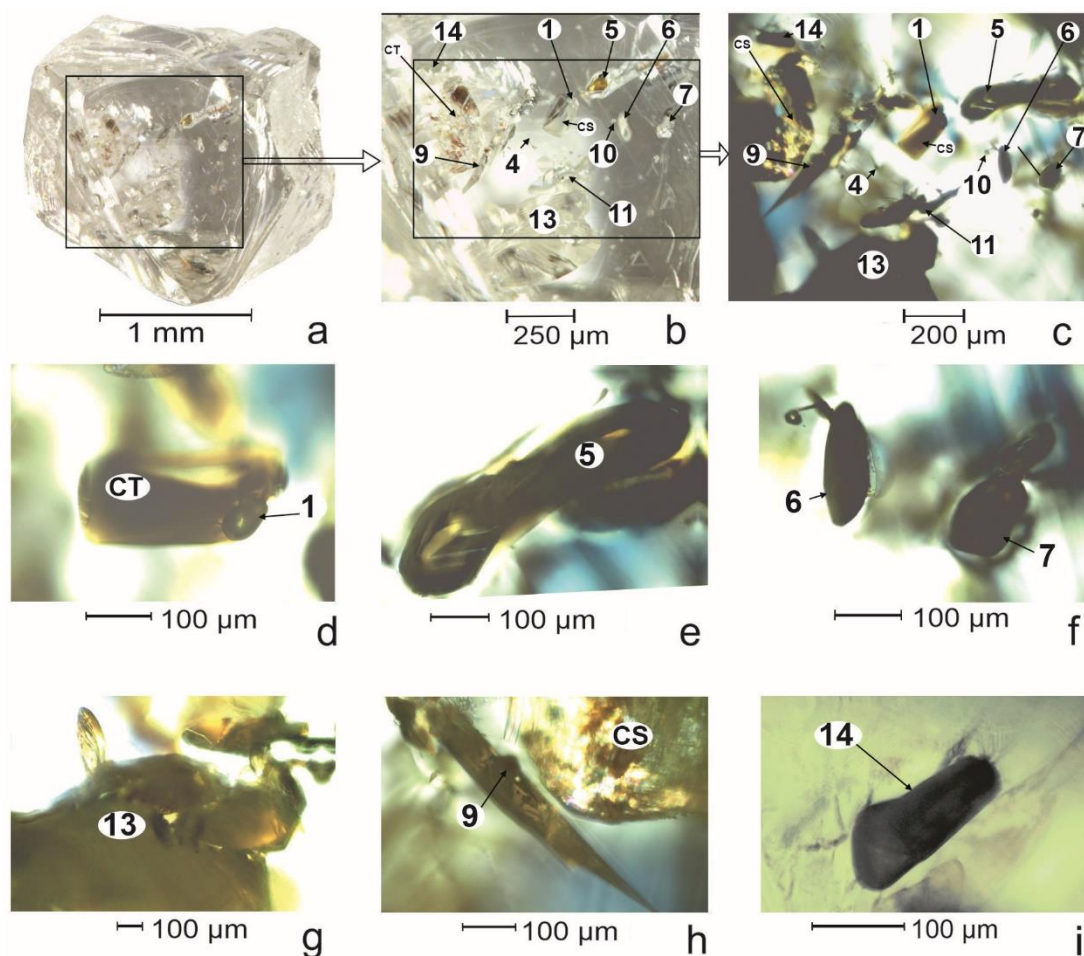


Рис. 1. Оптические фотографии, полученные на бинокулярном ADF STD16 и поляризационном Nikon Eclipse LV100Npol микроскопах: *a* - общий вид кристалла; *b, c* - скопление включений; *d* - включение №1 - клинопироксен в системе трещин; *e* - включение №5 - многофазное включение граната и рутила; *f* - включения №6 и №7 - мономинеральные включения зерен граната; *g* - включение №13 - сростания кальцита и волластонита; *h* - включение №9 - магнезит в контакте с системой трещин; *i* - включение №14 - многофазное включение кальцита и пироксена. CT – система трещин.

[Fig. 1. Optical photographs obtained by binocular ADF STD16 and polarization Nikon Eclipse LV100Npol microscopes: (*a*) - general view of the crystal; (*b*), (*c*) - association of inclusions; (*d*) - inclusion №1 - clinopyroxene in the crack system; (*e*) - inclusion №5 - multiphase inclusion of garnet and rutile; (*f*) - inclusion №6 and №7 - monomineral inclusions of garnet grains; (*g*) - inclusion №13 - intergrowth of calcite and wollastonite; (*h*) - inclusion №9 - magnesite in contact with a crack system; (*i*) - inclusion №14 - multiphase inclusion of calcite and pyroxene. CT is a crack system.]

мационным ν_2 и валентным ν_1 колебательным вибрациям в SiO_4 - тетраэдре [22–24]. Определив положения основных мод $R[\text{SiO}_4]$ и ν_1 , возможно рассчитать минимальный состав Ca-Fe-Mg гранатов по методике, описанной Лялиной и др. [14]. Апробация данной методики продемонстрировала, что оценка содержания миналов, полученная на основе КР-спектроскопии и микронзондовых анализов, в большинстве случаев не расходятся более, чем на 5% [25]. Анализ полученных КР-спектров в данной работе показал, что положение основных пиков находится в пределах для ν_1 – 913.6–914.4, а для $R[\text{SiO}_4]$ – 357.2–357.2 cm^{-1} . Расчет миналов выявил преобладание пиропового (0.40–0.47) минала над альмандиновым (0.33–0.41), при содержанииgrossулярового (0.19–0.21) минала (рис. 3). Более ранние данные свидетельствуют о том, что включения граната из т. Заполярная также относятся к ряду пироп-альман-

дин, но с повышенным содержанием grossулярового минала (более 0.3) [25].

Клинопироксены из включений в алмазе по данным КР-спектроскопии представлены омфацитом и диопсидом, в том числе и в сростаниях с кальцитом (рис. 4). Наиболее интенсивными и характеризующими являются моды трансляции Me-O в диапазоне ~ 300–500, валентных колебаний Si – O_{br} (ν_{11}) ~ 670 и Si – O_{nbr} (ν_{16}) ~ 1000 cm^{-1} . Как правило, клинопироксены представлены рядом твердых растворов, магнезиальность (mg#) включений оценена по положению полос, соответствующих трансляционным Me-O и валентным Si – O_{br} колебаниям [26]. Расчетные значения mg# составили 0.44–0.45 для включения №14 и 0.37 для включения №1, которые характерны для перидотитового и эклогитового парагенезисов, соответственно. Количественная оценка содержаний основных компонентов (CaO,

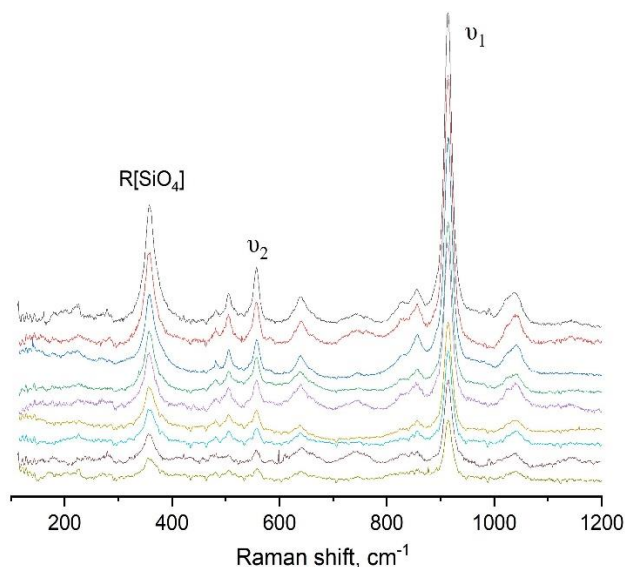


Рис. 2. КР-спектры гранатов из включений в алмазе из тр. Заполярная.

[Fig. 2. Raman spectra of garnets from inclusions in diamond from Zapolyarnaya pipe.]

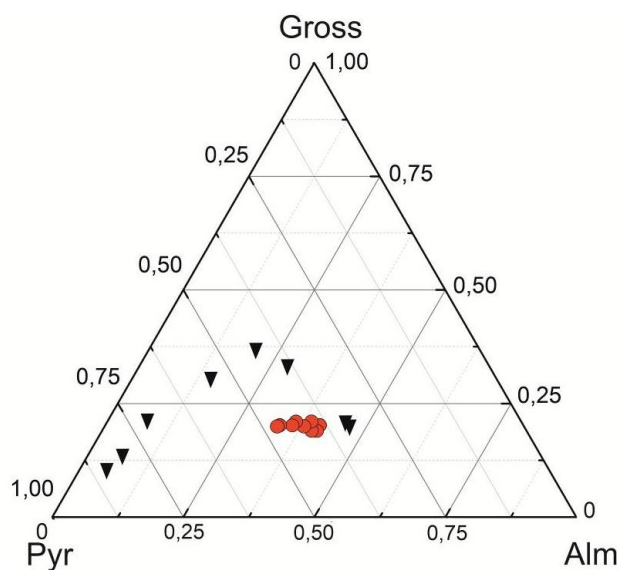


Рис. 3. Тройная диаграмма составов гранатов пироп-гроссуляр-альмандинового ряда из включений тр. Заполярная. Символы: красные кружки – данная работа, черные треугольники – [25]; Pyr – пироп, Gross – гроссуляр, Alm – альмандин.

[Fig. 3. Triple diagram of the garnets compositions of pyrope-grossular-almandine series from inclusions of Zapolyarnaya pipe. Symbols: red circles – this work, black triangles – [25]; Pyr – pyrope, Gross – grossular, Alm – almandine.]

MgO, Na₂O, Al₂O₃) для мантийных клинопироксенов с использованием метода КР-спектроскопии [27] также показала различие по составу включений №14 и №1. Для включения № 14 получены значения, характерные для перидотитового парагенезиса: CaO – 17.48–19.94, MgO – 16.78–19.62, Na₂O – 1.46–2.93, Al₂O₃ – 0.42–3.87 мас. %; а для включения № 1 – значения, характерные для эклогитового: CaO – 8.03–9.68, MgO – 5.78–6.42, Na₂O – 7.36–8.67, Al₂O₃ – 15.94–16.15 мас. %.

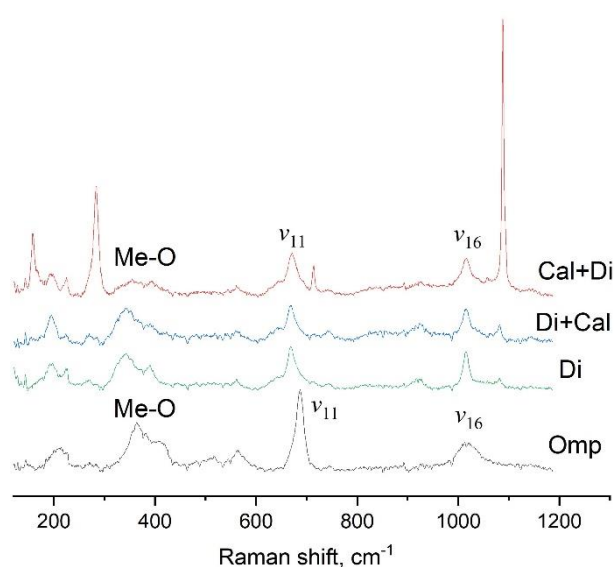


Рис. 4. КР-спектры клинопироксенов из включений в алмазе тр. Заполярная.

[Fig. 4. Raman spectra of clinopyroxenes from inclusions in diamond of Zapolyarnaya pipe.]

Карбонаты идентифицированы в трех включениях: монофазное включение (№ 9), в сростании с волластонитом (№ 13) и клинопироксеном (№ 14). По данным КР-спектроскопии карбонаты во включениях представлены кальцитом и магнезитом. Полученные КР-спектры карбонатных фаз представлены на рис. 5.

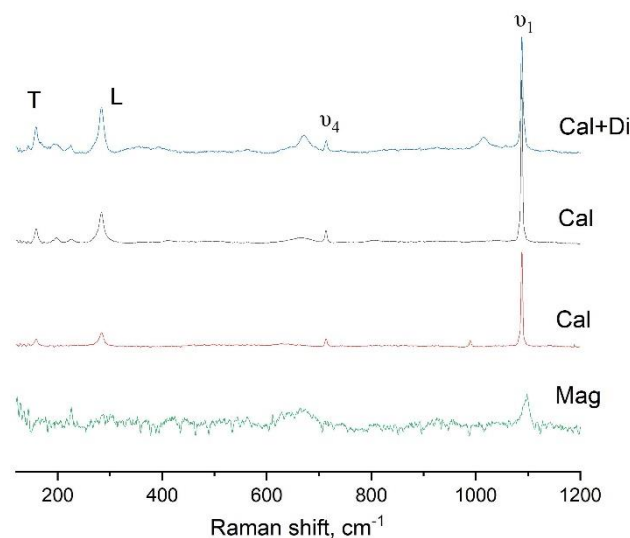


Рис. 5. КР-спектры карбонатов из включений тр. Заполярная.

[Fig. 5. Raman spectra of carbonates from inclusions of Zapolyarnaya pipe.]

Следует отметить, что включения № 9 и № 13 окружены системой трещин, при этом выход трещин на поверхность кристалла не обнаружен. В то же время включение № 14 не имеет видимых трещин и других признаков пластической деформации, что указывает о первичной сохранности включения. Карбонатные включения остаются достаточно редкими находками и, как правило, находятся в ассоциации с фазами перидо-

титового парагенезиса [12]. Это подтверждает включение № 14, где кальцит находится в сростании с клинопироксеном, который был отнесен к перидотитовому парагенезису.

Заключение

В результате проведенных исследований изучено 8 включений в алмазе тр. Заполярная (Якутская алмазоносная кимберлитовая провинция). Большинство этих включений относится к перидотитовому парагенезису, что согласуется с полученными ранее данными по изучению дефектно-примесного состава коллекции алмазов из этой трубки [28]. Однако, в изучаемом алмазе также было идентифицировано включение клинопироксена (Omp), которое может относиться к эклогитовому парагенезису. Это свидетельствует о сложной многостадийной истории роста кристалла алмаза, включающую эволюцию материнской алмазообразующей среды. Возможность ультрабазит-базитовой эволюции магматизма и петрогенезиса перидотитовых и эклогитовых пород верхней мантии Земли ранее обоснована теоретически и экспериментально [29].

При этом, полученные результаты по карбонатным фазам во включениях подтверждают их важную роль при кристаллизации алмазов и являются очередным минералогическим доказательством мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза и сингенетических фаз [30].

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Труды ИГиГ СО АН СССР. Новосибирск: Изд-во «Наука», 1974. 264 с.
2. Taylor L. A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // *Geochimistry*. 2004. Vol. 64. No. 1. P. 1–74.
3. Shrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. Vol. 58(2). P. 761–771.
4. Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Марфунин А. С., Михайличенко О. А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: МГУ, 1991. 240 с.
5. Гаранин В. К. Полигенность и дискретность - фундаментальные основы генезиса природного алмаза. Сб. «Проблемы минерации, экономической геологии и минеральных ресурсов». Под ред. В. И. Старостин, М.: Изд-во "МАКС Пресс", 2017. С. 88–129.
6. Spitsius Z. V., Taylor L. A. Diamonds of Siberia: Photographic evidence for their Origin. Lenoir City, TN, USA: Tranquility Base Press, 2008. 278 p.
7. Stachel T. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone // *European Journal of Mineralogy*. 2001. Vol. 13. P. 883–892.
8. Kaminsky F. V., Zakharchenko O. D., Davies R., Griffin W. L., Khachatryan-Blinova G. K., Shiryayev A. A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. Vol. 140. P. 734–753.
9. Каминский Ф. В., Воропаев С. А. Современные представления о генезисе алмаза // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 11. С. 993–1007. <https://doi.org/10.31857/S0016752521110030>
10. Zedgenizov D. A., Rege S., Griffin W. L., Kagi H., Shatsky V. S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // *Chemical Geology*. 2007. Vol. 240. P. 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.02.003>
11. Зедгенизов Д. А., Похиленко Н. П., Гриффин В. Л. Карбонатно-силикатный состав алмазообразующих сред волокнистых алмазов из месторождения Снэп-Лейк (Канада) // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 461. № 3. С. 322. <https://doi.org/10.7868/S0869565215090236>
12. Logvinova A. M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A. A., Ugap'eva S. S., Sobolev N. V. Carbonatite melt in type Ia gem diamond // *Lithos*. 2019. Vol. 342–343. P. 463–467. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.06.010>
13. Huang E., Chen C. H., Huang T., Lin E. H. and Xu Ji-An. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // *American Mineralogist*. 2000. Vol. 85. No. 3–4. P. 473–479. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0408>
14. Лялина Л. М. Рамановская спектроскопия минералов группы граната из метаморфических пород Лапландского гранулитового пояса // *II Вестник МГТУ*. 2000. Т. 3. № 2. С. 293–298.
15. Wang A., Jolliff B. L., Haskin L. A., Kuebler K. E. and Viskupic K. M. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86. No. 7–8. P. 790–806. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0703>
16. Bersani D., Andò S., Vignola P., Moltifiori G., Marino I. G., Lottici P. P., Diella V. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. Vol. 73. № 3. P. 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.033>
17. Ishibashi H., Arakawa M., Yamamoto J., Kagi H. Precise determination of Mg/Fe ratios applicable to terrestrial olivine samples using Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2012. Vol. 43. No. 2. P. 331–337. <https://doi.org/10.1002/jrs.3024>
18. Smith D. C. The RAMANITA 1 method for nondestructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts // *Spectrochim. Acta*. 2015. Vol. 61. № 10. P. 2299–2314. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.029>
19. Калугина А. Д., Зедгенизов Д. А., Логвинова А. М. Использование Рамановской спектроскопии для характеристики состава минеральных включений перидотитового парагенезиса в алмазах // *Литосфера*. 2023. Т. 23. № 4. С. 531–548. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-531-548>
20. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 263 с.
21. Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project. In: Armbruster T, Danisi RM (eds) // *Highlights in Mineralogical Crystallography*. W. De Gruyter, Berlin. 2015. P. 1–30.
22. Kolesov B. A., Geiger C. A. Raman scattering in silicate garnets: an investigation of their resonance intensities // *J. Raman Spectroscopy*. 1997. Vol. 28. P. 659–662.
23. Kolesov B., Geiger C. Raman spectra of silicate garnets // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1998. Vol. 25. P. 142–151. <https://doi.org/10.1007/s002690050097>
24. Chaplin T., Price G. D., Ross N. L. Computer simulation of the infrared and Raman activity of pyrope garnet, and assignment of calculated modes to specific atomic motions // *American Mineralogist*. 1998. Vol. 83. No. 7–8. P. 841–847. <https://doi.org/10.2138/am-1998-7-816>
25. Бардухинов Л. Д., Специус 3. В., Кислов Е. В., Иванов А. С., Монхоров Р. В. Парагенезисы включений гранатов в алмазах из кимберлитов Якутии по данным Рамановской и ИК-

спектроскопии // *Записки РМО*. 2018. Т. 147. № 2. С. 25–35. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1472.01>

26. Wang A., Jolliff B. L., Haskin L. A., Kuebler K. E., Viscupic K. M. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86. P. 790–806.

27. Kalugina A. D., Zedgenizov D. A. Micro-Raman Spectroscopy Assessment of Chemical Compounds of Mantle Clinopyroxenes. *Minerals*. 2021. Vol. 10. №. 12. P. 1084. <https://doi.org/10.3390/min10121084>

28. Вяткин С. В., Кriuлина Г. Ю., Гаранин В. К., Коногорова Д. В., Васильев Е. А., Самосоров Г. Г. Морфология и дефект-

но-примесный состав алмазов трубки "Заполярная" // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. 2021. № 1. С. 99–109.

29. Литвин Ю. А., Кузюра А. В., Лиманов Е. В. Гранатизация оливина в системе оливин-диопсид-жадеит: роль в ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа) // *Геохимия*. 2019. Т. 64. № 10. С. 1026–1046. <https://doi.org/10.31857/S0016-752564101026-1046>

30. Литвин Ю. А., Спивак А. В., Кузюра А. В. Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза // *Геохимия*. 2016. Т. 10. С. 873–892. <https://doi.org/10.7868/S0016752516100083>

Спивак Анна Валерьевна, д.г.-м.н., зав. лаб. мантии, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН им. Ак. Д. С. Коржинского, Черноголовка Московской обл., Российская Федерация; e-mail: spivak@iem.ac.ru; ORCID 0000-0001-9688-520X

Кriuлина Галина Юрьевна, к.г.-м.н., н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: kriulina@gem-center.ru; ORCID 0009-0009-8495-9289

Кузюра Анастасия Витальевна, к.г.-м.н., с.н.с. лаб. мантии, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН им. Ак. Д.С. Коржинского, Черноголовка Московской обл., Российская Федерация; e-mail: shushkanova@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-1769-8711

Захарченко Егор Сергеевич, м.н.с. лаб. мантии, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН им. Ак. Д. С. Коржинского, Черноголовка Московской обл., Российская Федерация; e-mail: egorzero@gmail.com; ORCID 0000-0001-9266-7504

Голунова Мария Алексеевна, к.г.-м.н., с.н.с. лаб. литосферы, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН им. Ак. Д. С. Коржинского, Черноголовка Московской обл., Российская Федерация; e-mail: nov@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-7251-1876

Скрябина Анастасия Витальевна, магистр МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: nastyaskr2000@gmail.com; ORCID 0009-0004-1566-7745

Шарапова Нинель Юрьевна, аспирант лаб. мантии, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН им. Ак. Д. С. Коржинского, Черноголовка Московской обл., Российская Федерация; e-mail: sharapovaninel@gmail.com; ORCID 0009-0005-7165-5578

Шилобреева Светлана Николаевна, к.г.-м.н., с.н.с. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: shilobre@mail.ru; ORCID 0000-0001-8057-7296

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Anna V. Spivak, PhD, the Head of the mantle lab, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: spivak@iem.ac.ru; ORCID 0000-0001-9688-520X

Galina Yu. Kriulina, PhD, Researcher, Geological department of Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: kriulina@gem-center.ru; ORCID 0009-0009-8495-9289

Anastasia V. Kuzyura, PhD, Senior research fellow of the mantle lab, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: shushkanova@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-1769-8711

Egor S. Zakharchenko, Researcher of the mantle lab, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: egorzero@gmail.com; ORCID 0000-0001-9266-7504

Maria A. Golunova, PhD, Senior research fellow of the lithosphere lab, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: nov@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-7251-1876

Anastasia V. Skryabina, Master of geology, of Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: nastyaskr2000@gmail.com; ORCID 0009-0004-1566-7745

Ninel Yu. Sharapova, Postgraduate student, Researcher of the mantle lab, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: sharapovaninel@gmail.com; ORCID 0009-0005-7165-5578

Svetlana N. Shilobreeva, PhD, leading Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: shilobre@mail.ru; ORCID 0000-0001-8057-7296

All authors have read and approved the final manuscript.

Raman spectroscopy of inclusions in diamonds of Zapolyarnaya pipe (Yakutia)

© 2024 A. V. Spivak^{1✉}, G. Yu. Kriulina², A. V. Kuzyura¹, E. S. Zakharchenko¹,
M. A. Golunova¹, A. V. Scryabina², N. Yu. Sharapova¹, S. N. Shilobreeva³

¹*D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,
Street of Akadem. Osipyana, 4, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian Federation*

³*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
119991 Moscow, Russia, Kosygin str., 19, Russian Federation*

Abstract

Introduction: inclusions in diamond from the Zapolyarnaya pipe of the Yakutsk diamondiferous kimberlite province have been studied. The aim of the work is to obtain new data on mineral inclusions, which will allow us to supplement information on the physico-chemical conditions of diamond crystallization, both from this deposit and the deep shells of the Earth as a whole.

Samples and research methods: a diamond crystal with an association of more than twenty different inclusions from the Zapolyarnaya kimberlite pipe (Yakutsk diamondiferous kimberlite province) was selected for study. Eight undiscovered inclusions were identified using Raman spectroscopy. Results and discussion. The following mineral phases have been identified: garnets, clinopyroxenes, rutile, wollastonite and carbonates. Garnets are represented by mineral varieties of the pyrope-almandine-grossular series; according to calculated data, pyrope minale prevails in the studied garnets (up to 0.47). Clinopyroxenes were determined within the range of diopside-omphacite series with an estimated magnesium number ~0.45 and ~0.37. The obtained magnesium number values refer pyroxenes to peridotite and eclogite paragenesis.

Conclusion: carbonates were found as monomineral inclusions (magnesite) and in associations: calcite and wollastonite, calcite and clinopyroxene. The detection of carbonate phases in primary inclusions indicates their participation in the composition of the parent diamond-forming medium in the formation of diamonds and syngenetic phases. The attribution of the identified inclusions to peridotite and eclogite parageneses indicates a complex multi-stage history of diamond crystal growth and confirms the validity of the ultrabasic-basic evolution of the parent mantle substance.

Keywords: Raman spectroscopy, diamonds, inclusions, Zapolyarnaya pipe, garnets, clinopyroxenes, carbonates, peridotites, eclogites

Funding: The work was carried out at support of the research topic of IEM RAS No. FMUF-2022-0001, and the topic "Mineralogical study of deposits in the Arctic zone of Russia for the purpose of their integrated development (state registration No. 121061600049-4).

For citation: Spivak A. V., Kriulina G. Yu., Kuzyura A. V., Zakharchenko E. S., Golunova M. A., Scryabina A. V., Sharapova N. Yu., Shilobreeva S. N. Raman spectroscopy of inclusions in Diamonds Zapolyarnaya pipe (Yakutia) // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2024, no. 3, pp. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/3/60-67>

Conflict of interests: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Anna V. Spivak, e-mail: spivak@iem.ac.ru

REFERENCES

1. Sobolev N. V. Glubinnye vkljuchenija v kimberlitah i problema sostava verhnjej mantii [Deep inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle]. *Trudy IGIG SO AN SSSR* [The work of the USSR Academy of Sciences]. Novosibirsk, Nauka publ., 1974, 264 p.
2. Taylor L. A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Siberian mantle. *Geochimistry*, 2004, vol. 64, no. 1, pp. 1–74.
3. Shrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, vol. 58, no. 2, pp. 761–771.
4. Garanin V. K., Kudryavceva G. P., Marfunin A. S., Mikhailichenko O. A. *Vkljucheniya v almaze i almazonosnye porody* [Inclusions in diamonds and diamondiferous rocks]. Moscow, MSU publ., 1991, 240 p. (In Russ.)
5. Garanin V. K. *Polygennost i diskretnost – fundamentalnye osnovy genesis prirodnogo almaza* [Polygenesis and discreteness are the fundamental principles of the genesis of natural diamonds]. *Sbornik Problemy minerologii, ekonomicheskoi geologii i mineralnyh resursov* [The problems of minerageny, economical geology and mineral resources] Ed. Starostin V. I. Moscow, "MAKS PRESS" publ., 2017, pp. 88–129 (In Russ.)
6. Spitsius Z. V., Taylor L. A. Diamonds of Siberia: Photographic evidence for their Origin. Lenoir City TN, USA: Tranquility Base Press, 2008, 278 p.
7. Stachel T. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. *European Journal of Mineralogy*, 2001, vol. 13, pp. 883–892.
8. Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G. K., Shiryayev A. A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2001, vol. 140, pp. 734–753.
9. Kaminskij F. V., Voropaev S. A. Sovremennye predstavleniya o genezise almaza [Modern Concepts on Diamond Genesis]. *Geohimija – Geochemistry International*, 2021, vol. 59, no. 11, pp. 1038–1051 (In Russ.)
10. Zedgenizov D. A., Rege S., Griffin W. L., Kagi H., Shatsky V. S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis. *Chemical Geology*, 2007, vol. 240, pp. 151–162.
11. Zedgenizov D. A., Pohilenko N. P., Griffin V. L. Karbonatno-silikatnyj sostav almazobrazujushhih sred voloknistyh almazov iz mestorozhdenija Snjep-Lejk (Kanada) [Carbonate-silicate composition of diamond-forming media of fibrous diamonds from the Snap Lake area (Canada)]. *Doklady Akademii nauk – Dokl. Earth Sc.*, 2015, vol. 461, pp. 297–300 (In Russ.)
12. Logvinova A. M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A. A., Ugap'eva S. S., Sobolev N. V. Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos*, 2019, vol. 342–343, pp. 463–467.
13. Huang E., Chen C. H., Huang T., Lin E. H. and Xu Ji-An. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist*, 2000, vol. 85, no. 3–4, pp. 473–479.
14. Ljalina L. M. Ramanovskaja spektroskopija mineralov gruppy granata iz metamorficheskikh porod Laplandskogo granulitovogo pojasa [Raman spectroscopy of the garnet group minerals from metamorphic rocks of the Lapland granulite belt]. *II Vestnik MGTU – Vestnik Murmansk. Gos Tekhn. Univ.*, 2000, vol. 3, no. 2, pp. 293–298 (In Russ.)
15. Wang A., Jolliff B. L., Haskin L. A., Kuebler K. E. and Viskupic K. M. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 2001, vol. 86, no. 7–8, pp. 790.
16. Bersani D., Andò S., Vignola P., Moltifiori G., Marino I. G., Lottici P. P., Diella V. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, vol. 73, no. 3, pp. 484–491.
17. Ishibashi H., Arakawa M., Yamamoto J., Kagi H. Precise determination of Mg/Fe ratios applicable to terrestrial olivine samples using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, vol. 43, no. 2, pp. 331–337.
18. Smith D. C. The RAMANITA 1 method for nondestructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts. *Spectrochim. Acta*, 2015, vol. 61, no. 10, pp. 2299–2314.
19. Kalugina A. D., Zedgenizov D. A., Logvinova A. M. Ispol'zovanie Ramanovskoj spektroskopii dlja harakteristiki sostava mineral'nyh vkljuchenij peridotitovogo paragenezisa v almazah [Raman Spectroscopy for Characterization of Peridotite Paragenesis Mineral Inclusions in Diamonds]. *Litosfera – Lithosphere*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 531–548 (In Russ.)
20. Orlov Yu. L. *Mineralogiya almaza* [Mineralogy of diamond]. Moscow, Nauka publ., 1973, 223 p. (In Russ.)
21. Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project. In: Armbruster T., Danisi RM (eds). *Highlights in Mineralogical Crystallography*, 2015, W. De Gruyter, Berlin, pp. 1–30.
22. Kolesov B. A., Geiger C. A. Raman scattering in silicate garnets: an investigation of their resonance intensities. *J. Raman Spectroscopy*, 1997, vol. 28, pp. 659–662.
23. Kolesov B., Geiger C. Raman spectra of silicate garnets. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1998, vol. 25, pp. 142–151.
24. Chaplin T., Price G. D., Ross N. L. Computer simulation of the infrared and Raman activity of pyrope garnet, and assignment of calculated modes to specific atomic motions. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, no. 7–8, pp. 841–847.
25. Barduhinov L. D., Specius 3. V., Kislov E. V., Ivanov A. S., Monhorov R. V. Paragenezisy vkljuchenij granatov v almazah iz kimberlitov Jakutii po dannym Ramanovskoj i IK-spektroskopii [Parageneses of garnet inclusions in diamonds from yakutia kimberlites based on Raman and IR spectroscopy data]. *Zapiski RMO – Geology of Ore Deposits*, 2019, vol. 61, no. 7, pp. 606–612 (In Russ.)
26. Wang A., Jolliff B. L., Haskin L. A., Kuebler K. E., Viskupic K. M. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 2001, vol. 86, pp. 790–806
27. Kalugina A. D., Zedgenizov D. A. Micro-Raman spectroscopy assessment of chemical compounds of mantle clinopyroxenes. *Minerals*, 2021, vol. 10, no. 12, 1084 p.
28. Vjatkin S. V., Kriulina G. Ju., Garanin V. K., Konogorova D. V., Vasil'ev E. A., Samosorov G. G. Morfologija i defektno-primesnyj sostav almazov trubki "Zapolyarnaja" [The morphology, Defects, and impurities of diamonds in the Zapolyarnaya pipe]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Serija 4: Geologija – Moscow University. Series 4: Geology*, 2021, vol. 76, pp. 204–214 (In Russ.)
29. Litvin Ju. A., Kuzjura A. V., Limanov E. V. Granatizacija olivina v sisteme olivin-diopsid-zhadeit: rol' v ul'trabazit-bazitovoj jevoljucii verhnemantijnogo magmatizma (jeksperiment pri 6 GPa) [The role of garnetization of olivine in the olivine-diopside-jadeite system in the ultramafic-mafic evolution of upper-mantle magmatism (Experiment at 6 GPa)]. *Geohimija – Geochemistry*, 2019, vol. 57, no. 10, pp. 1045–1065 (In Russ.)
30. Litvin Ju. A., Spivak A. V., Kuzjura A. V. Osnovy mantijno-karbonatitovoj koncepcii genezisa almaza [Fundamentals of the mantle carbonatite concept of diamond genesis]. *Geohimija – Geochemistry*, 2016, vol. 54, no. 10, pp. 839–857 (In Russ.)