ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В АЛМАЗЕ С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВКЛЮЧЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *s.i.isaenko@gmail.com*

Методом рамановской спектроскопии изучены включения углеродного вещества в россыпных алмазах рек Б. Шугор и Б. Колчим, (Пермский край, Красновишерский район, Россия). Установлено, что включения углеродных веществ (УВ) могут быть представлены как графитом разной степени кристалличности, так и слабоупорядоченным стеклоподобным углеродом. Проведен анализ корреляции рамановского сдвига моды алмаза T_{2g} (1332 см^{-1} при н.у.) от положения полос G и G+D' в КР-спектрах углеродных включений. Обнаружена зависимость остаточной деформации алмазной решетки от степени кристалличности включения УВ, выражающаяся в появлении D'-полосы в КР-спектре. Показано, что корректная оценка остаточного напряжения включений УВ в алмазе может быть произведена только по КР-спектрам высококристаллического графита ($FWHM_G = 12\text{—}20\text{ см}^{-1}$) либо по нанокристаллическому графиту ($FWHM_G = 20\text{—}40\text{ см}^{-1}$) с D'-полосой в спектре. По включениям слабоупорядоченного углерода ($FWHM_G = 40\text{—}70\text{ см}^{-1}$) остаточные напряжения с использованием графитового коэффициента вычислять нельзя, в данном случае их можно оценивать только по остаточной деформации алмазной матрицы. При отсутствии комплексного анализа особенностей КР-спектров УВ и изначальном ошибочном принятии нанокристаллического и стеклоподобного УВ за высококристаллический графит происходит завышение полученных величин остаточного напряжения в 1.5—2 раза.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, остаточные напряжения, алмаз, углеродные включения.

THE FEATURES OF DETERMINATION OF RESIDUAL STRESS IN THE DIAMOND BY RAMAN SPECTROSCOPY OF CARBON SUBSTANCE INCLUSIONS

S. I. Isaenko, T. G. Shumilova

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Raman spectroscopy was used to study the inclusions of carbon substance in placer diamonds from the rivers B. Shchugor and B. Kolchim, (Perm Region, Krasnovishersky district, Russia). It is established that inclusions of carbon substance within natural diamonds could be presented by either graphite of different degree of crystallinity, or low ordered glass-like carbon. The correlation between a Raman shift of T_{2g} diamond band (1332 cm^{-1} at room conditions) from G and G+D' graphitic carbon bands in Raman spectra has been analyzed. The dependence of residual deformation of a diamond lattice of crystallinity degree of carbon inclusions was defined, the latter was marked with appearance of a D'-bands in Raman spectra. It was shown that correct estimation of the residual tension of carbon substance inclusions within diamond could be made only on the basis of Raman data of high ordered graphite ($FWHM_G = 12\text{—}20\text{ cm}^{-1}$), or by nanocrystalline graphite ($FWHM_G = 20\text{—}40\text{ cm}^{-1}$) having a D' band within a spectrum. It is not correct to use the inclusions of low ordered carbons ($FWHM_G = 40\text{—}70\text{ cm}^{-1}$) for the residual tension with the standard graphite coefficient for calculations, at the case the residual pressure can be estimated only by residual deformation of a diamond matrix. Without the complex analysis of the carbon inclusions Raman features and initial wrong acceptance of nanocrystalline and glass-like carbons as high ordered graphite the residual pressure is overestimated up to 1.5—2 times.

Keywords: Raman spectroscopy, residual stress, diamond, carbon inclusions.

Введение

Для определения условий происхождения алмазов в последнее время широко используются типоморфные особенности захваченных в процессе роста алмаза минеральных включений и их остаточных напряжений. По ним определяется алмазный парагенезис, а также оценивается глубина его формирования. Однако вопрос установления давлений образования алмаза по остаточным напряжениям включений оказывается достаточно сложным и всегда неоднозначным. В данной работе рассматриваются особенности определения остаточных напряжений в алмазе по включениям углеродного вещества (УВ) на примере россыпных алмазов уральско-бразильского типа.

Первые работы по изучению давления включений в природных кристаллах алмазов приходятся на начало 70-х годов XX в. под руководством Н. В. Соболева. Одними из первых эту тему затронули также сотрудники ИГ Коми НЦ УрО РАН Б. А. Мальков и А. М. Асхабов, которые еще в 1977—1978 гг. попытались произвести оценку остаточных напряжений в алмазах по включениям с теоретическими обоснованиями условий образования алмаза. Ими была рассмотрена теория процесса захвата включений алмазом при его росте и последующем увеличении внутренних напряжений при уменьшении давления и температуры [12].

Как правило, включение в алмазе находится под остаточным давлением, которое может проявляться как в деформации растяжения, так и в деформации сжатия. Остаточное напряжение влияет на структуру как минерала-включения, так и минерала-хозяина и может быть обнаружено структурно-чувствительными методами, такими как рентгеновская дифракция [12, 22] (изменение межплоскостных расстояний), рамановская [2, 3, 6, 16, 17, 19, 22] и ИК-спектроскопия [20] (спектральный сдвиг положения линий активных мод колебаний). При этом на сегодняшний день нет исчерпывающих методик оценки остаточных давлений алмаза по остаточным напряжениям. Существующие методики не учитывают степень кристалличности минерала включения и его влияния на минерал хозяина [2, 3, 16, 19]. Поэтому новые методические разработки по корректному определению остаточных напряжений могут оказать неоценимую помощь в дальнейшем при решении вопроса о давлениях в процессе роста природного алмаза.

Оценка остаточных напряжений в алмазе разными структурными методами, проведенная рядом исследователей, показана в таблице 1. Как видно из таблицы, величины остаточных напряжений, определенные по разным включениям в одном и том же образце, могут различаться в несколько раз. Так, при исследовании кимберлитов труб-

ки Панда (Канада) в 2003 г. Д. Глиннеман [12] оценил величину остаточного напряжения по графиту методом рентгеновской дифракции, полученные значения уложились в диапазон 0.1–2.6 ГПа. Эти же алмазы в 2005 году изучал Л. Насдала [19] методом рамановской спектроскопии. При проведении двухмерного рамановского картирования напряжений в алмазе вокруг включений им был обнаружен максимальный сдвиг линии алмаза, соответствующий 2.2 ГПа, а по сдвигу линий графита рассчитанные остаточные напряжения составили 1.7–4.7 ГПа. Полученные результаты, различающиеся более чем в 2 раза, привели исследователя к выводу о трудностях использования графита для определения остаточных напряжений [19].

В 2007 г. А. Хохряков и Д. Нечаев при исследовании синтетического алмаза обнаружили сдвиг линии графита в КР-спектре и, пересчитав его в остаточное напряжение, получили величину 2.3 ГПа [2]. При этом не учитывали ни степень кристалличности графита (полуширина G-полосы), ни сдвиг алмазной линии в приведенном спектре 1333 см⁻¹, которые соответствуют остаточному напряжению решетки алмаза 0.5 ГПа. Позднее, в 2015 г., эти ученые исследовали кристаллы алмаза с включениями графита, полученными в экспериментах по моделированию природного алмазообразования в хлоридных и карбонатных системах при мантийных P-T-параметрах [3]. По графитам

Таблица 1. Остаточные напряжения в алмазе, определенные различными методами

Table 1. Residual pressures in diamond, determined by different methods

Источник алмаза Source diamond	Автор, год Author, year	Метод Method	Минерал Mineral	ГПа, мин-макс / среднее GPa, min-max/average
Ботсвана / Botswana	Навон, 1991 [20] Navon, 1991 [20]	ИК / IR	кварц во флюидных включениях / quartz in fluid inclusions	1.5–2.1
Венесуэла / Venezuela	Соболев, 2000 [22] Sobolev, 2000 [22]	КР / RS	коэсит / coesite	3.4–3.6
		РД / XD	коэсит / coesite	2.6–3.4
Кимберлиты Панды, Канада / Kimberlite Panda, Canada	Глиннеман, 2003 [12] Glynneman, 2003 [12]	РД / XD	графит / graphite	0.1–2.6 / 1.6
Кимберлиты Панды, Канада / Kimberlite Panda, Canada	Насдала, 2005 [19] Nasdahla, 2005 [19]	КР / RS	алмаз / diamond	2.2
			графит / graphite	1.7–4.7
Копетон (Новый Южный Уэльс, Австралия) / Copeton (New South Wales, Australia)	Баррон, 2008 [6] Barron, 2008 [6]	КР / RS	коэсит / coesite	3.2–3.6
			клинопироксен / clynopyroxene	1.4–2.3
			гроссуляровый гранат grossular garnet	0.8
Продукты синтеза (5.7–7.5 ГПа 1400–1800 C) / Synthesis Products (5.7–7.5 GPa 1400–1800 C)	Хохряков, 2007 [2] Khokhryakov, 2007 [2]	КР / RS	графит / graphite	2.3
	Хохряков, 2015 [3] Khokhryakov, 2015 [3]		графит / graphite	2.5–3.0
Метаморфические породы, Кокчетавский массив (Казах- стан) / Metamorphic rocks, Kokchetav massif (Kazakhstan)	Корсаков, 2010 [16] Korsakov, 2010 [16]	КР / RS	графит / graphite	1.0–2.6
	Корсаков, 2015 [17] Korsakov, 2015 [17]	КР 3D / RS 3D	алмаз / diamond	1.5
			алмаз (центральная зона) diamond (central zone)	2.7

Примечание: ИК — инфракрасная спектроскопия, КР — рамановская спектроскопия, РД — рентгеновская дифракция.

Note: IR — infrared spectroscopy, RS — Raman spectroscopy, XD — X-ray diffraction.

с G-полосой в КР-спектрах с частотой $1587\text{--}1597\text{ см}^{-1}$ и полушириной от $25\text{ до }31\text{ см}^{-1}$ они оценили остаточное напряжение величиной $2.5\text{--}3.0\text{ ГПа}$.

При исследовании в 2010 г. метаморфических алмазов Кокчетавского массива (Казахстан) А. Корсаков [16] рассчитал остаточные напряжения по КР-спектрам включений графита в пределах $1.0\text{--}2.6\text{ ГПа}$, а по алмазу — 1.5 ГПа . Позднее, в 2015 г., А. Корсаков с соавторами [17] начали использовать трехмерное рамановское картирование с пространственным разрешением 0.2 мкм и обнаружили в центральной области алмаза давление 2.7 ГПа , которое потом ни во включениях, ни около включений обнаружить не удалось.

Как следует из рассмотренных выше работ, зачастую многие исследователи пытаются рассчитать остаточное давление простым умножением сдвига линии в КР-спектре на соответствующий коэффициент. Далее применяются формулы, как, например, в работе И. Израиля [14] по расчету давления во время роста алмаза, используется полученная величина остаточного давления в ГПа, при этом температура принимается за некоторую константу, далее высчитываются параметры давления образования алмазов, а затем и собственно глубина образования в километрах. Подобный метод расчета используется и при оценке остаточного напряжения по сдвигу линии, предположительно графита [2, 3, 19]. Определяется остаточное напряжение по сдвигу линии графита в КР-спектре, величина которого в результате оказывается весьма завышенной по сравнению с остаточным напряжением матрицы алмаза.

Ранее [4] нами были изучены различные минеральные включения, в том числе УВ в кристаллах алмаза из трубки Мир (Саха, Якутия), находящиеся на разной глубине и имеющие в одних случаях четкие кристалломорфологические очертания гексагональных пинакоидальных кристаллов графита, в других — облаковидные очертания при отсутствии каких-либо четких границ, а также включения, выполняющие трещины. Из 80 отобранных якутских алмазов (общее количество — 173 кристалла) тогда удалось получить данные по 25 включениям, 5 из которых оказались углеродными. Были получены данные по включениям халькопирита, форстерита и УВ. Положение G-полосы УВ в КР-спектрах находилось в диапазоне $1587\text{--}1596\text{ см}^{-1}$, а полуширина соответственно составляла $15\text{--}30\text{ см}^{-1}$.

Исследования якутских алмазов показали перспективы изучения включений методом рамановской спектроскопии. Поэтому мы провели более детальные исследования на включениях УВ в наиболее проблемных алмазах уральского типа «*in situ*», без пробоподготовки образцов (без распиловки либо сошлифовки поверхностей до включений), что особенно важно для избежания релаксации включений при выводе их на поверхность и в близкповерхностные условия, а также при изучении ценных кристаллов и музейных образцов, алмазов ювелирного качества. В данной работе рассматриваются результаты исследований остаточных напряжений по сдвигу G-полосы в КР-спектре углеродного включения с учетом степени его кристалличности и реакции алмаза на включение.

Образцы для исследования

В качестве объекта для исследования были выбраны россыпные алмазы рек Б. Щугор и Б. Колчим (Пермский край, Красновишерский район, коллекция Л. И. Лукьяновой, ВСЕГЕИ). Из представительной выборки, состоящей из сотен кристаллов и их сростков, для исследований

было отобрано 74 прозрачных алмаза разных габитусных типов, включая типичные ромбодекаэдровиды уральского типа, плоскогранные октаэдры, кубы и поликристаллы, и имеющие графитовые включения на разной глубине. Кубические кристаллы оказались непригодными для проведения корректного анализа ввиду их поликристалличности и наличия большого количества ростовых дефектов. Детальные исследования величин остаточных напряжений удалось выполнить только на 10 кристаллах, отличающихся хорошей прозрачностью и отсутствием трещин, сбрасывающих стрессовое давление.

Оборудование и методика исследований

Методом рамановской спектроскопии алмазы были исследованы в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар). Методика подготовки образцов заключается в предварительном осмотре образца под бинокулярным микроскопом МБС-10 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург) и ориентировке вверх поверхностью алмаза с минимальным расстоянием до включения. Далее производится фокусировка на включении объективом микроскопа Olympus BX-41 рамановского спектрометра.

Рамановские спектры записывались на высокоразрешающем спектрометре LabRam HR 800 (Horiba, Jobin Ivo). Для возбуждения комбинационного рассеяния света при регистрации КР-спектров использованы лазеры: встроенный He-Ne ($\lambda = 633\text{ нм}$, мощность $0.2\text{--}2\text{ мВт}$) и внешний Ar⁺ ($\lambda = 488\text{ нм}$, мощность $1\text{--}10\text{ мВт}$). В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм , размер конфокального отверстия — 300 мкм , щели — 100 мкм (объектив $\times 50$ — пятно лазера 1.5 мкм , размер анализируемой области — 5 мкм). Время накопления сигнала составляло от 0.5 до 10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона варьировало от 5 до 10 раз. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре.

При возбуждении лазером 633 нм КР-спектры были получены в диапазоне $100\text{--}5300\text{ см}^{-1}$, что соответствует интервалу $635\text{--}950\text{ нм}$ (для наблюдения за полосами люминесценции). При работе с лазером 488 нм КР-спектры регистрировались в интервале $100\text{--}10000\text{ см}^{-1}$, что соответствует диапазону люминесценции $490\text{--}950\text{ нм}$.

После регистрации КР-спектров включений оценивалась величина остаточного напряжения (напряжение сжатия, если зафиксирован сдвиг в сторону увеличения относительного волнового числа, или напряжение растяжения, если сдвиг в сторону уменьшения) матрицы алмаза и самого включения. Сдвиг линии алмаза от положения 1332 см^{-1} (положение моды T_{2g} алмаза при отсутствии внешних напряжений) умножался на коэффициент $2.2\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ (смещение линии алмаза при приложенном внешнем давлении, по данным Ю. Акахамы [5]). Аналогичные действия производились при подсчете остаточного напряжения включения УВ, предположительно графита, величина сдвига G-полосы относительно положения 1582 см^{-1} умножалась на соответствующий коэффициент $4.7\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ [13].

Результаты

В результате проведенных исследований методом рамановской спектроскопии у 10 кристаллов были зарегистрированы КР-спектры по 35 включениям УВ (рис. 1). Кроме включений УВ были получены данные по 11 минеральным включениям (табл. 2): форстерита, магнезиохромита,

магнетита, пирита, гематита, пироба, которые будут рассмотрены в отдельной работе. Как видно из таблицы, диапазон остаточных напряжений в матрице алмаза вблизи включений УВ заметно шире, чем вблизи «неуглеродных» включений.

Анализ зависимости характеристик спектров включений и матрицы алмаза от глубины нахождения включения в каждом отдельном алмазе был произведен по 22 спектрам для четырех образцов. Оказалось, что сдвиг положения G-полосы УВ не зависит от глубины нахождения

Рис. 1. Оптические изображения кристаллов алмазов под бинокулярным микроскопом МБС-10 (ЛОМО) (a, d, g, j) и изображения (b, c, e, f, h, i, k, l) обнаруженных в них включений УВ, полученные с помощью микроскопа Olympus BX-41. a, b, c — кристалл № 78—76 (глубина нахождения включений 20—40 мкм); d, e, f — кристалл № 41-76 (10—250 мкм); g, h, i — кристалл № 221-76 (50—125 мкм); j, k, l — кристалл № 16633 (75—100 мкм)

Fig. 1. Optical images of diamond crystals under the binocular microscope MBS-10 (LOMO) (a, d, g, j) and images (b, c, e, f, h, i, k, l) detected in them inclusions of carbon substance obtained with the Olympus microscope BX-41. a, b, c — crystal No. 78-76 (depth of inclusions 20—40 microns); d, e, f — crystal No. 41-76 (10—250 μm); g, h, i — crystal No. 221-76 (50—125 μm); j, k, l — crystal No. 16633 (75—100 μm)

Таблица 2. Остаточная деформация алмаза на границе с минералом включения

Table 2. Residual deformation of diamond at the boundary with the inclusion mineral

Количество анализов Number of analyses	Минерал Mineral	Величина сдвига линии КР, см ⁻¹ Shift RS line, cm ⁻¹	Пересчетный коэффициент, см ⁻¹ /ГПа Correction factor, cm ⁻¹ /GPa	Остаточная деформация включения, ГПа Residual deformation of inclusion, GPa	Остаточная деформация алмаза, ГПа Residual deformation of diamond, GPa
1	форстерит / forsterite	-1	3.1 [14]	-0.3	-0.2
1	магнезиохромит / magnesiochromite	—	—	—	0.0
1	магнетит / magnetite	—	—	—	0.1
1	пирит / pyrite	5	2.9 [15]	1.7	-0.3
1	гематит / hematite	3	3.5 [21]	0.9	0.4
6	пироп / pyrope	-0.4 ... 1.2	3.9 [18]	-0.1 ... 0.3	0.1—0.7
35	УВ / HC inclusions	-2.5 ... 18	4.7 [13]	-0.5 ... 3.8	-0.4 ... 1.0

ния включения. Изменение величины сдвига рамановской линии алмазной матрицы вблизи включения было зафиксировано только у одного кристалла.

Во всех КР-спектрах углеродных микровключений отчетливо выделяются высокоинтенсивная линия, соответствующая моде алмаза T_{2g} (1332 см^{-1} при н.у.), и малоинтенсивные полосы УВ (рис. 2). Кроме того, КР-спектры, как правило, осложнены интенсивной люминесценцией центров — 493, 504, 638, 648, 657, 664, 702, 710, 742, 787, 928 нм и др. (рис. 3). Полученные КР-спектры включений УВ в диапазоне $1200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ условно можно разбить на два типа. В первом случае отчетливо наблюдается узкая линия моды T_{2g} алмаза ($1331.1\text{--}1334.3\text{ см}^{-1}$) и G-полоса включения УВ (около $1582\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) (рис. 2, а). Во втором типе спектров, в дополнение к перечисленным выше полосам, наблюдается D'-полоса, по классификации П. Тана [23], в интервале $1619\text{--}1627\text{ см}^{-1}$, в виде плеча G-полосы (рис. 2, б). В классификации, предложенной О. Бейсаком [7], D'-полоса обозначается D₂-полосой, она характеризует разупорядоченность графита — начинает проявляться в спектрах слабоупорядоченных графитов и исчезает в высококристаллическом графите [9].

Как показали наши исследования, остаточное напряжение алмазной решетки как реакция на включение УВ выражается в сдвиге линии алмаза в КР-спектре включения (рис. 4). По положению и полуширине (FWHM) алмазной линии T_{2g} КР-спектры включений УВ условно были разделены на 3 типа. В первом типе спектров линия алмаза находится в положении 1332 см^{-1} , что соответствует отсутствию остаточных напряжений алмазной решетки около включения (рис. 4, а). Во втором типе спектров линия алмаза смещается в сторону увеличения относитель-

Рис. 2. Типичные КР-спектры включений УВ в алмазе: а — присутствуют G- и D'-полосы, б — присутствует только G-полоса

Fig. 2. Typical Raman spectra of carbon substance inclusions in diamond: а — there are G- and D'-bands, б — there is only a G-band

Рис. 3. Спектры люминесценции уральских алмазов, полученные при возбуждении лазером 488 нм: а — образец № 16671-72_p6, б — 1476_p1, в — 100-76_p3. На рисунке отмечена узкая линия рамановской моды T_{2g} алмаза (1332 см^{-1}) и полоса второго порядка (second order)

Fig. 3. Luminescence spectra of Ural diamonds obtained by laser excitation at 488 nm: а — sample No. 16671-72 p6, б — 1476 p1, в — 100-76 p3. The figure shows a narrow line of Raman diamond mode T_{2g} (1332 см^{-1}) and the second order band

Рис. 4. Реакция алмазной матрицы на включение графита, выражающаяся в сдвиге линии T_{2g} в КР-спектре: а — положение линии при отсутствии реакции матрицы, б — сдвиг линии T_{2g} , в — уширение линии и появление плеча

Fig. 4. The reaction of the diamond matrix to the inclusion of graphite, expressed in the shift of the T_{2g} line in the Raman spectrum: а — the position of the line in the absence of the matrix response, б — the shift of the line T_{2g} , в — the line broadening and appearance of the shoulder

ного волнового числа (рис. 4, б), что соответствует деформации сжатия алмазной решетки. В ряде случаев положение линии алмаза смещалось в сторону уменьшения рамановского сдвига, что соответствовало деформации растяжения, что тоже отнесено ко второму случаю. В третьем типе спектров отклик алмазной решетки проявлялся в уширении линии алмаза и появлении плеча (рис. 4, с), что может быть связано с расщеплением трижды вырожденной моды алмаза T_{2g} под воздействием остаточного напряжения. При этом нельзя полностью исключать возможность наблюдать подобное при наложении рамановского сигнала от несжатого участка алмаза и сжатой области вокруг включения при регистрации сигнала от мелких включений УВ, сопоставимых с размером анализируемой области алмаза.

Для оценки зависимости остаточного напряжения УВ и матрицы алмаза был проведен анализ зависимости положения линии алмаза T_{2g} от положения полос G и G+D' в КР-спектрах. На рис. 5 представлены частота встречаемости комбинаций полос G и D' и соответствующий им сдвиг линии алмаза, условно разделенный на три диапазона: 1) $< 1331.8 \text{ см}^{-1}$ — соответствующий остаточному растяжению решетки алмаза; 2) $1331.8\text{--}1332.2 \text{ см}^{-1}$ — диапазон без напряжений решетки, 3) $> 1332.2 \text{ см}^{-1}$ — соответствующий остаточному напряжению решетки алмаза. Подобные интервалы были выбраны с учетом погрешности определения положения линии алмаза, составляющей 0.2 см^{-1} . Так, для включений с D'-полосой в КР-спектре характерно в сумме 100 % попадание в область либо растяжений, либо напряжений решетки алмаза вокруг включения и полное отсутствие попадания в диапазон без напряжения решетки алмаза, в отличие от 54 % КР-спектров включений, где отчетливо выделяется лишь одна G-полоса. Напротив, для 46 % включений без D'-полосы в КР-спектре характерно отсутствие напряжения алмазной матрицы. Кроме того, наибольший сдвиг линии алмаза (1334.3 см^{-1}) характерен именно для спектров включений с D'-полосой, в то время как наибольший сдвиг в спектрах без D'-полосы составляет 1333.9 см^{-1} .

Можно было ожидать, что УВ высокой степени кристалличности, характеризующемуся малой шириной G-полосы, будет соответствовать повышенное остаточное напряжение матрицы алмаза, а включению разупорядоченного графита с высокой шириной G-полосы в рамановском спектре — его низкое значение. Согласно полученным данным, в спектрах без D'-полосы полуширина G-полосы принимает значения от 26 до 70 см^{-1} , что соответствует углеродному веществу от нанокристаллического графита до шунгита. В КР-спектрах с D'-полосой полуширина G-полосы варьирует от 19 до 39 см^{-1} , что соответствует нанокристаллическому графиту. При этом четкой зависимости реакции алмазной решетки от полуширины G-полосы не обнаружено — остаточное напряжение матрицы может быть существенным либо неразличимым как при малой, так и при большой полуширине G-полосы. Данный факт может быть связан с точностью фокусировки на включение и размером включения. С уменьшением размера включения уменьшается вероятность его (соответственно, и области алмаза непосредственно около включения) попадания в анализируемую область. Таким образом, главным критерием реакции матрицы алмаза на включение УВ в нашем случае является присутствие D'-полосы в КР-спектре включения.

Рис. 5. Частота встречаемости полос G+D', G в соответствующем интервале сдвигов линии алмаза T_{2g} в КР-спектрах включений УВ

Fig. 5. Frequency of occurrence of bands G + D', G in the corresponding interval of shifts of the T_{2g} diamond line in the Raman spectra of carbon substance inclusions

Обсуждение

Известно, что линии или полосы в спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрах) минералов могут смещаться в зависимости от множества факторов, главными из которых являются температура и давление, при которых находится анализируемая область образца [5, 8, 13, 24, 25]. Причем эти параметры могут изменяться в ходе измерений под воздействием лазерного пучка.

Ранее экспериментально для разных минералов были получены коэффициенты сдвига линий в КР-спектрах в зависимости от приложенного внешнего давления [5, 9, 13]. Например, смещение линии алмаза 1332 см^{-1} в КР-спектре (мода T_{2g}) из положения 1332 см^{-1} в положение 1334 см^{-1} может свидетельствовать о 0.9 ГПа давления либо о наличии остаточного напряжения, поскольку смещение линии алмаза в сторону увеличения относительного волнового числа, по данным Ю. Акахамы, составляет $2.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ [5]. При нормальном давлении положение G-полосы составляет 1582 см^{-1} . По данным М. Ханфланда [13], при увеличении внешнего давления G-полоса в КР-спектре высококристаллического графита смещается в сторону увеличения рамановского сдвига на $4.7 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, т. е. при внешнем давлении 1 ГПа положение G-полосы составит 1587 см^{-1} .

С учетом этого обстоятельства становится заманчивым использование захватываемых алмазом графитовых протои сингенетических включений, имеющих структурную реакцию кристаллообразующей среды алмаза. По смещению положения G-полосы высококристаллического графита, находящегося в виде включения в алмазе, в принципе, можно оценивать остаточное давление, при котором оно находится в алмазе. Однако использование включений углеродного вещества в качестве индикатора условий образования алмаза имеет целый ряд ограничений.

Во-первых, согласно А. Феррари [10], положение G-полосы у высококристаллического графита составляет 1582 см^{-1} , но с увеличением разупорядочения G-полоса нанокристаллического графита смещается к положению

1600 cm^{-1} . Слабоупорядоченные углеродные вещества, например шунгит, при нормальном давлении имеют положение G-полосы 1592–1604 cm^{-1} , а у синтетического аналога шунгита стеклоуглерод — 1594 cm^{-1} [11]. То есть, используя коэффициент 4.7 $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$ при определении остаточного напряжения по включениям графита, нужно быть уверенным, что включение представляет собой именно графит, для которого определялся этот коэффициент, а не, например, шунгит или стеклоуглерод. Поэтому необходимо учитывать, что если углеродное вещество включения является слабоупорядоченным или дефектным графитом, то сдвиг G-полосы может быть вызван не столько остаточным напряжением, сколько разупорядочением структуры самого включения, так как с ростом разупорядочения увеличивается и сдвиг G-полосы в сторону увеличения относительного волнового числа [10].

Во-вторых, исходя из теоретических предпосылок, предполагается, что остаточное напряжение должно проявляться и в алмазной матрице вокруг включения, которое, в свою очередь, зависит от степени кристалличности углеродного включения.

Согласно полученным данным, реакция алмазной матрицы на включения УВ уральских алмазов различается в зависимости от степени упорядоченности УВ включений. Слабоупорядоченный графит маркируется дополнительной D'-полосой в рамановском спектре [9]. По нашим данным, реакция алмазной решетки на включение выражена в два раза отчетливее в тех случаях, когда D'-полоса выделяется в виде плеча G-полосы в спектрах КР. Для КР-спектров, представляющих УВ только G-полосой, в половине случаев характерно полное отсутствие отклика алмазной решетки на включение. На рис. 6 построена диаграмма корреляции остаточного напряжения включений УВ в уральских алмазах и полуширины G-полосы. Исходя из предположения, что все включения графитовые, был использован коэффициент 4.7 $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$. По данному рисунку видно, что разброс значений по остаточным напряжениям, определенным по КР-спектрам с G+D'-полосами, примерно в 2 раза меньше, чем в целом по выборке. Таким образом, с учетом специфики D'-полосы в КР-спектрах нами установлено, что для уральских алмазов диапазон остаточных напряжений составляет 0.5–1.8 ГПа при среднем значении 1.3 ГПа. При этом остаточные напряжения матрицы алмаза как реакция на включения УВ имеют величину –0.4 ... 1 ГПа. Таким образом, предложенный методический подход показал хорошую сходимость результатов, что позволяет использовать указанные спектроскопические характеристики альтернативно друг другу.

Выводы

Определение остаточных напряжений включений углеродного вещества в алмазе методом рамановской спектроскопии требует анализа дополнительных факторов и не может применяться в упрощенном виде лишь по сдвигу линий УВ в КР-спектрах. Следует принимать во внимание, что включение УВ может быть представлено минимум тремя разновидностями, имеющими отличительные спектроскопические характеристики: высококристаллическим графитом ($G = 1582 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHM}_G = 12\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$), нанокристаллическим графитом ($G = 1582\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHM}_G = 20\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$) и аморфным стеклоподобным углеродом ($G = 1592\text{--}1604 \text{ cm}^{-1}$, $\text{FWHM}_G = 40\text{--}70 \text{ cm}^{-1}$). Поэтому для корректного определения остаточных напряжений по УВ необходимо: 1) в случае, если УВ представ-

Рис. 6. Диаграмма корреляции остаточного напряжения включений УВ в уральских алмазах с полушириной G-полосы. Пустые кружки — в КР-спектрах УВ присутствует только G-полоса, кружки с заливкой — КР-спектр УВ содержит кроме G-полосы также и D'-полосу. Штрихованной линией ограничена область, построенная по включениям, в КР-спектре которых присутствует D'-полоса.

Fig. 6. Diagram of the correlation of the residual pressure of carbon substance inclusions in Ural diamonds with FWHM of the G-band. Empty circles — there are only G-bands in the Raman spectra of the carbon substance, circles with filling — the Raman spectrum of the carbon substance contains, in addition to the G-band, also the D'-band. The dashed line is a bounded region built from inclusions, in the Raman spectrum of which there is a D'-band

лено высококристаллическим графитом, нужно использовать коэффициент сдвига G-полосы 4.7 $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$; 2) если УВ представлено нанокристаллическим графитом, то следует рассматривать спектры только с D'-полосой и затем к этим спектрам применять коэффициент 4.7 $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$; 3) в остальных случаях, в том числе если УВ представлено стеклоподобным углеродом, коэффициент сдвига G-полосы для высококристаллического графита применять нельзя, здесь может быть использовано только остаточное напряжение, определенное по сдвигу линии алмазной матрицы. Оценка остаточных напряжений только по положению G-полосы УВ, без учета степени его кристалличности, приводит к искажению результатов с завышением величины остаточного давления в 1.5–2 раза.

Комплексный анализ влияния особенностей КР-спектров УВ вместе с совершенствованием методики эксперимента в перспективе дает возможность сделать инструмент углеродных включений более функциональным и точным для определения остаточных напряжений.

Авторы выражают большую признательность Л. И. Лукьяновой за любезно предоставленные образцы для исследований.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № АААА-А17-117121270036-7.

Литература

1. Мальков Б. А., Асхабов А. М. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой (отрицательные кристаллы) — свидетели ксеногенности алмазов в кимберлитах // Доклады АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 695–697.

2. Хохряков А.Ф., Нечаев Д.В. Исследование включений метастабильного графита в кристаллах алмаза // Кристаллогенезис и минералогия: Материалы II Международной конференции, Санкт-Петербург, 1—5 октября 2007 г. СПб., 2007. С. 134—136.
3. Хохряков А. Ф., Нечаев Д. В. Типоморфные особенности включений графита в алмазе: экспериментальные данные // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1—2. С. 300—307.
4. Шумилова Т. Г., Исаенко С. И., Шеманина Е. И., Лукьянова Л. И. Оптическая анизотропия и микровключения минералов в алмазе трубки Мир // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар 2010. № 4. С. 5—8.
5. Akahama Y., Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range // High Pressure Research. 27. P. 473—482. 2007. doi:10.1080/08957950701659544.
6. Barron L. M., Barron B. J., Mernagh T. P., Birch W. D. Ultrahigh pressure macro diamonds from Copeton (New South Wales, Australia), based on Raman spectroscopy of inclusions // Ore Geology Reviews. V. 34. N. 1/2. P. 76—86. 2008.
7. Beyssac O., Goffé, B., Petit, J.P., Froigneux, E., Moreau, M. and Rouzaud, J.N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials using Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta A. 59. 2267—2276. 2003.
8. Boppart H., J. van Straaten, Isaac F. Silvera. Raman spectra of diamond at high pressures // Phys. Rev. B. V. 2. Issue 2. P. 1423—1425. 1985. doi:10.1103/PhysRevB.32.1423.
9. Ferrari A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron—phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications 143. P. 47—57. 2007.
10. Ferrari A.C. and Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362 (1824). P. 2477—2512. 2004.
11. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite // European Journal of Mineralogy. V. 28 N. 3. P. 545—554. 2016.
12. Glinnemann, J., Kusaka, K., and Harris, J.W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond. Zeitschrift für Kristallographie. 218. P. 733—739. 2003.
13. Hanfland M., Beister H. and Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. Phys. Rev. B. V. 39. Issue 17. P. 12598—12603. 1989. doi:10.1103/PhysRevB.39.12598.
14. Izraeli E. S., Harris J. W., Navon O. // Raman barometry of diamond formation, Earth and Planetary Science Letters. V. 173. Issue 3. P. 351—360. 1999. doi:10.1016/S0012-821X(99)00235-6.
15. Klepe A. K., Jephcoat A. P. High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite // Mineralogical Magazine. V. 68 (3). P. 433—441. 2004.
16. Korsakov A. V. et al. Diamond—Graphite Relationships in Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan // Journal of Petrology. V. 51. No. 3. P. 763—783. 2010. doi: 10.1093/petrology/egq001.
17. Korsakov A. V., Toporski J., Dieing T., Yang J., and Zelenovskiy P. S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds. J. Raman Spectrosc., 46: 880—888. 2015. doi:10.1002/jrs.4738.
18. Mernagh T. P. Liu L. G. Pressure dependence of Raman spectra from the garnet end-members pyrope, grossularite and almandite // Journal of Raman spectroscopy. V. 21. P. 305—309. 1990.
19. Nasdala L., Hofmeister W., Harris J. W., Glinnemann J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // American Mineralogist, Vol. 90. P. 745—748. 2005.
20. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // Nature. V. 353. P. 746—748. 1991.
21. Shim S. H., Duffy T. S. Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa // American Mineralogist. V. 87. P. 318—326. 2002.
22. 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. V. 97. P. 11875—11879. 2000.
23. Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, arched edges, polyhedral crystals. Phil Trans R Soc Lond A 362. 2289—2310. 2004.
24. Tan P. H., Deng Y. M. and Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite // Phys. Rev. B58. 5435—5439. 1998.
25. Zouboulis E. S., Grimsditch M. Raman scattering in diamond up to 1900 K. Phys. Rev. B. 43. 12490. 1991.

References

1. Malkov B. A., Askhabov A. M. *Kristallicheskiye vklyucheniya s oktaedricheskoy ogrankoy (otritsatel'nyye kristally) - svideteli ksenogenostialmazov v kimberlitakh* (Crystalline inclusions with octahedral (negative crystals) - witnesses xenogeneic diamonds in kimberlites). Reports of the USSR Academy of Sciences, 1978, V. 238, No. 3, pp. 695—697.
2. Khokhryakov A.F., Nechayev D.V. *Issledovaniye vklyucheniya metastabilnogo grafita v kristallakh almaza* (Investigation of inclusions of metastable graphite in diamond crystals). Crystallogenes and Mineralogy: Proceedings of the II International Conference, St. Petersburg, October 1—5, 2007, 2007.
3. Khokhryakov A. F., Nechayev D. V. *Tipomorfnyye osobennosti vklyucheniya grafita v almaze: eksperimentalnyye dannyye* (Typomorphic features of graphite inclusions in diamond: experimental data). Geology and geophysics. 2015, V. 56, No. 1—2, pp. 300—307.
4. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Shemanina Ye. I., Luk'yanova L. I. *Opticheskaya anizotropiya i mikrovklyucheniya mineralov v almaze trubki Mir* (Optical anisotropy microinclusions and minerals in diamond tube). Vestnik of Institute of Geology of the Komi SC UB RAS, No. 4, Syktvykar, 2010, pp. 5—8.
5. Akahama Y., Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range. High Pressure Research, 2007, 27, pp. 473—482. doi:10.1080/08957950701659544.
6. Barron L. M., Barron B. J., Mernagh T. P., Birch W. D. Ultrahigh pressure macro diamonds from Copeton (New South Wales, Australia), based on Raman spectroscopy of inclusions. Ore Geology Reviews, 2008, V. 34, No. 1/2, pp. 76—86.
7. Beyssac O., Goffé, B., Petit, J.P., Froigneux, E., Moreau, M. and Rouzaud, J.N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials using Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta A., 2003, 59, pp. 2267—2276.

8. Boppart H., J. van Straaten, Isaac F. Silvera. Raman spectra of diamond at high pressures. *Phys. Rev. B.*, 1985, V. 2, Issue 2, pp. 1423—1425. doi:10.1103/PhysRevB.32.1423.
9. Ferrari A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron—phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, 143, pp. 47—57.
10. Ferrari A.C. and Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362 (1824), pp. 2477—2512.
11. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545—554.
12. Glinnemann, J., Kusaka, K., and Harris, J.W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2003, 218, pp. 733—739.
13. Hanfland M., Beister H. and Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. *Phys. Rev. B.*, 1989, V. 39, Issue 17, pp. 12598—12603. doi:10.1103/Phys. Rev. B. 39. 12598.
14. Izraeli E. S., Harris J. W., Navon O. Raman barometry of diamond formation, *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, V. 173, Issue 3, pp. 351—360. doi:10.1016/S0012-821X(99)00235-6.
15. Kleppe A. K., Jephcoat A. P. High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite // *Mineralogical Magazine*, 2004, V. 68 (3), pp. 433—441.
16. Korsakov A. V. et al. Diamond—Graphite Relationships in Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan. *Journal of Petrology*, 2010, V. 51, No. 3, pp. 763—783. doi: 10.1093/petrology/egg001.
17. Korsakov A. V., Toporski J., Dieing T., Yang J., and Zelenovskiy P. S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds. *J. Raman Spectrosc.*, 2015, 46: 880—888. doi:10.1002/jrs.4738.
18. Mernagh T. P. Liu L. G. Pressure dependence of Raman spectra from the garnet end-members pyrope, grossularite and almandite. *Journal of Raman spectroscopy*, 1990, V. 21, pp. 305—309.
19. Nasdala L., Hofmeister W., Harris J. W., Glinneman J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *American Mineralogist*, 2005, V. 90, pp. 745—748.
20. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption. *Nature*, 1991, V. 353, pp. 746—748.
21. Shim S. H., Duffy T. S. Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa. *American Mineralogist*, 2002, V. 87, pp. 318—326.
22. 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, pp. 11875—11879.
23. Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, arched edges, polyhedral crystals. *Phil Trans R Soc Lond*, 2004, A 362, pp. 2289—2310.
24. Tan P. H., Deng Y. M. and Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev.* 1998, B. 58, pp. 5435—5439.
25. Zouboulis E. S., Grimsditch M. Raman scattering in diamond up to 1900 K. *Phys. Rev. B.* 43. 1991, 12490.