УДК 553.81:552.323.6

АЛМАЗЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ПРОДУКТАХ ТРЕЩИННОГО ТОЛБАЧИНСКОГО ИЗВЕРЖЕНИЯ 2012–2013 гг.

© 2014 г. Г. А. Карпов¹, В. И. Силаев², Л. П. Аникин¹, В. И. Ракин², Е. А. Васильев³, С. К. Филатов⁴, В. А. Петровский², Г. Б. Флеров¹

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН 683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9, e-mail: karpovga@kscnet.ru ²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН 167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54 ³Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2 ⁴Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9, e-mail: filatov.stanislav@gmail.com Поступила в редакцию 15.04.2014 г.

> "Будем собирать факты, чтобы появились идеи" Луи Пастер

Рассматриваются результаты минералого-петрографических и петрохимических исследований алмазосодержащих вулканитов Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. Впервые комплексно охарактеризованы кристалломорфологические, спектроскопические, термические и изотопно-геохимические свойства алмазов из свежих базальтоидов. Проанализированы особенности сопутствующих алмазам микроминерализаций. Обоснован факт существования в природе неизвестного ранее типа некимберлитовых алмазных проявлений.

DOI: 10.7868/S0203030614060042

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время происходит неуклонное сокращение потенциала открытия новых алмазных месторождений кимберлитового (лампроит-кимберлитового) типа – основы современной алмазодобывающей промышленности. Это рано или поздно приведет к острейшему кризису, поскольку промышленное и ювелирное использование алмазов только возрастает. Главным фактором снижения эффективности поисков алмазных месторождений является укоренившееся в сознании специалистов представление об образовании их промышленных месторождений только в пределах кратонов древнейшей (архей-раннепротерозойской) консолидации и, следовательно, ориентация на почти исключительно месторождения кимберлитового типа. Тем не менее, с начала прошлого века непрерывно накапливаются данные о существовании в природе не только кимберлитовых, но и так называемых некимберлитовых магматогенных алмазных месторождений [Каминский, 1984; Саблуков, 2005], приуроченных к карбонатитам [Боровинская, 1985]; гипербазитовым массивам, включая офиолитовые [Геворькян и др., 1976; Шило и др., 1978, 1979]; золотоплатиновым россыпям, образовавшимся за счет гипербазитов [Щека и др., 2006; Кукуй и др., 2001]; пикритам [Головко, Гадецкий, 1976; Каминский и др., 1986]; континентальным и островодужным базальтоидам, включая и камчатские [Gisolf, 1923; Каминский и др., 1975; Горшков и др., 1995; Кутыев, Кутыева, 1975]. И хотя проявления алмазов в некимберлитовых породах пока уступают алмазоносным кимберлитам по содержанию, запасам и качеству алмазов, они пользуются гораздо более широким распределением по геотектоническим структурам и геодинамическим обстановкам, включая срединные массивы, пассивные и активные континентальные окраины, островные дуги, орогенно-складчатые зоны и пояса. В настоящее время уже можно предполагать, что обнаруживаемые в таких геологических обстановках алмазные месторождения могут в перспективе оказаться эффективным компенсатором сокращающегося потенциала кимберлитовых месторождений.

Главным пробелом в исследованиях некимберлитовой алмазоносности является крайне низкий уровень изученности соответствующих алмазов. Фактически за последние 20-25 лет после формулирования Ф.В. Каминским [1980] постулатов о типоморфных свойствах алмазов, связанных с некимберлитовыми первоисточниками, ничего не изменилось. Как и прежде считается, что для таких алмазов характеры преимущественно округлая форма (додекаэдроиды, октаэдроиды, кубоиды), примесь к монокристаллам карбонадо, пониженная концентрация структурного азота и относительно низкая степень его агрегации, обогащенность микропримесями, облегченный изотопный состав, парастерическая ассоциация с самородным золотом, платиноидами, корундом, алюмофосфатами. Причиной такого застоя служат, очевидно, единичность и малоразмерность обнаруживаемых алмазов, медленный прогресс в развитии локальных методов исследования, не всегда достаточная квалификация авторов соответствующих находок. Однако обнаружение алмазоносности лав и пеплов последнего крупного извержения на вулкане Толбачик в 2012-2013 гг. может уже в ближайшее время радикально изменить ситуацию в области знаний о некимберлитовой алмазоносности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами наших исследований послужили образцы алмазоносного вулканита, алмазы и наиболее характерные минералы-спутники, обнаруженные в непосредственной парастерической связи с алмазами. В процессе изучения мы использовали широкий комплекс методов: оптическую микроскопию (Полам Р-312 в комплекте с компьютеризированным комплексом OLYMPUS BX51); рентгенофлюоресцентный анализ химического состава горных пород (MESA-500W); определение содержания углерода в горных породах методом кулонометрического титрования по величине рН (экспресс-анализатор Ан-7529М); определение содержания микроэлементов методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы (на квадрупольном масс-спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000); аналитическую сканирующую растровую электронную микроскопию (JSM-6400, оснащенный энергодисперсионным и волновым спектрометрами); ИК-спектроскопию поглощения (фурье-спектрометр Люмекс Инфра ЛЮМ ФТ-02 и спектрометр Vertex 70 с микроскопом Hyperion1000); рамановскую спектроскопию с использованием спектрометра Renishaw in Via (лазеры 514 и 785 нм); масс-спектрометрическое определение изотопного состава углерода и азота в углеродистом веществе (спектрометр Delta V Advantage с пробоподготовительным устройством Flash EA1112); рентгеновскую дифрактометрию (Shimadzy XRD-6000); термический анализ (дериватограф Shimadzy DTG-60A/60AH).

СОБЫТИЕ ТТИ-50

Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия ИВиС ДВО РАН (ТТИ-50) произошло на ЮЮ-3 склоне вулкана Плоский Толбачик в период 27.12.2012-09.10.2013 (рис. 1). В начальный период эрупции происходили синхронно из двух трещин субмеридионального простирания, имеющих протяженность по 500 м. Затем извержение локализовалось в двух центрах – в более верхнем Прорыве Меняйлова и более нижнем Прорыве Набоко. Через пять дней Прорыв Меняйлова прекратил свою активность, и в дальнейшем извержение происходило только через Прорыв Набоко, который имел в разное время до трех действующих жерл. ТТИ-50 помимо обычных динамических, морфологических и геофизических свойств, отличалось аномальными особенностями [Гордеев и др., 2014]: 1) заложением трещин непосредственно на теле вулкана Плоский Толбачик на большой высоте около 2100 м; 2) специфичным составом и строением лав; 3) уникально большим притоком лавы на начальной стадии извержения, достигавшим 430 м³/с; 4) невиданной ранее алмазоносностью продуктов извержения.

АЛМАЗОНОСНЫЕ ПОРОДЫ

Порода, в которой обнаружены алмазы, представляет собой черный пемзовидный вулканит, состоящий до 80% по объему из округлых пор-пустот, размер которых колеблется от долей до нескольких мм (рис. 2a, 2б). Под оптическим микроскопом обнаруживается, что вещество в этой породе в значительной степени сложено варьирующим по составу вулканическим стеклом, в котором наблюдаются микролиты породообразующих минералов (см. рис. 2в). Последние, по данным рентгеновской дифрактометрии, представлены оливином, энстатитом, эгирином, актинолитом, плагиоклазом, флогопитом. Валовый



Рис. 1. Карта трещинного Толбачинского извержения имени 50-летия Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (27.12.2012–09.10.2013).

1 – лавовое поле начального периода извержения; 2 – лавовые поля последующих стадий извержения (нерасчлененные); 3 – абсолютные отметки высот; 4 – старые трещины; 5 – трещины, в которых заложились прорывы извержения 2012–2013 гг. (прорыв Меняйлова и прорыв Набоко).

химический состав породы отвечает титанистым и относительно низкоалюминистым трахиандезибазальтам (мас. %): SiO₂ 51.96; TiO₂ 2.27; Al₂O₃ 14.37; Fe₂O₃ общ. 13.73; MnO 0.21; MgO 2.94; CaO 8.01; Na₂O 3.62; K₂O 2.19; P₂O₅ 0.65; SrO 0.05. Вулканическое стекло довольно контрастно варьируется по железистости, подразделяясь на две разновидности – относительно маложелезистую и железистую. Состав относительно маложелезистого стекла (мас. %): SiO₂ 52.84–59.35; TiO₂ 2.21– 2.32; Al₂O₃ 14.33–15.86; Fe₂O₃ общ. 8.42–9.32; MgO 4.25–6.49; CaO 3.09–8.25; Na₂O 5.09–7.53; K₂O 3.14-5.38. Состав железистого стекла (мас. %): SiO₂ 37.11–43.92; TiO₂ 1.73–3.22; Al₂O₃ 8.80–12.04; Fe₂O₃ общ. 24.14-33.49; MnO 0-0.32; MgO 3.58-5.06; CaO 4.35–5.08; Na₂O 3.15–6.30; K₂O 2.38–3.85; CuO 0-1.19. В исследуемой породе установлено около 40 микроэлементов, в том числе (г/т): Sc 23–24, V 320–330, Cr 40–45, Co 30–35, Ni 35–37, Cu 270–275, Zn 125–130, Rb 65–70, Sr 320–330, Y 40–45, Zr 270–280, Nb 7–8, Mo 1–2, Cd 0-0.2, Sn 3–4, Cs 1–2, Ba 570–590, Ln 160–165, Hf 6–7, Ta 0.4–0.5, W 0.6–0.7. Re 0–0.1, Tl 0–0.1, Pb 6–7, Ві 0–0.1, Th 2–3, U 1–2. Кроме того, в исследуемой породе определено валовое содержание углерода, составляющее 0.04–0.06 мас. %, и определен его изотопный состав, варьирующий в пределах δ^{13} C = -24.41...-24.30%.

Сопоставление с продуктами толбачинских извержений показывает, что алмазосодержащий вулканит по петрохимическим и геохимическим свойствам явно коррелируется с трахиандезибазальтами, но при этом особенно близко совпадает с трахиандезибазальтами (рис. 3), которые являются, вероятно, производными первой фазы извержения, реализованной в прорывах Меняйлова и Набоко, сменившимися позже второй фазой извержения, представленной трахибазальтами прорыва Набоко (наши данные и материалы [Волынец и др., 2013]). В сравнении с лавами других Толбачинских извержений (БТТИ, ТД), исследуемые вулканиты выглядят аномальными, отличаясь более низкой магнезиальностью в сочетании с повышенной щелочностью и титанистостью.

Структура основной массы в алмазосодержащих трахиандезибазальтах гиалопилитовая,





а – внешний вид; б – СЭМ-изображение в режиме упруго-отраженных электронов; в – микроструктура под оптическим микроскопом в проходящем свете (1 – полости, 2 – вулканическое стекло, 3 – микролиты).

пилотакситовая, на раскристаллизаванных участках – субафировая. На фоне основной массы наблюдаются редкие кристаллы оливина и более многочисленные лейсты плагиоклаза размером от 0.2-0.3 до 1.5 мм (рис. 4а-в). Ортопироксен встречается редко, амфибол развивается по оливину. Оливин и плагиоклаз представлены двумя генерациями. Зерна оливина первой генерации характеризуются большим идиоморфизмом и по составу отвечают магнезиальному гортонолиту – Fo₇₀₋₇₇. Примесь CaO в этом минерале варьируется в пределах 0.2-0.32 мас. % (при погрешности метода рентгеноспектрального анализа 0.1 мас. %). В зернах такого оливина спорадически встречаются овальные микровключения торианита размером не менее 10 мкм, люминесцирующие под электронным пучком (см. рис. 4в). Ранний плагиоклаз по составу отвечает битовниту – $An_{73-80}Ort_{0.5-1.3}$. На краях его лейст имеется тонкая кайма лабрадора состава An₆₂Ort_{1.2}. Вторая генерация оливина отвечает гортонолиту — Fo_{61–75} с несколько большим содержанием CaO, колеблющимся в пределах 0.23–0.42 мас. %. Состав позднего плагиоклаза соответствует лабрадору с более высоким, чем в раннем битовните, содержанием ортоклазового минала — An_{68–47}Ort_{1–4.5}. Клинопироксены представлены авгитом с коэффициентом магнезиальности для первой и второй генераций, соответственно, 80–82 и 66–70%.

Проведенные исследования показали, что черный цвет и повышенная железистость исследуемых вулканитов определяется не только тонкодисперсностью породы и составом стекла в ней, но и рассеянной микрокристаллической примесью необычных по составу шпинелидов (рис. 5а–в; табл. 1). Согласно расчетам (проведенным по стандартной методике, включающей вычисление: 1) атомных количеств катионов, 2) общего делителя — как суммы атомных количеств катионов, 3) формульных коэффициентов и составление

Компо-	•	,	,		ų		ſ	C	Ċ	ç	÷	ç	ç -	-	ų	2
ненты, миналы	-	7	n	4	n	٥	~	ø	ע	10	1	17	<u>c</u> l	1	CI	10
$\mathrm{Fe_2O_3}$	78.54	78.33	81.76	80.85	77.92	87.06	81.87	80.45	80.70	77.26	74.39	80.61	75.27	94.19	82.96	74.96
Al_2O_3	1.03	0.17	0.64	7.76	1.07	1.12	3.45	3.49	0.98	4.32	6.55	1.37	5.62	0.88	4.04	1.44
Cr_2O_3	Не обн.	0.84	Не обн.	Не обн.	2.21	Не обн.	3.06	Не обн.	Не обн.	Не обн.						
TiO_2	0.15	0.35	0.68	9.39	0.24	11.13	10.73	11.37	2.50	12.38	10.01	1.03	10.16	0.01	9.95	*
CuO	10.24	9.95	9.17	Не обн.	9.37	Не обн.	Не обн.	Не обн.	5.72	Не обн.	Не обн.	12.51	Не обн.	1.78	Не обн.	17.17
MnO	0.62	0.85	0.70	0.53	0.42	0.69	0.42	0.64	0.48	0.54	0.38	0.52	0.57	0.51	0.56	0.48
MgO	9.42	10.35	7.05	1.47	10.98	Не обн.	3.53	3.21	9.62	5.50	6.46	3.96	5.32	2.63	2.49	5.73
$\mathrm{FeFe}_2\mathrm{O}_4$	18.0	12.3	31.0	48.0	12.5	64.4	42.3	40.5	23.0	25.7	20.7	35.2	26.5	78.0	48.8	16.7
${\rm MgFe_2O_4}$	51.0	56.8	39.0	8.0	59.0	Не обн.	20.1	18.0	52.0	30.9	35.2	22.9	29.0	15.0	14.1	Не обн.
$CuFe_2O_4$	28.0	26.9	26.0	Не обн.	25.0	Не обн.	Не обн.	Не обн.	16.0	Не обн.	Не обн.	35.9	Не обн.	5.0	Не обн.	48.2
$MnFe_2O_4$	Не обн.	2.5	0.5	۲	Не обн.	*	Не обн.	۲	Не обн.	2.0	*	Не обн.	*	Не обн.	Не обн.	32.1
$FeAl_2O_4$	*	Не обн.		15.0	1.5	0.5	6.5	6.0	1.0	7.5	13.0	1.0	10.0	Не обн.	7.0	1.0
$\mathrm{MnAl}_{2}\mathrm{O}_{4}$	2.0	0.5	1.5	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	Не обн.	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
${\rm Fe}_2{\rm TiO}_4$	1.0	1.0	2.0	27.0	1.0	33.1	30.1	32.0	7.0	33.9	27.1	3.0	28.0	Не обн.	28.1	Не обн.
$\mathrm{FeCr}_{2}\mathrm{O}_{4}$	Не обн.	1.5	Не обн.	Не обн.	3.0	Не обн.	4.5	*	Не обн.	*						

АЛМАЗЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ПРОДУКТАХ

7

магнетит-ульвит-магноферрит; 14 — магноферрит-магнетит; 15 — магноферрит-ульвит-магнетит; 16 — магнетит-якобсит-купрошпинель.

Эмпирические формулы:



Рис. 3. Вариационные диаграммы вулканитов Толбачинских извержений по [Волынец и др., 2013]. 1, 2 – извержение ТТИ-50 (1 – прорыв Меняйлова, 2 – прорыв Набоко); 3, 4 – Большое Трещинное Толбачинское Извержение 1975–1976 гг. (3 – Южный прорыв, 4 – Северный прорыв); 5 – лавы вулканов Плоского Толбачика и Острого Толбачика; 6, 7 – извержение Толбачинскогого Дола, соответственно высоокомагнезиальные и высокоалюминистые породы; 8 – породы вулканического массива Плоских Сопок. Оконтурена область состава лав прорыва Меняйлова, звездочкой показан состав изученного нами образца алмазоносного трахиандезибазальта.

формулы, 4) расчет содержаний миналов (в мол. %) по формульным коэффициентам катионов, в соответствии с теоретическим распределением катионов) вариации химического состава шпинелидов обусловлены комбинаторикой восьми миналов, пропорции между которыми дают основание подразделить рассматриваемые минералы на четыре вида и 10 разновидностей: 1) **магнетит** ульвитовый, герцинит-ульвитовый, магноферрит-ульвитовый, магноферритовый; 2) **магноферрит** магнетит-купрошпинелевый, купрошпинель-магнетитовый, магнетит-ульвитовый; 3) **купрошпинель** магноферритмагнетитовая и магнетит-якобситовая; 4) **ульвит** магнетит-магноферритовый.

К не менее интересным акцессорным минералам в исследуемом вулканите относятся сульфиды группы халькозина и самороднометаллические фазы CuSn состава (природные бронзы), находящиеся в тесных взаимных срастаниях. Сульфиды меди образуют очень необычные для них дендритовидные срастания скелетных вершинно-реберных индивидов (см. рис. 5г). Их состав варьируется в диапазоне Cu_{1.7}S-Cu_{1.32}S, что соответствует джириту-спионкопиту. Металлические фазы образуют микрозернистые примазки на стенках пустот и микротрещин (см. рис. 5д), изменяясь по составу в сравнительно узких пределах — $Cu_{0.8-0.89}Sn_{0.10-0.18}$ $Fe_{0.01-0.02}$ или $Cu_{7-10}(Sn_{0.9-1.8}Fe_{0.1-0.2})_{1-2}$. Кроме того, в мелких порах исследуемого вулканита спорадически встречаются микросростки гипса (см. рис. 5е).

АЛМАЗЫ

Зерна, оказавшиеся алмазом, имеют желтовато-зеленоватую окраску, кубоктаэдрический габитус (рис. 6) и колеблются по размеру от 250 до 700 мкм. По укоренившейся традиции такие минералы называют микроалмазами. В сканирующем электронном микроскопе алмазы большей частью представляют собой хорошо образованные, изометричные, плоскогранно-острореберные монокристаллы (рис. 7а-д) с гранями, в основном, октаэдра и куба. В качестве дополнительных выступают грани (в последовательности встречаемости) ромбододекаэдра {110}, тетрагонтриоктаэдра {131} и тригонтриоктаэдра {332}. Кубические грани в своей центральной части имеют довольно крупные (от 15 до 80 мкм) впадины, которые являются, скорее всего, ямками диффузионного голодания. Кроме того, в центре малых граней куба встречаются ям-

ВУЛКАНОЛОГИЯ И СЕЙСМОЛОГИЯ № 6 2014

9



35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 Fo, мол. %

Рис. 4. Формы выделения (а–в) и вариации состава основных породообразующих минералов – оливина (г) и плагиоклаза (д) в алмазосодержащих андезибазальтах. Fo, CaO – содержание форстерита и кальция в оливине; An, Ort – содержание анортита и ортоклаза в плагиоклазе; Gl – силикатное стекло. СЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов.

ВУЛКАНОЛОГИЯ И СЕЙСМОЛОГИЯ № 6 2014



Рис. 5. Акцессорные минералы в алмазосодержащем андезибазальте.

а – выделения шпинелидов на стенках округлых пустот; б – нарастание индивидов шпинелидов (светлое) на вулканическое стекло (темное); в – типичная морфология индивидов шпинелидов; г – микродендриты минералов группы халькозина; д – выделение Cu–Sn сплава (оконтурено) в ассоциации со шпинелидами; е – микрогнездо гипса в поре вулканита. СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов.

ки с индукционными поверхностями, появление которых обычно объясняется захватом сингенетических включений при нарастании граней куба в направлении от ребер к центру. На многих октаэдрических и кубических гранях наблюдаются пирамидальные ямки травления размером 1–5 мкм (см. рис. 7е), возникающие на местах выхода дислокаций.

В режиме катодолюминесценции выявляется анатомическое строение кристаллов, которое выражается комбинацией пирамид нарастания разных граней (см. рис. 7ж) — более широких, темных и однородных для граней октаэдра и более уз-

ких, особенно в привершинной части и тонкозональных для граней куба. Из этой картины с очевидностью следует, что толбачинские алмазы начинали расти как октаэдр, затем на них появились узкие грани куба, которые лишь к окончанию ростовой истории стали габитусообразующими. В центре таких кристаллов наблюдается октаэдрический зародыш, характеризующийся, как известно, минимальной поверхностной энергией. Таким образом, анатомия толбачинских алмазов вполне согласуется с классической теорией зародышеобразования [Чернов и др., 1980].



Рис. 6. Внешний вид (а) и габитус (б) кристаллов алмаза (1-4) и корунда (5, 6).

Часть зерен камчатских алмазов представляет собой двойниковые сростки по шпинелевому закону (см. рис. 73). Плоскостью двойникования выступает (111) первого субъиндивида. Угловое несогласие при двойниковании не превышало 1°. Простые формы на субиндивидах — октаэдр, куб, ромбододекаэдр {110} и тетрагонтриоктаэдр {311}. Кроме того, на первом субиндивиде на ребре между гранями (100)₁ и (111)₁ наблюдается узкая грань

(311)₁ тетрагонтриоктаэдра. На втором субиндивиде видно ребро тетрагонтриоктаэдра {311}.

Фазовая диагностика исследуемых зерен осуществлялась рентгеновским и раман-спектроскопическим методами. На полученных фоторентгенограммах наблюдаются все три основные отражения от (111), (220), (311) в структуре алмаза, при этом регистрируются не только α-, но и β-линии. Важной особенностью полученной рентгенограммы является фрагментация полос засветки, что свидетельствует, во-первых, об ультрамикроблочности алмазной фазы, а во-вторых, о текстурированности, т.е. о проявлении во взаимном расположении микроблоков ориентационного эффекта. Вычисленный по рентгенограмме параметр э. я. составил 0.3556 (3) нм, что совпадает с данными для достаточно кристаллически-совершенной алмазной фазы.

В раман-спектрах (рис. 8а), зарегистрированных с использованием красного лазера в диапазоне 200– 3000 см⁻¹ и с разрешением 1.6 см⁻¹, проявилась единственная сильная линия при 1332 см⁻¹ с $\Delta_{1/2} = 5-7$ см⁻¹, отвечающая алмазу. В спектрах, возбужденных лазером 785 нм, наблюдается более широкая линия с максимумом при 1370 см⁻¹, интенсивность которой колеблется от 1 до 70% интенсивности алмазной линии 1332 см⁻¹.

Важнейшие генетические особенности толбачинских алмазов выявляются ИК-спектроскопическим методом. Спектры ИК-поглощения анализировались в диапазоне 600-7000 см⁻¹ при разрешении 2 см⁻¹ и с усреднением по 200 сканам. В полученных спектрах проявились две серии линий поглощения различной природы (см. рис. 8б). В однофононной области зарегистрированы две линии при 1345 и 1130 см⁻¹, отвечающие структурным С-дефектами, т.е. одиночным атомам азота. Часть таких дефектов находится в положительном зарядовом состоянии N⁺, им соответствует линия при 1332 см⁻¹. Линии ИК-поглощения на А и В1 азотных дефектах, а также на водородных дефектах, характерных для подавляющего большинства природных алмазов, в рассматриваемом случае не обнаружены. Концентрация структурного азота в форме С-дефектов колеблется от 150 до 500 ppm, а в форме N⁺ – от 10 до 30 ppm. В двухфононной области (1500-2660 см⁻¹) наблюдается вторая серия линий поглощения, обусловленных колебаниями кристаллической решетки алмаза.

Дополнительной характеристикой структурного состояния алмазов является степень их термической устойчивости, оцениваемая по температурам начала и кульминации выгорания. Проведенные нами опыты показали, что термическое окисление толбачинских алмазов начинается при температуре 740–750°С, а кульминация прихоКАРПОВ и др.



Рис. 7. Кристалломорфология толбачинских алмазов (а–д), стрелками показаны ямки диффузионного голодания, скульптура равновесных ямок травления на грани куба (е), анатомическое строение кубоктаэдрического индивида (ж) и типичный двойник (3). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов.



Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света (а) и ИК-поглощения (б), полученные для толбачинских алмазов.



Рис. 9. Результаты термического анализа толбачинских алмазов. *1*, *2* – кривые соответственно нагревания и потери веса.

дится на 920–960°С (рис. 9). Эти данные в части начала выгорания несколько уступают, но в части экстремума вполне сопоставимы с данными по кимберлитовым алмазам, для которых температуры начала и кульминации термического окисления находятся соответственно вблизи 900 и 930°С [Силаев и др., 2009]. Более низкая температура начала горения толбачинских алмазов может быть обусловлена несколько меньшим их кристаллическим совершенством. Изотопный состав углерода определялся в нескольких обломках толбачинских алмазов весом 17—34 мкг. Всего было проведено 17 анализов. Согласно полученным данным, исследованные образцы характеризуются весьма устойчивым изотопным составом углерода, не выходящим за пределы –27...–23‰. Среднее значение составляет – 25.19‰ при стандартном отклонении 1.30‰. Опыты многоступенчатого анализа показали, что варьирование изотопного состава углерода в отдельных микроалмазах лежит в пределах 1.5–7‰ среднего, что только подтверждает вывод об ис-



Рис. 10. Генеральная диаграмма изотопного состава углерода в алмазах различного происхождения. 1–4 – монокристальные алмазы из бразильских россыпей: в штатах Минас Жерайс (1), Шапада-Диамантина (2), Мату Гроссу (3, 4); 5 – микроалмазы из украинских россыпей по [Квасница и др., 2013]; 6–8 – карбонадо из бразильских россыпей: в штатах Минас Жерайс (6), Шапада-Диамантина (7), Мату Гроссу (8).

П, Э – изотопный состав углерода в кимберлитовых алмазах соответственно перидотитового и эклогитового парагенезисов.

ключительной изотопной однородности по углероду исследуемых нами кристаллов. Очень показательно также, что полученные для толбачинских алмазов данные практически совпадают с приведенными выше оценками изотопного состава валового углерода в алмазосодержащих андезибазальтах. На этом основании можно предполагать, что зафиксированный в вулканитах углерод отвечает примеси в них именно алмазов.

На генеральной диаграмме изотопного состава алмазного углерода (рис. 10) данные по камчатским алмазам приходятся на область бразильских карбонадо, для которых предполагается мантийно-метановый источник углерода [Галимов, 1973; Силаев и др., 2008]. В числе множества полигенных природных микроалмазов, наиболее полно изученных одним из авторов совместно с В.Н. Квасницей в украинских россыпях, толбачинские алмазы тоже сопоставляются с незначительной по степени проявления популяцией наиболее легких по углероду алмазов с Волынского и Рось-Тикичского мегаблоков Украинского щита.

МИНЕРАЛЫ-СПУТНИКИ

Минералы-спутники толбачинских алмазов зафиксированы в виде ксеноминеральных примазок на их поверхности и в форме индивидуальных индивидов и сростков в составе алмазосодержащих трахиандезибазальтов, а также пеплов — эксплозивной фации извержения.

На гранях алмазов примазки и микропленки минералов-спутников тяготеют к углублениям и

Таблица 2. Химический состав ксеноминеральных примазок и микропленок на поверхности толбачинских алмазов, мас. %

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	NiO	CuO	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃
1	54.97	Не обн.	2.79	4.25	Не обн.	Не обн.	Не обн.	17.26	20.73	Не обн.	Не обн.
2	42.05	0.96	4.59	25.86	0.90	*	*	22.46	3.18	*	*
3	49.32	1.24	7.15	15.90	Не обн.	*	*	13.69	11.18	0.47	*
4	24.40	Не обн.	11.54	54.22	1.63	1.35	2.36	2.17	1.52	0.31	1.50
5	60.44	0.41	19.80	2.86	0.38	Не обн.	Не обн.	1.76	6.57	1.03	6.75
6	24.47	Не обн.	7.51	3.54	16.76	10.45	27.74	2.05	1.84	0.84	4.80
6	33.46	»	4.62	11.57	6.49	21.55	11.05	3.21	2.33	Не обн.	5.72
6	31.78	»	7.15	7.85	7.17	22.28	19.85	2.01	1.75	»	6.16
7	15.11	»	3.50	3.06	2.84	7.21	55.10	Не обн.	1.39	»	11.88
8	43.25	0.70	10.64	4.33	Не обн.	Не обн.	0.99	2.25	6.01	0.95	30.90
9	12.44	Не обн.	1.68	Не обн.	»	»	Не обн.	Не обн.	35.93	Не обн.	49.95
10	10.37	»	4.20	1.01	0.68	0.81	77.57	»	0.50	»	4.86
10	13.27	0.82	6.36	61.79	2.67	3.14	2.76	7.07	0.80	*	1.32

Примечание. Данные приведены к 100%. Минералогическое определение состава примазок и микропленок: 1 – клинопироксеновые; 2 – Mg–Fe-силикатные; 3 – Са–Mg-алюмосиликатные; 4 – Fe-алюмосиликатные; 5 – кварц-алюмосиликатные; 6 – Ni–Mn–Cu-, Fe–Cu–Ni-, Cu–Ni-сульфатно-силикатные; 7 – Сu-силикатно-сульфатные; 8 – алюмосиликатно-сульфатные; 9 – кварц-гипсовые; 10 – Сu- и Fe-силикатно-оксидные.

ямкам (рис. 11а–г). По составу они подразделяются на силикатные, алюмосиликатные, сульфатно-силикатные, сульфатные и силикатно-оксидные (табл. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что многие, если не большинство, ксеноминеральных примесей характеризуются высоким

содержанием железа, никеля и меди. Кроме того, в сульфатно-силикатных примазках обнаружены микровкрапления субмикронных частиц медноникелевого сплава состава Ni₄Cu₃ (см. рис. 11д), а на выпуклостях гранного рельефа алмазов иногда наблюдаются выделения самородной меди и при-



Рис. 11. Примазки и пленки алюмосиликатов (а–в), кварца и сульфатов (г) и самородных металлов (д, е) на поверхности толбачинских алмазов. СЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов.

родных бронз (см. рис. 11е), состав которых варырует в пределах $Cu_{0.68-0.91}Sn_{0.07-0.17}$ $Fe_{0-0.22}$ или $Cu_{4-10}(Sn_{0.6-1}Fe_{0-1.4})_{1-2}$. В целом следует отметить, что данные о составе ксеноминерализации на поверхности толбачинских алмазов коррелируются с данными о составе алмазосодержащих вулканитов, но заметно отличаются от данных, полученных для микропленочных минерализаций на поверхности алмазов из кимберлитовых, лампроитовых и туффизитовых месторождений [Макеев, 2010; Силаев и др., 2010]. Сопутствующая алмазам акцессорная минерализация в андезибазальтах и пеплах тоже довольно разнообразна [Карпов и др., 2014а, 6]. Наибольший интерес вызывают минералы, находящиеся в порах застывших лав и в пеплах, выпавших в начальную стадию извержения. Интересно, что в обоих случаях ассоциации минералов оказываются очень близкими, включая самородные металлы (железо, алюминий, медь), оксиды железа, халькозин, корунд, муассанит (рис. 12). Наиболее часто встречающееся самородное железо представлено проволковидными и пластинчато-сер-

АЛМАЗЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ В ПРОДУКТАХ



Рис. 12. Акцессорные минералы эксплозивной фации извержения – спутники толбачинских алмазов. СЭМ-изображения в режимах вторичных и упруго-отраженных электронов (а–з).

2 ВУЛКАНОЛОГИЯ И СЕЙСМОЛОГИЯ № 6 2014

повидными частицами размером от 60 до 900 мкм. Еще более сложную – стружкоподобную морфологию имеют частицы самородного алюминия, в котором выявляется незначительная примесь магния и меди. В виде более массивных частиц обнаружена самородная медь с почти не встречающейся в коровых условиях примесью никеля. Кроме того, в порах лавы и в пеплах выявлены гломеровидные сростки почковидных индивидов пирита и неправильные по форме зерна титансодержащего корунда. Особый интерес представляют железооксидные глобулы с гладкой и полигонально-дифференцированной поверхностью. Пересчет данных рентгеноспектрального микрозондового анализа приводит к выводу о том, что большая часть глобул состоит из магнетита. В некоторых случаях в качестве нормативной примеси к магнетиту выступают оксиды свинца и меди, вероятна также незначительная примесь пирита. Как известно, титансодержащий корунд и железооксидные глобулы часто обнаруживаются в связи с алмазоносными породами нетрадиционного типа и тоже трактуются как продукты эксплозивной стадии извержения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты осуществленных исследований приводят к выводу о том, что алмазосодержащие вулканиты ТТИ-50 представляют собой плохо раскристаллизованные, железистые, разнонаправленно аномальные по щелочности, титанистости и магнезиальности, убогоуглеродистые трахиандезибазальты. Достоверность фазовой диагностики толбачинских алмазов исчерпывающе подтверждается полученными данными рентгеноструктурного, раман-спектроскопического и термического анализов. Эти алмазы характеризуются плоскогранностью и острореберностью, устойчивым кубоктаэдрическим габитусом, что в сочетании с относительно крупным размером принципиально отличает их от алмазов из ранее выявленных магматогенных некимберлитовых алмазопроявлений.

Состав примазок и микропленок на поверхности толбачинских алмазов имеет некоторое сходство с составом алмазосодержащих вулканитов, но существенно отличается от состава подобных минерализаций на поверхности алмазов из кимберлитовых, лампроитовых и туффизитовых месторождений. Наряду с этим, по составу минералов спутников эксплозивного происхождения (корунд, оксидные сферулы), можно отметить аналогию Толбачинского алмазопроявления с туффизитовыми алмазными месторождениями уральского типа. Согласно данным ИК-спектроскопии исследуемые алмазы являются низко-умеренноазотными с совершенно неагрегированными структурными азотными дефектами, что свидетельствует об относительно низкотемпературных условиях кристаллизации и об отсутствии в истории толбачинских алмазов мантийного отжига. Как известно, в рамках международной классификации такие алмазы отвечают типу Ib, встречаемость которого среди природных алмазов не превышает нескольких %.

Толбачинские алмазы отличаются необычным для монокристальных алмазов изотопно-легким углеродом, ближе всего сопоставимым с углеродом в бразильских карбонадо, образование которых, как известно, связывается с мантийными сильно флюидизированными расплавами или с собственно флюидами [Petrovsky et al., 2008].

Вероятно, наиболее близкими по геодинамической позиции к толбачинскому алмазопроявлению являются кумдыкольские алмазоносные "метаморфиты", продуктивность которых на алмазы многими исследователями рассматривается как результат флюидизации протолитов в надсубдукционной зоне. Однако и в этой связи следует отметить, что толбачинские алмазы весьма контрастно выделяются размером (как минимум на порядок более крупным), и кубоктаэдрическим габитусом (кумдыкольские алмазы характеризуются преимущественно кубическим габитусом с сильными признаками скелетности), низкоазотностью при неагрегированности азотных дефектов (в кумдыкольских алмазах валовое содержание структурного азота в 1.5-10 раз выше, а степень его агрегации до дефектов А-типа достигает 50%).

Таким образом, вся совокупность полученных данных свидетельствует о генетическом своеобразии толбачинских алмазов. Можно предполагать, что в отличие от алмазов в кимберлитовых, лампроитовых и туффизитовых месторождениях толбачинские алмазы не являются ксеногенными по отношению к вынесшим их к поверхности лавам и эксгаляциям. Не исключено, что материал изученных нами алмазов находился непосредственно в той же мантийной магматической камере, в которой образовался базальтоидный расплав, извержение которого произошло в 2012-2013 гг. Исходя из всего этого, мы предлагаем отнести Толбачинское алмазопроявление к неизвестному ранее генетическому типу, который целесообразно назвать вулканогенно-эруптивным или толбачинским.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Боровинская Л.Г. Алмазоносность одного из массивов щелочных ультраосновных пород и карбонатитов // Самородное элементообразование в эндогенных процессах. Якутск, 1985. С. 68–70.

Волынец А.О., Мельников Д.В., Якушев А.И. Первые данные о составе продуктов Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС (Камчатка) // ДАН. 2013. Т. 452. № 3. С. 393–307.

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.

Геворькян Р.Г., Каминский Ф.В., Лунев В.С. и др. Новые находки алмазов в ультрамафитах Армении. О находке и исследованиях кристаллов алмаза в Армении // Докл. АН Арм. ССР. 1976. Т. 63. № 3. С. 176–181.

Головко А.В., Гадецкий А.Ю. Мелкие алмазы в щелочных базальтоидах и пикритах Южного Тянь-Шаня (предварительное сообщение) // Узбекский геологический журнал. 1971. № 2. С. 72–75.

Гордеев Е.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // ДАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 204–206.

Горшков А.И., Селивестров В.А., Байков А.И. и др. Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтоидов вулкана Авача на Камчатке // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. № 1. С. 54–66.

Каминский Ф.В. Алмазоносность некимберлитовых магматических пород М.: Недра, 1984. 174 с.

Каминский Ф.В. О достоверности и закономерности находок алмазов в щелочно-базальтоидных и ультраосновных (некимберлитовых) породах // Записки ВМО. 1980. Ч. 109. № 4. С. 488–494.

Каминский Ф.В., Клюев Ю.А., Констаниновский А.А. и др. Признаки алмазоносности щелочных базальтоидов севера Русской платформы // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 4. С. 212–216.

Каминский Ф.В., Черных И.П., Черный А.В. Находки кристаллов алмаза в щелочных пикритах щелочноультраосновной формации // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 2. С. 39–45.

Карпов Г.А., Аникин Л.П., Флеров Г.Б. и др. Минералого-петрографические особенности алмазосодержащих продуктов Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2014а. С. 283–288.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др. Новый генетический тип алмазов в ассоциации с самородными металлами в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2014). Материалы Минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 128–131.

Квасница В.Н., Силаев В.И., Смолева И.В. Изотопный состав углерода в алмазах Украины // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения—2013). Материалы Минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2013. С. 79–81.

Кукуй А.А., Шафрановский Г.И., Ронина Е.Е. Перспективы алмазоносности "Русской Бразилии" (Южный Урал) // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 106–108.

Кутыев Ф.Ш., *Кутыева Г.В.* Алмазы в базальтоидах Камчатки // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 183–186.

Макеев А.Б. Информационное значение исследований минералов-спутников алмаза // Российский химический журнал. 2010. № 2. С. 62–72.

Саблуков С.М., Саблукова Л.И., Шевырина М.В. Древние изверженные породы некимберлитового типа — новый резерв повышения алмазного потенциала России // Региональная геология и металлогения. 2005. № 26. С. 146–152.

Силаев В.И., Меньшикова Е.А., Ковалева О.В. и др. Термическая устойчивость природных углеродистых веществ и их синтетических аналогов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы научных чтений памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 12. Пермь: Изд-во Пермского университета, 2009. С. 3–21.

Силаев В.И., Петровский В.А., Сухарев А.Е. Изотопноуглеродная неоднородность космогенных и мантийных производных, включая карбонадо // Уральский геологический журнал. 2008. № 4. С. 3–24.

Силаев В.И., Шанина С.Н., Ракин В.И. и др. Алмазы из туффизитов Урала (кристалломорфология и флюидные включения) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Материалы Научных чтений памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 13. Пермь: Изд-во Пермского университета, 2010. С. 3–23.

Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография. Т. 3. // Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.

Шило Н.А., Каминский Ф.А., Паладжян С.А. и др. Первые находки алмазов в альпинотипных ультрабазитах Северо-Востока СССР // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 4. С. 935–936.

Шило Н.А., Каминский Ф.А., Лаврова Л.Д. и др. Первые находки алмазов в ультрамафитах Камчатки // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 5. С. 1211–1214.

Щека С.А., Игнатьев А.В., Нечаев В.Л., Зверева В.П. Первые алмазы из россыпей Приморья // Петрология. 2006. № 2. С. 1–19.

Gisolf W.F. On the occurrence of diamond as an accessory mineral on olivine and anorthite bearing bombs occurring in basaltic lava ejected by the volcano Gunnung Ruand (Sanger-Archipelago north of Celebs) // Proc. Kon. Akadem. van Wetetscappen Amsterdian. 1923. V. 26. № 7–8. P. 510–512.

Petrovsky V.A., Silaev V.I., Sukharev A.E. et al. Fiuid phases in carbonado and their genetic significance // Geochemistry International. 2008. V. 46. № 7. P. 693–710.

19

КАРПОВ и др.

Diamonds and Accessory Minerals in Products of the 2012–2013 Tolbachik Fissure Eruption

G. A. Karpov^{*a*}, V. I. Silaev^{*b*}, L. P. Anikin^{*a*}, V. I. Rakin^{*b*}, E. A. Vasil'ev^{*c*}, S. K. Filatov^{*d*}, V. A. Petrovskii^{*b*}, and G. B. Flerov^{*a*}

^a Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, bul'var Piipa 9, Petropavlovsk-Kamchatskii, 683006 Russia

e-mail: karpovga@kscnet.ru

^b Institute of Geology, Komi Republic, Science Center, Urals Branch, Russian Academy of Sciences,

ul. Pervomaiskaya, 54, Syktyvkar, 167982 Russia ^c Gornyi National Institute of Mineral Resources, Vasil'evskii ostrov,

21 liniya, 2, St. Petersburg 199106 Russia

^d St. Petersburg University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia

e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

Received April 15, 2014

"Let us collect facts on which ideas will bud" Luis Pasteur

Abstract—This paper discusses results from mineralogic, petrographic, and petrochemical studies of diamond-bearing volcanic rocks that were erupted by the 2012–2013 Tolbachik Fissure Eruption. This is the first time that the reader can find an integrated description of crystal–morphologic, spectroscopic, thermal, and isotopic–geochemical properties of diamonds extracted from fresh basaltoids. We examined the micromineralizations that are accessory to the diamonds and provide a rationale for why the type (previously unknown) of non-kimberlite diamond findings should exist in nature.