



УДК 551.214у

Л. П. Аникин, В. М. Чубаров, Т. С. Ерёмкина, Е. Г. Сидоров,
А. В. Сокоренко, В. В. Ананьев, Л. П. Вергасова,
Р. Л. Дунин-Барковский, Е. В. Карташёва, М. А. Назарова

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
г. Петропавловск-Камчатский
e-mail: alp@ksnet.ru*

Акцессорные минералы и новая находка алмазов в базальтах вулкана Плоский Толбачик, Камчатка

В статье приведены сведения о новой находке алмазов на Камчатке в районе вулкана Плоский Толбачик, (верховья р. Толуд) в продуктах лавовых потоков извергавшихся ранее 2012–2013 гг. Описаны морфология, химический состав и некоторые особенности алмазов и акцессорных минералов: корунда, карбида кремния – муассанита, самородных металлов – железа, алюминия, меди и органических соединений в базальтах верховья р. Толуд и базальтах Трещинного Толбачинского извержения (ТТИ). Сделаны предположения о генезисе алмазов.

Введение

В феврале–марте 2013 г. отрядом Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ИВиС ДВО РАН) были проведены полевые работы на извержении вулкана Плоский Толбачик. Отбирались образцы лавы, пробы пепла и вулканического шлака Трещинного Толбачинского извержения для петрологического, минералогического, геохимического изучения материала. Одной из задач был поиск ксенолитов глубинных пород в лавах. Кроме отбора проб из потоков лавы ТТИ, также были взяты образцы останцов базальтов из более раннего извержения, выдающегося из мощного снежного покрова в 700 м к юго-востоку от стационара Толуд (рис. 1) для выделения акцессорных минералов и их сравнения с акцессорными минералами извержения 2012–2013 гг.

Поверхность образцов покрыта пленками бурых гидроокислов железа и лишайниками, по этому можно утверждать, что базальты каменных останцов относятся к лавовым потокам более раннего извержения вулкана Плоский Толбачик. Породы имеют плотную массивную (рис. 2а), реже – пористую (рис. 2б) текстуру.

Пробы лавы ТТИ и базальтовых потоков верховья р. Толуд, юго-восточный склон вулкана Плоский Толбачик, были обработаны по методике, применяемой в ИВиС ДВО РАН для выделения минералов из фумарол и по методике, применяемой геологами для выделения акцессорных минералов [11].

Результаты исследования

Результаты минералогического исследования показали, что продуктам извержения Трещинного Толбачинского извержения и базальтам более раннего извержения вулкана Плоский Толбачик соответствует один и тот же набор акцессорных мине-

ралов [1]: алмаз, битумоиды (органические соединения), самородное железо, самородный алюминий, самородная медь, карбид кремния – муассанит, корунд. Всё может говорить о том, что подобные извержения, как извержение 2012–2013 гг. вулкана Плоский Толбачик происходили раньше. Набор минералов, их химический состав и морфологические особенности так же не отличаются между собой.

Алмаз (С) выделен из пробы базальтов верховья р. Толуд и представлен двумя зёрнами с сильным алмазным блеском. Один кристалл размером 0,09 мм, прозрачный со слабым зеленоватым оттенком (рис. 3 а, 4 а), второй – представляет собой сколок кристалла, имеет размер 0,08 мм, бесцветен (рис. 3 б, 4 б), по морфологии и цвету напоминает кристаллы алмазов, выделенные из базальтоидов Ичинского вулкана [10]. Помимо изучения зёрен алмаза под биноклем, они были проверены на изотропность, относительную твердость (по шкале Мооса) и проанализированы без напыления на растровом электронном микроскопе (РЭМ) фирмы Teskan «VEGA 3» с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) «X – МАХ 50» в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, оператор ст.н.с. В. М. Чубаров.

Смесь органических соединений (азота от 0 до 10%), по внешнему виду и химическому составу, напоминающая янтарь, встречается на поверхности лавы и вулканических бомб. Образцы представлены тонкими, хрупкими пластинками до 2–4 мм, имеющими окраску от соломенно-жёлтой до медово-жёлтой, нитевидными волокнами зелёного, чёрного, красного, молочно-белого цвета, с удлинением до 15 мм, а также шариками жёлтого, зелёного, красного, чёрного цвета диаметром до 0,3 мм (рис. 5 а, б, в) и вязкой, жирной, жёлтого или бурого цвета массой.

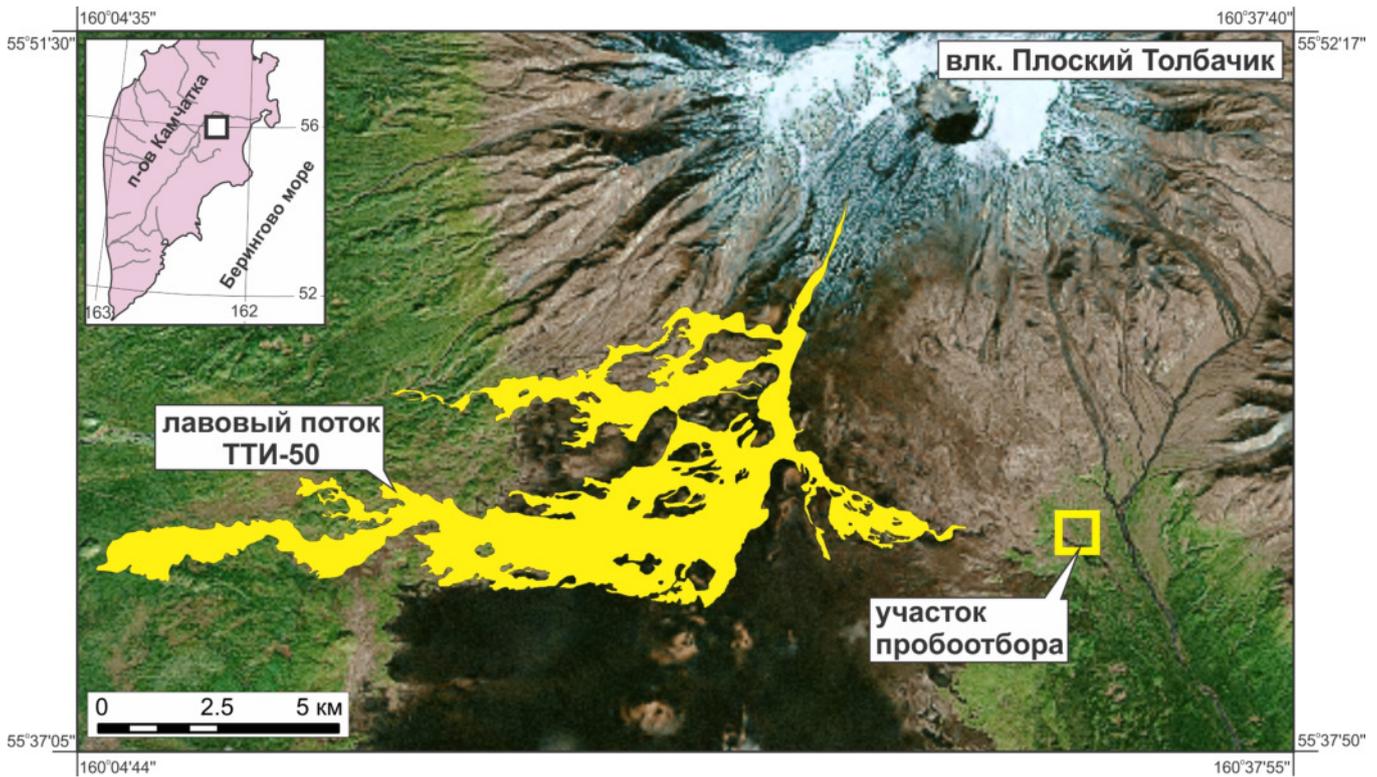


Рис. 1. Схема расположения участка отбора проб в районе полевого стационара Толуд (р. Толуд)

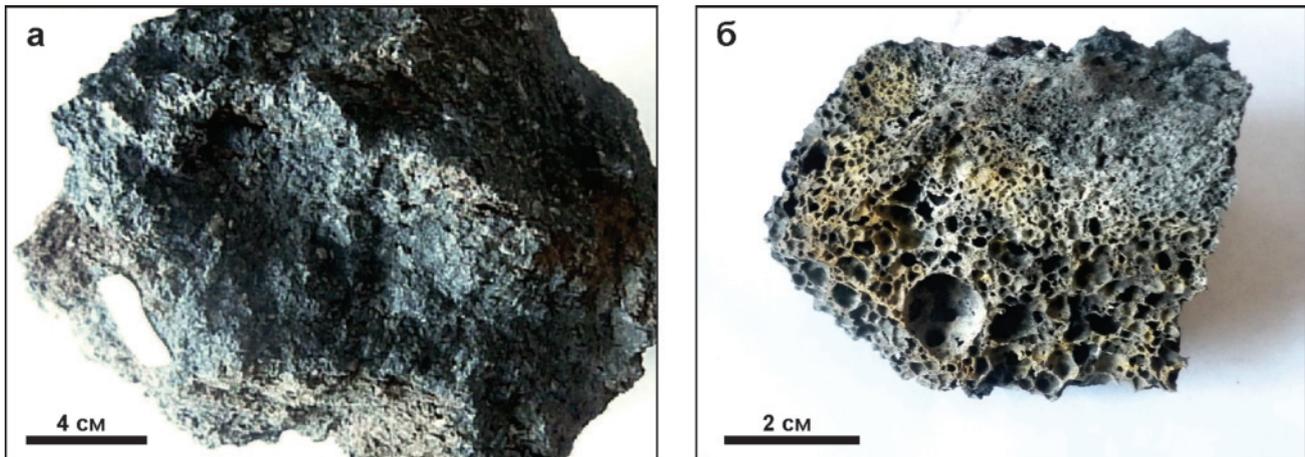


Рис. 2. Базальты района верховья р. Толуд: а — массивной текстуры, плотные, б — пористые

Самородное железо (Fe) встречается в виде пластинок или проволочек длиной до 0,5 мм, иногда с побежалостью, а также в виде бесформенных и уплощенных зёрен стально-серого цвета (рис. 6).

Самородный алюминий (Al) серебристо-белого цвета в виде уплощенных вытянутых спиралевидных или нитевидных выделений удлинением до 5 мм. Поверхность зёрен обычно блестящая, реже — тусклая. Выделения алюминия аналогичной морфологии характерны для базальтов ТТИ (рис. 7 а) и верховья р. Толуд (рис. 7 б).

Самородная медь (Cu) Форма выделений — мелкие (до 0,35 мм) уплощенные проволочки или комковатые зёрна, цвет желтый до золотистого (рис. 8).

Карбид кремния SiC, — муассанит, представлен зёрнами неправильной формы размером до 0,15 мм (рис. 9 а), цвет которых варьирует от бесцветного до голубого.

Корунд (Al_2O_3) в пробах базальтов ТТИ и базальтах верховья р. Толуд встречается в двух разновидностях: розовый и синий прозрачный и молочно-белый непрозрачный в виде обломков неправильной формы и изометрических шариков. Розовый и синий корунд образует сколки до 0,2 мм. В пробах базальтов ТТИ он распределен крайне неравномерно, и количество его кристаллов может варьировать от единиц (или полного отсутствия)

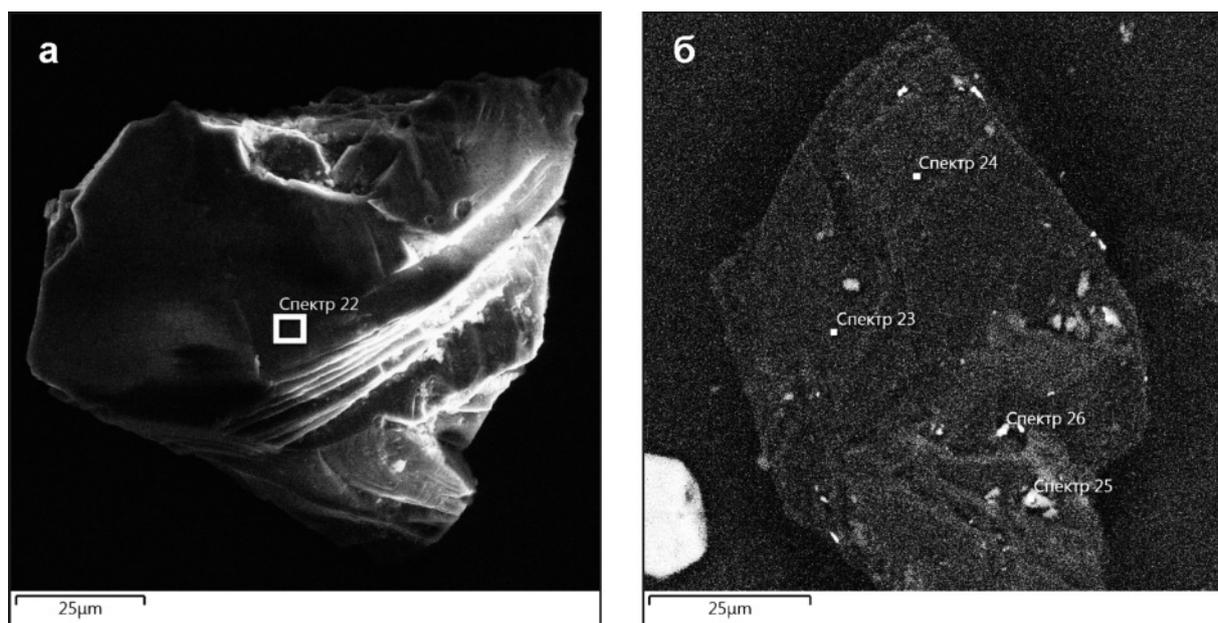


Рис. 3. Морфология кристаллов алмаза. Изображение в отраженных электронах, РЭМ VEGA-3: а — сколок алмаза с зеленоватым оттенком, б — уплощённый бесцветный алмаз.

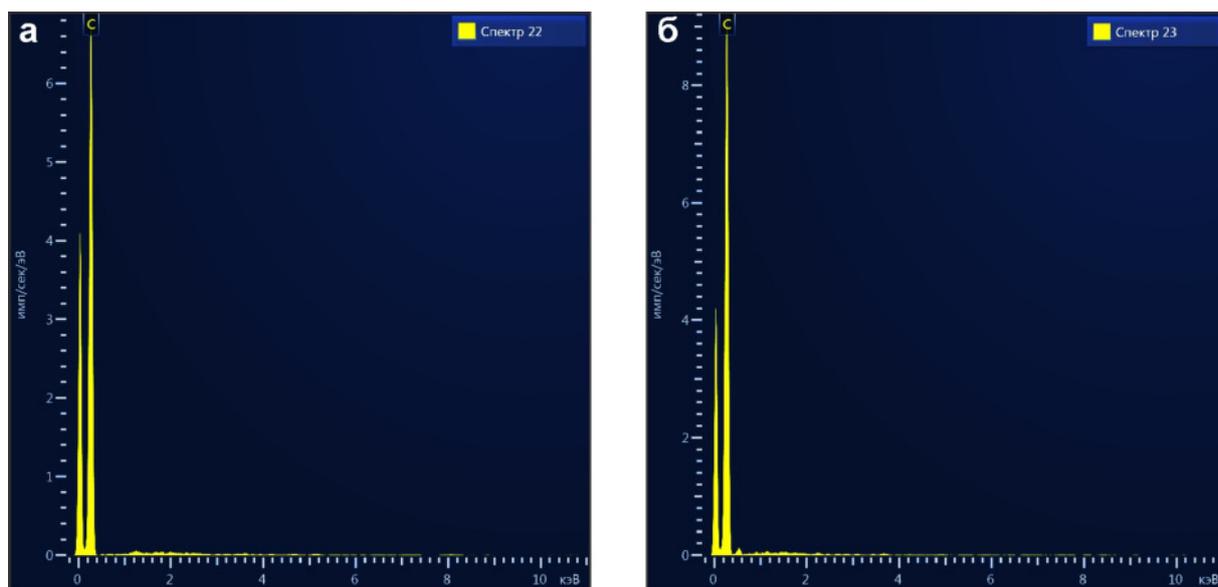


Рис. 4. Рентгеновские спектры алмазов. ЭДС «Х-МАХ 50»: а — алмаза с зеленоватым оттенком, б — бесцветного алмаза.

до нескольких десятков зёрен в разных образцах, отобранных в пределах одного участка.

Вторая разновидность молочно-белого мелкозернистого корунда с включениями барита, представлена обломками неправильной формы до 2,0 мм (рис. 10).

Значительно больший интерес вызывает разновидность скрытокристаллического молочно-белого корунда, повышенное содержание которого в пробах ТТИ, по нашим наблюдениям, практически всегда сопутствует одновременному присутствию алмаза. Он встречается также в двух разновидностях: комковатые матовые и зёрна с глянцевым блеском

(рис. 11а, 11б). Размер зёрен составляет в среднем 0,05 мм (максимальный 0,1 мм).

Обсуждение результатов

До сих пор является дискуссионным вопрос о генезисе алмазов вулкана Толбачик [1, 5, 6], несмотря на то, что находки алмаза в вулканических породах далеко не первые на Камчатке — алмазы выделялись из базальтов Ичинского вулкана [10] и авачитов Авачинского вулкана [2, 6, 9]. В то время, общепризнанной являлась точка зрения глубинного происхождения алмазов, хотя авторами высказывались предположения о возможности их

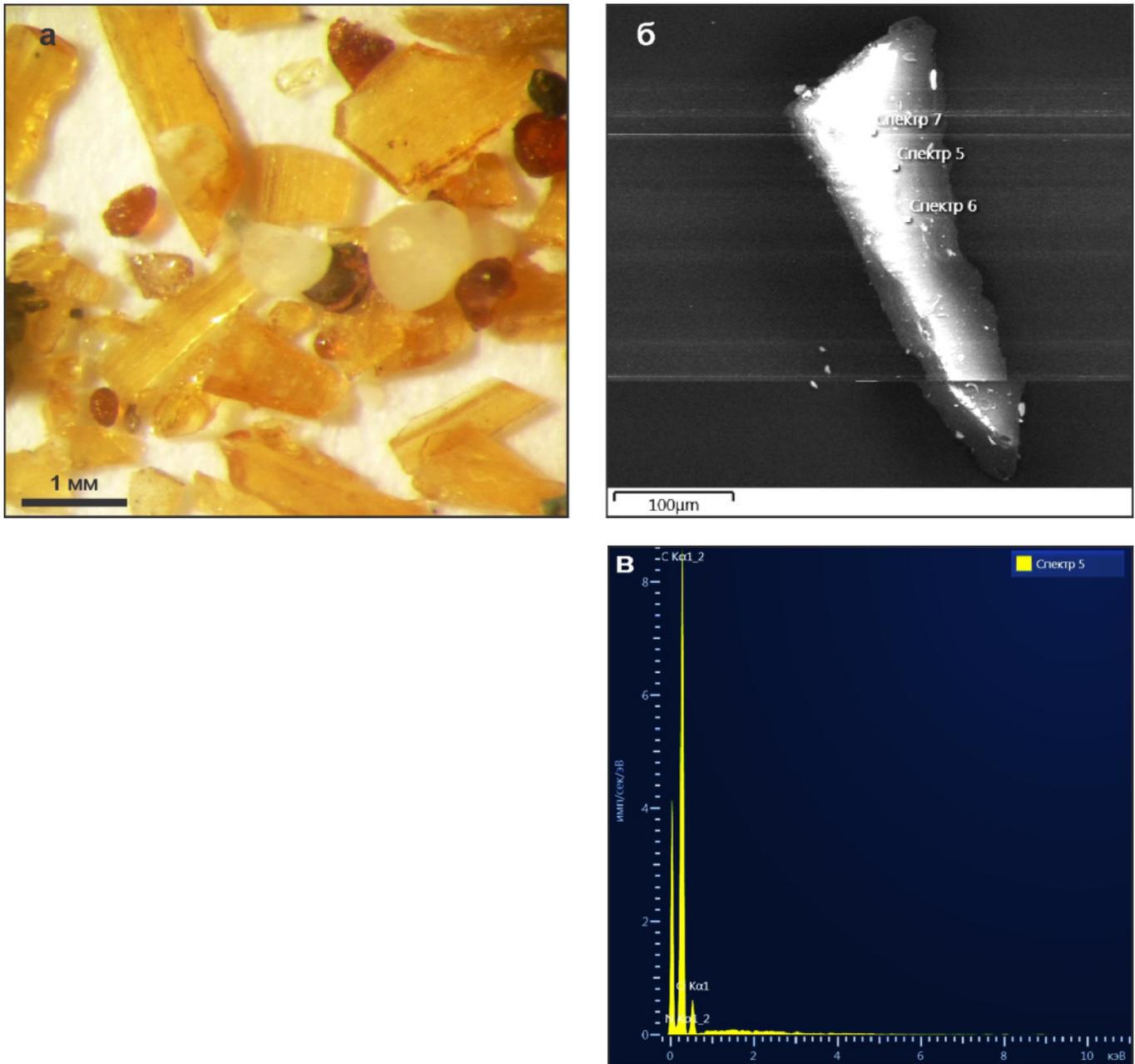


Рис. 5. Частицы органических соединений из базальта ТТИ и базальта верховья р. Толуд: а – янтареподобные частицы из базальта ТТИ, б – снимок пластинчатой частицы из базальта верховья р. Толуд на РЭМ VEGA-3, в – рентгеновский спектр органического соединения верховья р. Толуд. Снят на ЭДС VEGA-3.

кристаллизации из углеводородсодержащих газов. На этот механизм, применительно к образованию алмаза в высокомагнезиальных порфировых базальтах – «авачитах» указывали А. И. Горшков с соавторами [6].

О химической обстановке среды минералообразования, в которой образовались кристаллы алмаза при извержениях вулкана Плоский Толбачик, свидетельствует также, присутствие муассанита, самородного железа и самородного алюминия, которые указывают на восстановительные условия [8].

Так как алмазоносный образец был найден в 8 км от эпицентра извержения и не мог быть выброшен взрывом на такое расстояние (разброс вулканических бомб был в радиусе 300 метров). Доставить в потоке лавовой реки так же невозможно, температура лавы 1200 °С, большая часть минералов могла сгореть, алмазы и органика точно. А все выделенные минералы: алмазы, самородные металлы, органические соединения, молочно-белые корунды, карбид кремния – муассанит находились вместе, на одном образце, это говорит о том, что

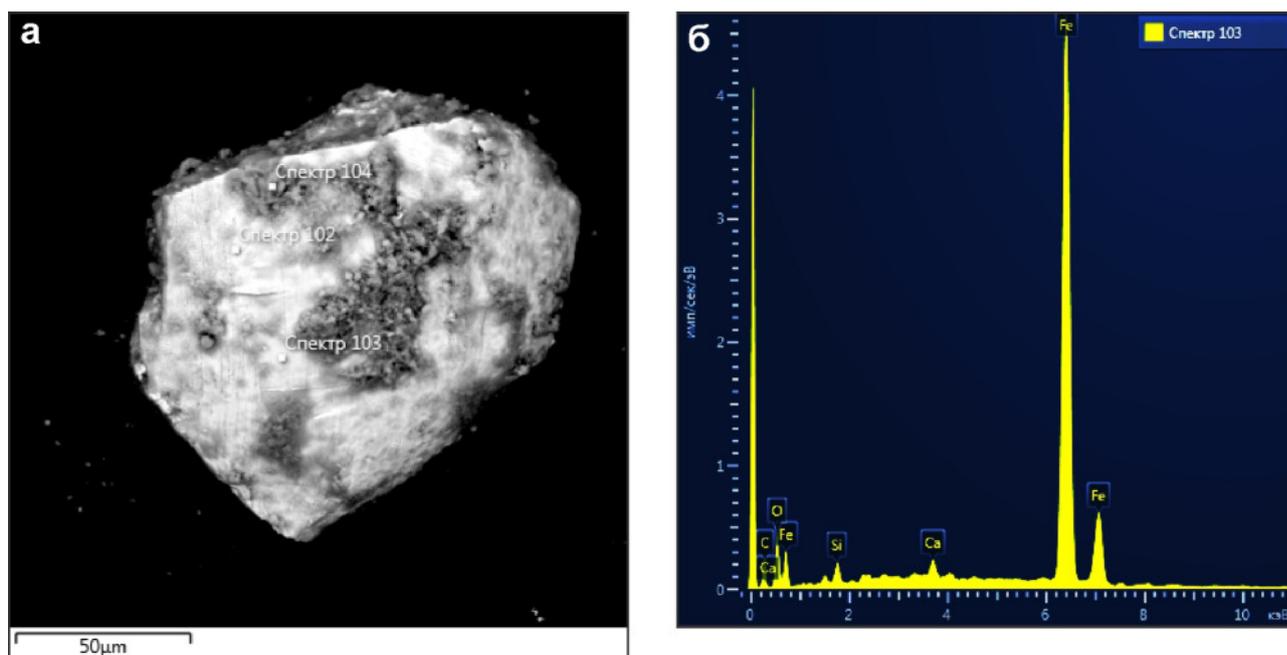
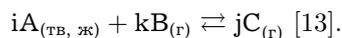


Рис. 6. Самородное железо: а — изометричное зерно (отраженные электроны, РЭМ VEGA-3), б — рентгеновский спектр (Снят на ЭДС X-MAX 50) самородного железа верховья р. Толуд

они образовались в одних и тех же или близких условиях и в одно время.

Таким образом, можно утверждать, что кристаллизация данных минералов происходила непосредственно в остывающем лавовом потоке, на границе лава — корочка или зона закалки и поверхность, из газовой-флюидной смеси, при участии химических транспортных реакций.

Химические транспортные реакции — это реакции, при которых твёрдое или жидкое вещество А, взаимодействуя по обратимой реакции с каким-либо газообразным веществом В, образует только газообразные продукты, которые после переноса из одной температурной зоны в другую разлагаются с выделением вещества А.



Так на поверхности отдельных образцов ТТИ зафиксированы плёнки оксида железа и меди. Такие образования могли выступать в качестве катализатора или подложки, роль которых считается основополагающей для начала процесса кристаллизации алмаза, что подчеркивалось в работе [6].

В ходе анализа акцессорных минералов и корочек лавы базальта верховья р. Толуд, без напыления, на сканирующем микроскопе (СЭМ) «VEGA 3» с энергетическим спектрометром «X-MAX 50», установлено присутствие углерода. Аналогичное присутствие углерода в виде плёнок и твёрдых углеродсодержащих фаз наблюдалось при исследовании корочек базальтов и акцессорных минералов ТТИ (рис. 1).

Янтареподобные образования (рис. 5а) исследовались методом инфракрасной спектроскопии в ИВиС

ДВО РАН на инфракрасном спектрофотометре с Фурье-преобразованием IRAffinity в интервале волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} , число сканов 80.

На ИК спектрах фиксируются интенсивные полосы поглощения, характерные для алкильных соединений: $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2960 см^{-1} , $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2873 см^{-1} , $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 2927 см^{-1} , $\nu_s(\text{CH}_2)$ 2856 см^{-1} , $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1388 см^{-1} , $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_2)$ 1458 см^{-1} . Присутствуют карбонильные и карбоксильные группы, не исключая сложных эфиров: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1731 см^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1279 см^{-1} и карбоксилатов. Вероятно наличие незначительного количества ароматических соединений, что видно по слабым плохо разрешенным полосам ок. 1610 , 1040 см^{-1} . Сильная полоса $\nu_{as}(\text{COC})$ 1123 см^{-1} характерна для алифатических простых эфиров, полоса ок. 1070 см^{-1} — для валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ спиртовой группы. Последняя (или близкая) полоса может быть отнесена также к колебаниям $\nu(\text{CN})$ первичной аминогруппы. При этом присутствуют полосы, типичные для алкеновых фрагментов: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1654 см^{-1} . Вероятно наличие аминосоединений с поглощением $\nu(\text{NH})$ в области $3350\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. В той же области лежат валентные колебания OH^- группы, могущей относиться к спиртам (ок. 3330 см^{-1}) и молекулярной воде. Полосы серосодержащих соединений не обнаруживаются [12].

Тем самым образец представляет собой смесь алифатических и, возможно, ароматических соединений: карбонильных и карбоксильных, сложноэфирных, окисоединений с примесями аминов.

Источником углерода, по нашему мнению, является глубинный магматический газ и продукты

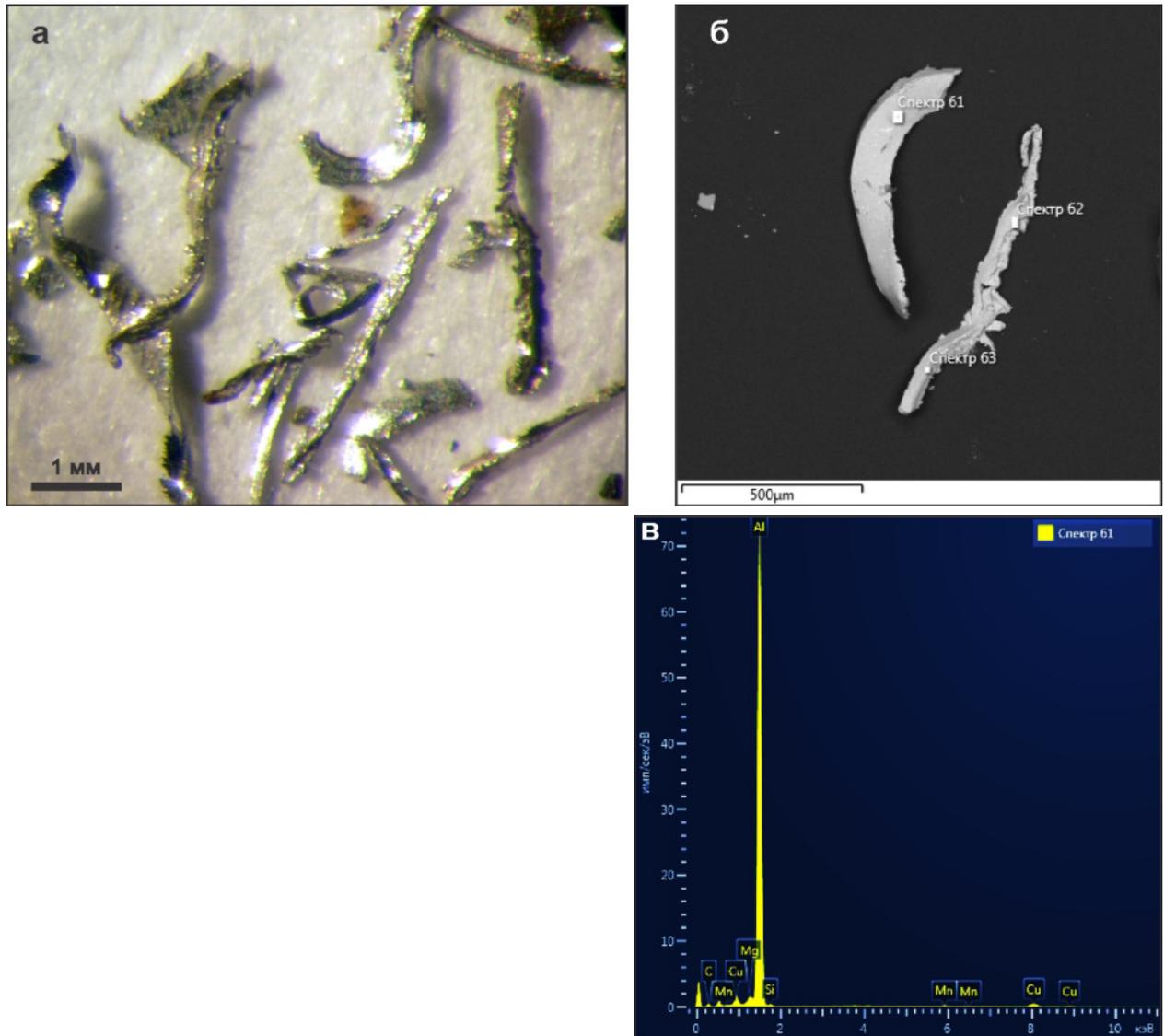


Рис. 7. Выделения самородного алюминия: а — в базальтах ТТИ, б — в базальтах верховья р. Толуд (отраженные электроны), в — рентгеновский спектр самородного алюминия (Снят на ЭДС X-MAX-50), верховья р. Толуд

разложения углеводородов органического происхождения (битум, уголь, нефть и др.) из осадочного чехла [3].

Отсутствие ксенолитов глубинных пород и высокobarических минералов в продуктах извержения вулкана Плоский Толбачик (ТТИ) и базальтах более раннего извержения, верховья р. Толуд, при этом находки — алмаза, самородных металлов, органических соединений, указывают на их образование при относительно низких температуре и давлении из газовой-флюидной смеси при участии химических транспортных реакций.

Процесс образования алмазов вулкана Плоский Толбачик похож на синтез алмазов, получаемых искусственным способом, а возможность низкobarического газовой-фазного синтеза алмаза неоднократно подтверждалась во многих экспериментальных работах [4, 7, 14], поэтому, скорее всего, алмазы вулкана Плоский Толбачик, будут иметь близкие

физические характеристики с искусственными алмазами.

Выводы

1. Находка алмазов в более ранних базальтовых потоках лавы вулкана Плоский Толбачик, служит доказательством того, что извержения с подобной аксессуарной минерализацией — не однократное и не уникальное явление для этого вулкана.

2. Минералами-спутниками алмаза в лавах вулкана Плоский Толбачик являются корунд, карбид кремния — муассанит, самородные металлы и органические соединения.

3. Синтез алмаза происходил при относительно низких температуре и давлении в восстановительных условиях из углеродсодержащих газов, при участии химических транспортных реакций в остывающем лавовом потоке.

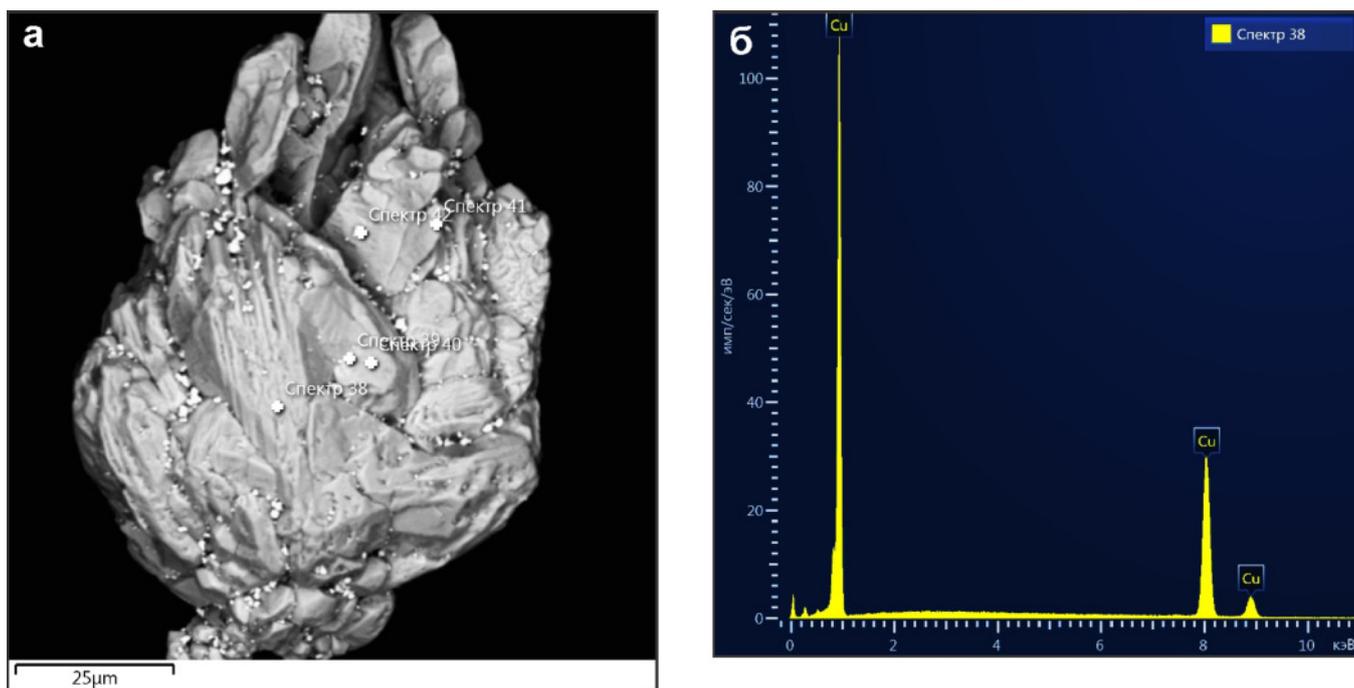


Рис. 8. Выделения самородной меди: а — снимок сростка самородной меди (отраженные электроны — СЭМ), б — рентгеновский спектр (ЭДС X-МАХ-50) сростка самородной меди.

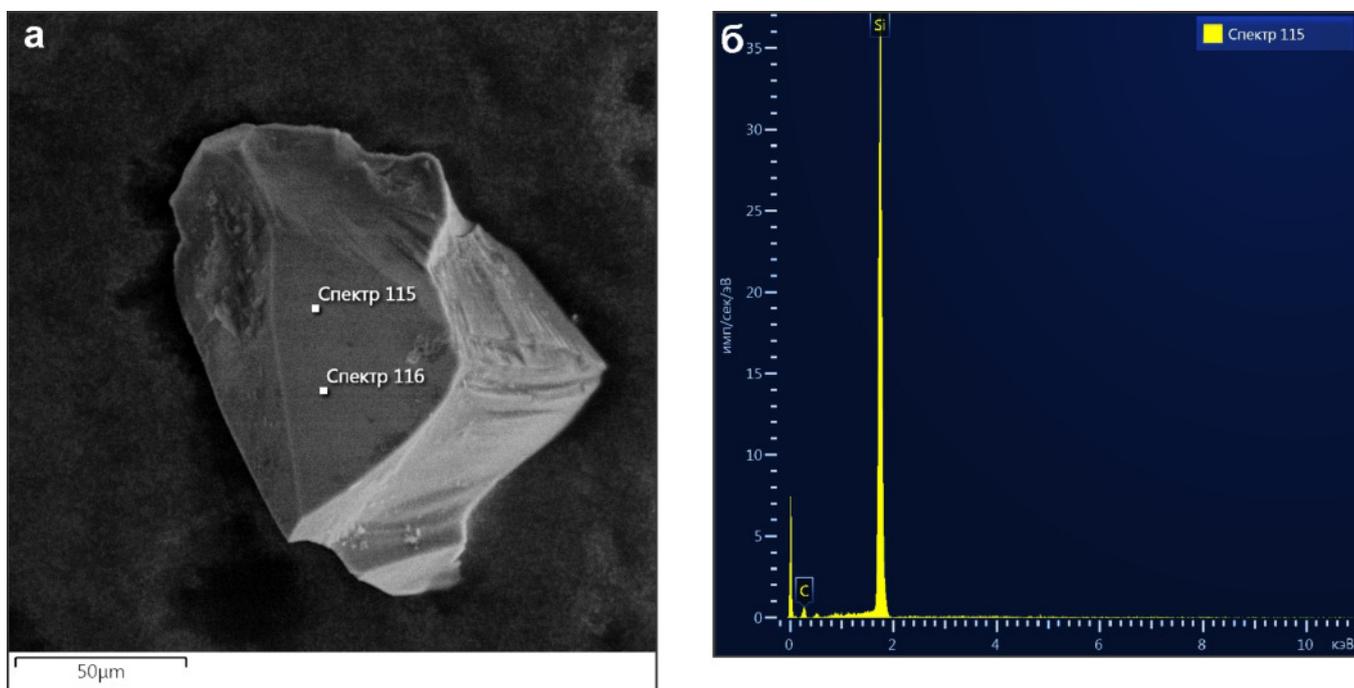


Рис. 9. Карбид кремния — муассанит базальтов верховья р. Толуд: а — морфология кристалла в отражённых электронах СЭМ, б — рентгеновский спектр кристалла карбида кремния — муассанита, ЭДС VEGA-3.

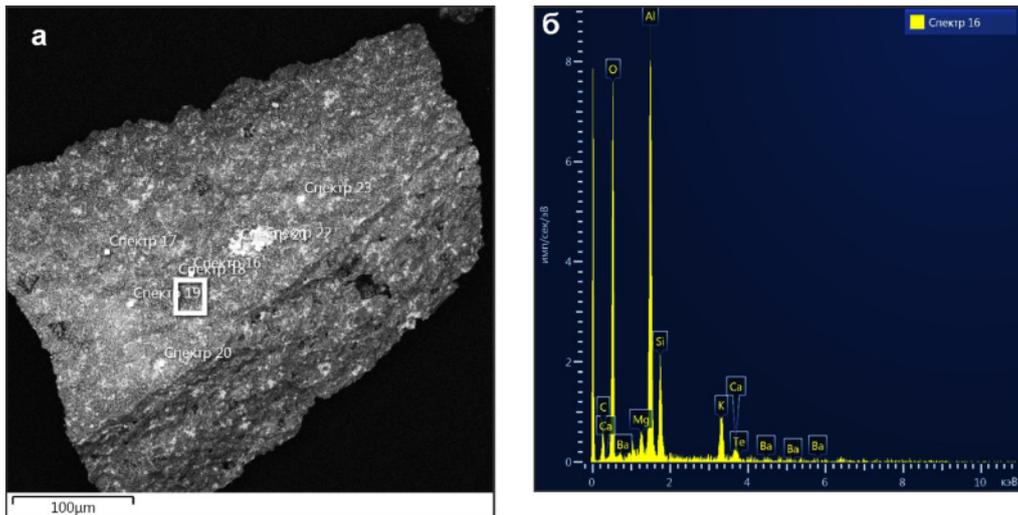


Рис. 10. Кристаллы молочно-белого корунда изображение в отражённых электронах, СЕМ: а — из базальтов верховья р. Толуд, б — из алмазосодержащих базальтов ТТИ, в — рентгеновский спектр молочно-белого корунда, верховья р. Толуд, ЭДС «VEGA-3»

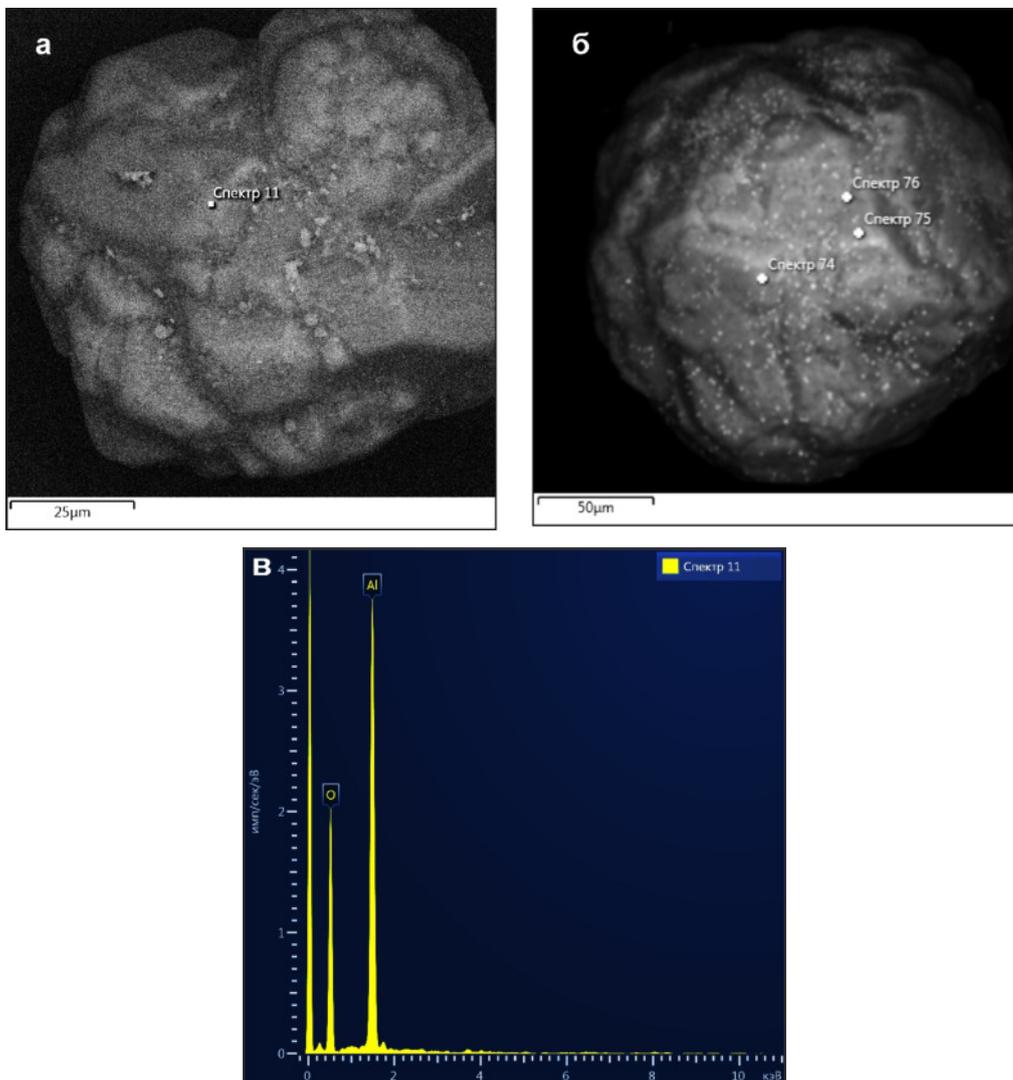


Рис. 11. Обломок корунда неправильной формы, ТТИ: а — морфология обломка корунда изображение в отражённых электронах, СЕМ, б — рентгеновский спектр обломка корунда, ЭДС «VEGA-3».

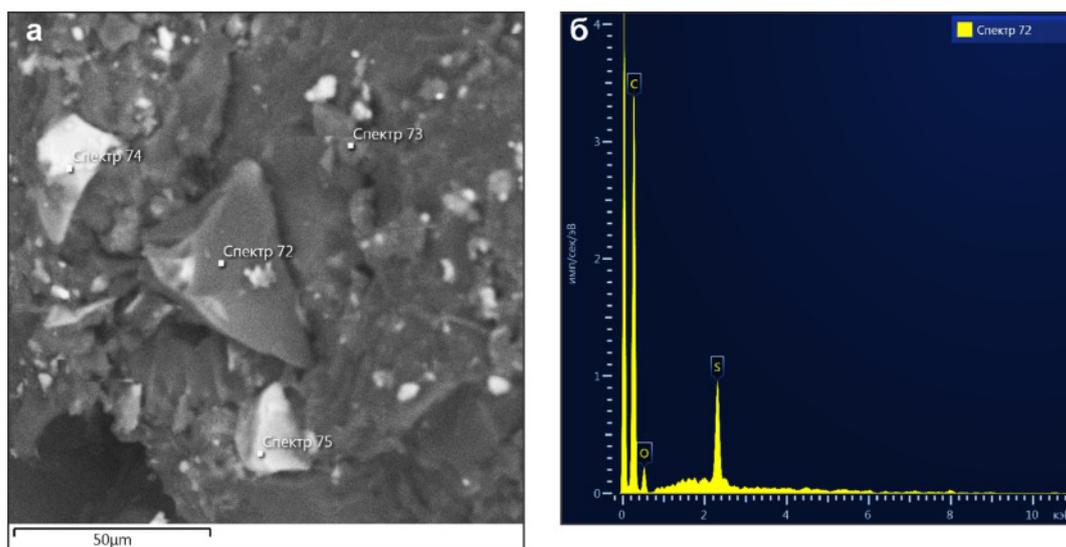


Рис. 12. Фрагмент лавовой корки базальта ТТИ с углеродсодержащими фазами: а — снимок в отражённых электронах СЭМ, б — рентгеновский спектр твёрдой углеродсодержащей частицы, снят на ЭДС «Х-МАХ 50».

Авторы выражают благодарность за полезные советы и обсуждения д.г.м.н Г. А. Карпову, к.х.н. А. В. Сергеевой, к.х.н. А. В. Наумову, к.г.-м.н. А. П. Максимова, за помощь в редактировании статьи к.ф.-м.н. С. Б. Самойленко. Особую благодарность за советы, обсуждения и предоставленную литературу Ю. Д. Кузьмину.

Список литературы

1. Аникин Л. П., Сокоренко В. С., Овсянников А. А. и др. Находка алмаза в лавах Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // *Материалы региональной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы»*. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2013. С. 20–23.
2. Байков А. И., Аникин Л. П., Дунин-Барковский Р. Л. Находка карбонадо в вулканиках Камчатки // *ДАН СССР*. 1995. Том. 343. № 1. С. 72–74.
3. Васильев В. Г., Ковальский В. В., Черский Н. В. Происхождение алмазов «Недра» Москва, 1968. С. 259.
4. Гаранин В. К., Дигонский С. В., Кудрявцева С. П. Модель образования природного алмаза в аспекте его синтеза. Модель газофазного образования алмаза // *Известия ВУЗов. Геология и разведка*. 2006. № 1. С. 20–24.
5. Гордеев Е. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П. и др. Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения // *ДАН*. 2014. Том. 454. № 2. С. 204–206.
6. Горшков А. И., Селивёрстов В. А., Байков А. И. и др. Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтоидов вулкана Авача на Камчатке // *Геология рудных месторождений*. 1995. Том. 37. № 1. С. 54–66.
7. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. С. 116.
8. Карпов Г. А., Мохов А. В. Микрочастицы самородных металлов, сульфидов и оксидов в андезитовых пеплах Карымского вулкана // *Вулканология и сейсмология*. 2010. № 3. С. 19–35.
9. Кутыев Ф. Ш., Иванов Б. В., Овсянников А. А. и др. Экзотические лавы Авачинского вулкана (авачиты) // *ДАН СССР*. 1980. Том. 335. № 5. С. 1240–1243.
10. Кутыев Ф. Ш., Кутыева Г. В. Алмазы в базальтоидах Камчатки // *ДАН СССР*. 1975. Том. 321. № 1. С. 183–186.
11. Ляхович В. В. Акцессорные минералы горных пород. «Недра» Москва, 1979. С. 296.
12. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир. 1977. С. 590.
13. Шефер Г. Химические транспортные реакции. — М.: Мир. — 1964. С. 128.
14. Эверсол В. Г. Синтез алмаза // Патент США № 3030187 от 17,04 1962 заявлено 23 июля 1958 г.
15. Карпов Г. А., Силаев В. И., Аникин Л. П., Флёров Г. Б., Петровский В. А. Новый генетический тип алмазов в ассоциации с самородными металлами в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. докл Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения-2014). Минералогический семинар с международным участием. Сыктывкар, Республика Коми Problems and perspectives of modern mineralogy (Yushkin Memorial Seminar — 2014). Proceeding of mineralogical seminar with international participation. (Syktyvkar, Komy Republic, Russia: 19–22 May 2014) 2014 С. 128–131