

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОСТАВА И О ПРИРОДЕ ВУЛКАНОГЕННЫХ АЛМАЗОВ**Э.М. Галимов¹, Ф.В. Каминский¹, Г.А. Карпов², С.Н. Шилобреева¹, В.С. Севастьянов¹, С.А. Воропаев¹, Л.П. Аникин², Р. Вирт³, Г.К. Хачатрян⁴, В.В. Сарайкин⁵**¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пуйна, 9, Россия³ Helmholtz Centre Potsdam, GFZ German Research Center for Geosciences, D-14473 Potsdam, Germany⁴ Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт цветных и благородных металлов, 117545, Москва, Варшавское шоссе, 129, корп. 1, Россия⁵ Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина, 124460, Зеленоград, Георгиевский просп., 5, строение 1, Россия

Предприняты исследования вулканогенных алмазов в связи с обсуждением в литературе их происхождения, в том числе с высказанными предположениями об их неприродном генезисе. Изотопный состав углерода алмазов, отобранных из продуктов извержения влк. Толбачик ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от -22 до -29 ‰), находится в пределах диапазона величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, известных для природных алмазов, включая алмазы из кимберлитов. Впервые измеренные нами величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ толбачинских алмазов (-2.58 и -2.32 ‰) согласуются с данными по изотопному составу азота в вулканических газах и отличаются от изотопного состава воздушного азота ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0$ ‰), примесь которого наиболее вероятна в синтезированных алмазах. В исследованных вулканогенных алмазах примесный азот находится в неагрегированном состоянии. В такой форме он присутствует в синтетических алмазах. Но эта форма азота характерна и для многих природных алмазов (например II разновидность, по Ю.Л. Орлову). Элементы-примеси в алмазах (Cl, F, O, S, Si, Al, Ca, K) образуют локальные концентрации, они входят в состав микро- и нановключений. Повышенные концентрации F и Cl в исследованных алмазах коррелируют с составом вулканических газов. Нет оснований ожидать подобную связь в синтетических алмазах. Исследованные алмазы имеют кубоктаэдрический габитус с рядом акцессорных форм, в том числе не встречающихся в синтетических алмазах. Они часто покрыты пленками, сложенными Mg-Fe и Ca-Mg силикатами, алюмосиликатами, сульфатами, частицами металлических сплавов и самородного Al. Минеральные включения в исследованных алмазах представлены Mn-Ni-Si сплавами и силицидами с широкими вариациями состава для каждой группы. Силициды, обычно ассоциирующие со сплавами, варьируют по составу от (Mn, Ni)₄Si до (Mn, Ni)₅Si₂ и Mn₅Si₂, и далее до MnSi, образуя чистый Mn-силицид. Суммируя проведенные данные, можно заключить, что вулканогенные алмазы образуются в глубоко восстановительной обстановке: в среде, в которой возможно присутствие силицидов, нахождение металлов в нативной форме и их сплавов. Преимущественно кубоктаэдрический габитус этих алмазов, присутствие примесного азота в неагрегированной форме указывают на то, что их пребывание в области высоких температур было недолговременным. В некоторых отношениях это делает их сходными с синтетическими алмазами. Но обнаруживаются и заметные различия. Вулканогенные алмазы по своим свойствам, в том числе по изотопному составу, близки к тем кимберлитовым алмазам, которые формируются в наименее благоприятной обстановке: кубоидам, балласам, карбонадо, некоторым алмазам экзогенного парагенезиса. Вулканогенные алмазы имеют существенное сходство с алмазами, обнаруженными в хромититах и гарцбургитах офиолитовых комплексов. В офиолитах алмазы нередко находят *in situ* внедренными в породу. Есть основания рассматривать вулканогенные алмазы и алмазы в породах офиолитового комплекса как проявления некоего общего своеобразного механизма образования алмазов в океанической литосфере.

Алмаз, вулкан, офиолит, включения металла, силицид, углерод, изотопный состав, океаническая литосфера

THE NATURE AND COMPOSITIONAL PECULIARITIES OF VOLCANOGENIC DIAMONDS**E.M. Galimov, F.V. Kaminsky, G.A. Karpov, S.N. Shilobreeva, V.S. Sevast'yanov, S.A. Voropaev, L.P. Anikin, R. Wirth, G.K. Khachatryan, and V.V. Saraikin**

We have studied volcanogenic diamonds in the context of a discussion of their genesis, including some assumption on their artificial origin. The carbon isotope composition of diamonds collected from the eruption products of Tolbachik Volcano ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ from -22 to -29 ‰) is within the range of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ values of natural diamonds, including those from kimberlites. The $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ values of the Tolbachik diamonds, measured for the first time (-2.58 and -2.32 ‰), correspond to $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ of volcanic gases and differ from that of atmospheric nitrogen ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0$ ‰), which may be expected in synthetic diamonds. In the studied volcanogenic diamonds,

as in synthetic ones, the nitrogen impurity is unaggregated. However, such an unaggregated form of nitrogen is specific to many natural diamonds (e.g., variety II diamonds, according to Orlov's classification). Impurity elements (Cl, F, O, S, Si, Al, Ca, and Na) are locally concentrated in volcanogenic diamonds; they are a constituent of micro- and nanoinclusions in them. The high contents of F and Cl in the studied diamonds are correlated with the composition of volcanic gases; there is no reason to expect a similar correlation in synthetic diamonds. Moreover, the studied cube-octahedral Tolbachik diamonds have a number of accessory forms, some of which are not observed in synthetic diamonds. Their surfaces are frequently covered with films composed of Mg–Fe and Ca–Mg silicates, aluminosilicates, sulfates, metal alloys, and native Al. Mineral inclusions in the studied diamonds are Mn–Ni–Si alloys and silicides varying in composition from $(\text{Mn,Ni})_4\text{Si}$ to $(\text{Mn,Ni})_5\text{Si}_2$, Mn_5Si_2 , and pure Mn silicide MnSi. Summing up the obtained data, we conclude that volcanogenic diamonds form in a strongly reducing environment, in which silicides and native metals and their alloys are stable. The predominant cube-octahedral morphology of these diamonds and the unaggregated nitrogen impurity point to their short-term residence under high-temperature conditions. This makes them similar, to some extent, to synthetic diamonds. There are, however, clear differences as well. Volcanogenic diamonds are similar in compositional peculiarities, including isotope compositions, to natural diamonds that form under most unfavorable conditions, such as cuboids, balases, carbonado, and some diamonds of the eclogite paragenesis. They also resemble diamonds found *in situ* in harzburgite and chromitite of ophiolites. This suggests a specific mechanism of formation of both volcanogenic and ophiolitic diamonds in the oceanic lithosphere.

Diamond, volcano, ophiolite, metal inclusions, silicide, carbon, isotope composition, oceanic lithosphere

ВВЕДЕНИЕ

Находки алмазов в лавах и пирокластических материалах камчатских вулканов известны с 1970-х годов, когда первые алмазы были найдены в базальтоидах Ичинской вулканотектонической структуры [Кутыев, Кутыева, 1975; Каминский и др., 1979]. Необычность этих находок вызвала большое внимание к ним, а также продолжение поисков алмазов на Камчатке. Эти поиски принесли новые находки алмазов в продуктах извержений шести других камчатских вулканов, а также в россыпях и ультраосновных породах Камчатки [Шило и др., 1979; Seliverstov, Kaminsky, 1994; Байков и др., 1995; Селиверстов, 2009; Гордеев и др., 2014; Карпов и др., 2014; Силаев и др., 2015; Kaminsky et al., 2016, 2019; Аникин и др., 2018а, б]. Зерна поликристаллического алмаза, сцементированного тиллеитом, карбидом кремния и силицидами, были обнаружены на п-ове Валижген в Корьякии и названы «камчатитами» [Kaminsky et al., 2019]. Недавно поступили данные о находках трех алмазов в лавах влк. Алаид на о. Атласова на севере Курильской гряды [Аникин и др., 2018а].

Мы возвращаемся к обсуждению особенностей состава и происхождения вулканогенных, в том числе толбачинских, алмазов в связи с высказанными некоторыми авторами предположениями об их природном образовании [Litasov et al., 2019a, b; Похиленко и др., 2019].

В настоящей работе мы концентрируем внимание на фактах (в основном по алмазам из влк. Толбачик), которые позволяют судить об условиях их образования и, по нашему мнению, свидетельствуют о природном характере вулканогенных алмазов.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ПОЛЕВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ

На Камчатке вулканогенные алмазы были обнаружены (рис. 1) в базальтоидах влк. Ича [Кутыев, Кутыева, 1975]; в меймечитах и лампроитоподобных туфах Валагинского хребта [Seliverstov, Kaminsky, 1994; Селиверстов, 2009], в меланократовом базальте влк. Авача [Байков и др., 1995].

На вулкане Толбачик алмазы были обнаружены в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. Первые кристаллы были идентифицированы Л.П. Аникиным в декабре 2012 г. из образцов пористых трахиандезитобазальтов, отобранных А.В. Сокоренко из лавового потока Ленинградский. В феврале 2013 г. Г.А. Карпов обнаружил три зерна алмаза желтовато-зеленого цвета в пробе свежевывапавшего горячего пепла весом около 10 г, отобранного непосредственно из кратера Набоко во время мощных выбросов пирокластического материала. При отборе вещество пирокластике имело температуру порядка 70 °С. Пробы отбирались в точках, удаленных друг от друга на несколько километров. Было просмотрено более 100 образцов базальтов; из них продуктивными оказались около 30, из которых Л.П. Аникиным было извлечено около 700 кристаллов алмаза [Карпов и др., 2017].

Алмазы обнаружены в составе пирокластического материала, заполняющего поры шлакоподобных базальтов путем обстукивания, без применения каких-либо режущих, сверлильных и прочих инструментов, которые могли бы быть армированы синтетическими алмазами. Пробы были предварительно отмыты от пыли, просушены, расситованы на гранулометрические классы и исследованы под микроскопом МПСУ-1.

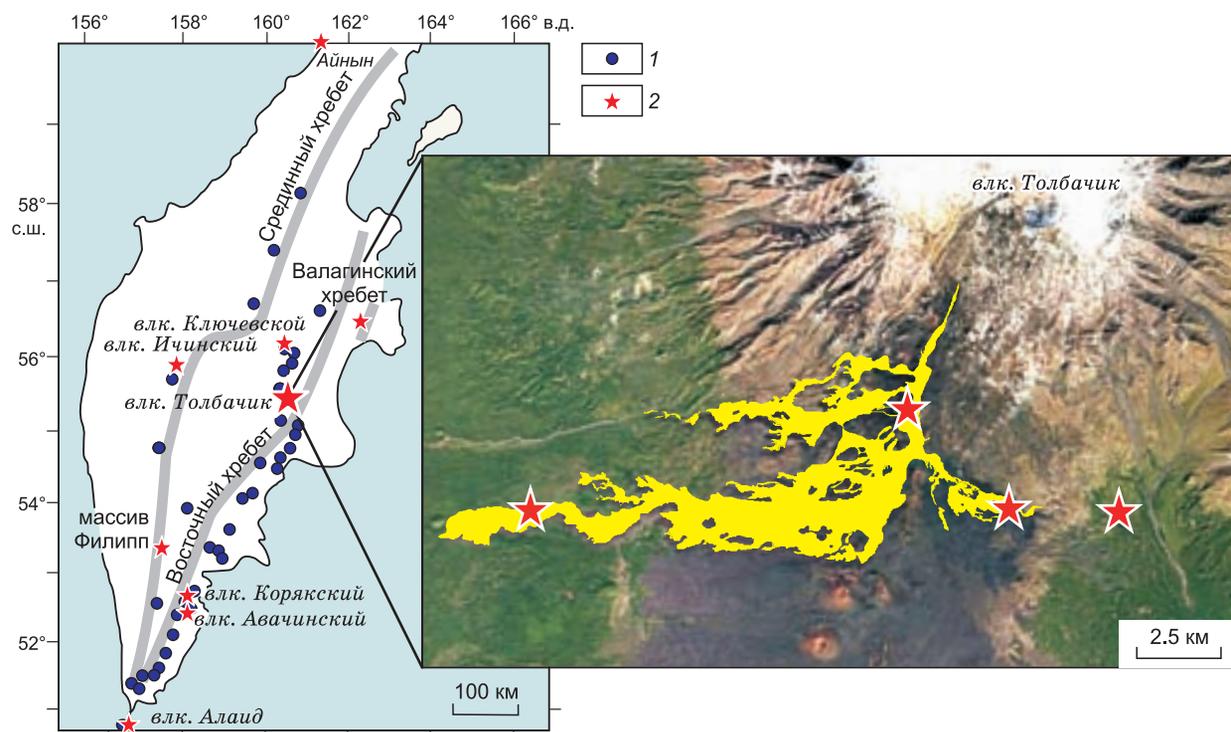


Рис. 1. Места находок алмазов в вулканических породах Камчатки (по [Kaminsky et al., 2016] с дополнениями).

На врезке — карта извержений влк. Толбачик в 2012—2013 гг. 1 — вулканы, 2 — места находок алмаза. Карта составлена на основании полевых работ с использованием спутниковых снимков NASA и JPL.

Вместе с алмазами встречались удлиненные, иногда своеобразно закрученные зерна самородного железа (нередко с примесью Ti, Mn, Cr, Ni и Si), а также удлиненные зерна самородного алюминия (чистого либо с примесью Mn, Cu и Si), изометричные зерна самородной меди (иногда с примесью Fe и Sn), самородного цинка, самородного молибдена, а также зерна дельталюмита (без примесей или с примесью Fe и Cu), иногда зерна муассанита. В порых базальтоидов и в пирокластическом материале преобладали неправильные и изометричные зерна вулканического стекла, присутствовали удлиненные кристаллы плагиоклаза, мелкие кристаллы пироксенов и оливина. В пепловом материале извержения влк. Ключевской 1988 г. Л.П. Вергасова обнаружила несколько зерен, в которых алмаз образует сростки с самородным Al. На Корякском вулкане во время фреатического извержения 31 июля 2009 г. образовались три жерла, расположенные на высоте около 3200 м вдоль трещины в привершинной части конуса, на северо-западном его склоне. Два кристалла алмаза были обнаружены при просмотре под бинокулярным микроскопом пепла, выброшенного из центрального жерла, в том числе *in situ* нарастание микрокристалла алмаза на зерно дельталюмита [Аникин и др., 20186].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Инструментальная диагностика алмазов осуществлялась с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 (Teskan) с энергодисперсионным спектрометром X-Max 80 и рентгеноспектрального микрозондового анализатора Camebax [Аникин и др., 20186]. Анализы химического и микроэлементного состава пеплов выполнялись методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (спектрометр S4 Pioneer) в Аналитическом центре Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Кристалломорфология. Наиболее детально исследованные кристаллы алмаза из влк. Толбачик в большинстве своем представлены изометричными плоскогранными кристаллами кубооктаэдрического габитуса размером до 800 мкм. На их поверхностях идентифицированы не только равноценно развитые грани куба {100} и октаэдра {111}, но также дополнительные грани ромбододекаэдра {110}, тетрагонтриоктаэдра {131} и тригонтриоктаэдра {332}. Методом катодоллюминесценции в исследованных алмазах была выявлена зональность, обусловленная присутствием в центре кристаллов октаэдрических за-

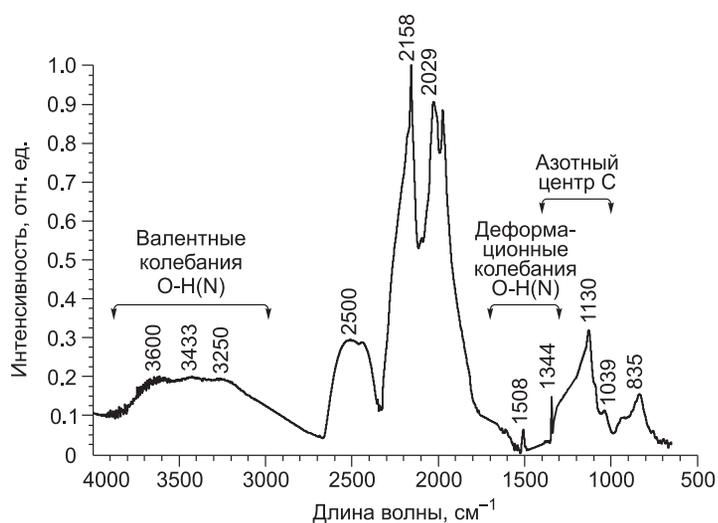


Рис. 2. ИК-спектр алмаза из влк. Толбачик, по [Galimov et al., 2020].

родышей, на которых впоследствии появились кубические грани, что привело в итоге к кубооктаэдрическому габитусу кристаллов [Силаев и др., 2015].

Изотопный анализ углерода и азота алмазов Толбачика был определен ранее в ГЕОХИ РАН на масс-спектрометре DELTA Plus XP [Галимов и др., 2016a]. Были получены значения $\delta^{13}\text{C}$ в диапазоне от -22 до -27 ‰. Эти данные дополнены здесь анализами на приборе Cameca IMS-1280-HR. Новые результаты дали значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} -26.70$ и -28.66 ‰.

Нами впервые получены результаты измерений изотопного состава азота толбачинских алмазов. Для двух кристаллов он оказался равным -2.58 и -2.32 ‰ $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$. Определения изотопного состава азота проводились на приборе Cameca IMS-1280-HR. В качестве первичного пучка для анализа использовались ионы Cs^+ с энергией 20 кэВ; регистрировались сигналы $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^-$, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ и $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$.

ИК-Фурье спектроскопия (FTIR) алмазов выполнялась с помощью спектрометра Nicolet 380 фирмы Thermo Electron в комбинации с микроскопом Centariüs. Разрешение спектров составляло 6 см^{-1} после 200 сканирований. Расчет концентраций азота производился по методу Тэйлора [Taylor et al., 1996].

В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения собственных колебаний алмазной решетки в диапазоне $1800\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ и линии в области $1000\text{—}1400 \text{ см}^{-1}$, обусловленные структурной примесью одиночного неагрегированного азота (С-центры). Линий поглощения, свойственных структурным примесям агрегированного азота, в областях: 1282 см^{-1} (А-центры), 1332 см^{-1} , 1175 см^{-1} (В-центры), а также линий, фиксирующих плейтлетс ($1359\text{—}1378 \text{ см}^{-1}$) и водородные центры ($\sim 3107 \text{ см}^{-1}$), ни в одном из проанализированных алмазов не обнаружено (рис. 2).

Концентрации структурного азота в кристаллах варьируют от 126 до 433 ат. ppm (табл. 1).

В спектрах также присутствуют полосы поглощения в диапазонах $3000\text{—}4000$ и $1500\text{—}1600 \text{ см}^{-1}$, предположительно относящиеся к валентным и деформационным колебаниям О-Н или N-Н-групп соответственно. В изученных кристаллах эти группы входят в состав фазовых примесей неустановленной локализации. Судя по вариациям их относительной интенсивности и конфигурации этих пиков, составы и содержания соответствующих примесей в разных образцах различны.

Спектры фотолюминесценции, вызванной излучением лазера с частотой 488 нм, наблюдались при комнатной температуре на спектрометре LabRam (Horiba Jobyn Yvon) с объективом $100\times$, т. е. размер пучка на образце составлял первые микрометры.

Типичный спектр фотолюминесценции одного из алмазов Толбачика приведен на рис. 3.

В спектре виден сильный рамановский пик от самого алмаза на 505 нм, хотя обычно он наблюдается при 1332 см^{-1} . Это различие является следствием пересчета в нанометры с учетом длины волны лазера.

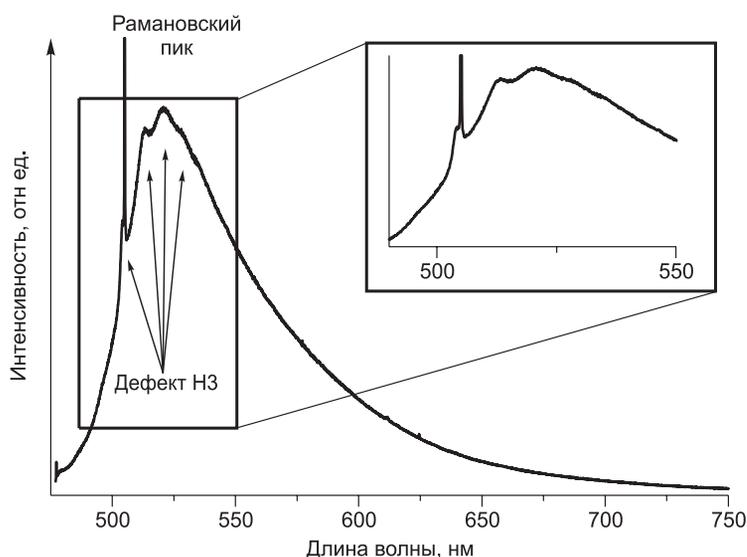
На графике в области $520\text{—}530 \text{ нм}$ видна серия плавных «горбов». Несмотря на их слабую выраженность, они соответствуют хорошо известному дефекту НЗ, представляющему собой комплекс азотной пары (А-дефект) с вакансией. Хорошо видна как нуль-фононная линия (504 нм), так и фононные повторения. Дефект НЗ весьма распространен как в синтетических, так и в природных алмазах. Необычным является отсутствие дефектов NV (азот + вакансия), которые также вполне обычны для алмазов. В целом такие спектры люминесценции встречаются как в синтетических, так и в природных алмазах.

Анализ элементов-примесей в алмазах выполнялся методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) с помощью ионного зонда Cameca IMS-4f. Размер изображения определялся растром ионного пучка и составлял $250 \times 250 \text{ мкм}$. Перед проведением измерений поверхность образца очищалась первичным пучком с целью удаления адсорбционных загрязнений. При измерении элементов, обладающих значительным сродством к электрону (F, O, Si, Cl, H, S), в качестве

Таблица 1. Содержание одиночного азота в N-форме в изученных кристаллах

Образец	Содержание азота, ат. ppm
T2	433
T3	131
TOP	126
CH	245
Среднее	233.8 ± 143.8 (2s)

Рис. 3. Типичный спектр фотолюминесценции одного из алмазов Толбачика, по [Galimov et al., 2020].



первичных ионов использовались ионы Cs^+ , при этом регистрировался ток отрицательно заряженных вторичных ионов. При измерении элементов с низкими потенциалами ионизации (Na, K, Ca) использовались первичные ионы O_2^+ и регистрировался ток положительно заряженных вторичных ионов.

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) была произведена в Центре им. Гельмгольца в Потсдаме (Германия). Предварительно из кристаллов алмаза с помощью фокусированного пучка ионов (FIB) были вырезаны пластинки размером 15×10 мкм и толщиной около 100 нм. Эти пластинки были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа TECNAI F20, снабженного спектрометром EELS системы Tridion™, а также рентгеновским микроанализатором EDAX с ультратонким окном и широкоугольным детектором темного поля Fishione.

В результате этих исследований в алмазах из влк. Толбачик обнаружены минеральные включения с округлыми или овальными зернами размером 70—450 нм. Согласно электронно-дифракционным данным, они представлены двумя группами минералов: Mn-Ni-Si сплавами и силицидами с широкими вариациями состава для каждой группы. Металлические сплавы имеют составы от MnNi до Mn_2Ni с примесью Si (0—5.5 ат. %). Силициды, обычно ассоциирующие с металлами и образующие на них нарастания, варьируют по составу от $(\text{Mn}, \text{Ni})_4\text{Si}$ до $(\text{Mn}, \text{Ni})_5\text{Si}_2$ и Mn_5Si_2 , и далее до MnSi, образуя чистые Mn-силициды [Galimov et al., 2020].

Примазки и пленки на поверхностях кристаллов встречаются у многих алмазов из влк. Толбачик. Они сложены Mg-Fe и Ca-Mg силикатами, алюмосиликатами, сульфатами [Карпов и др., 2014; Силаев и др., 2015] и сходны по составу и строению с минеральными пленками на поверхности природных кимберлитовых алмазов, например, в россыпи Эбелях Северо-Восточной Якутии [Олейников, Барашков, 2005].

Особое значение имеют находки на поверхности толбачинских алмазов частиц самородного Al и металлических сплавов состава Ni_4Cu_3 , $\text{Cu}_{0.68-0.91}\text{Sn}_{0.07-0.17}\text{Fe}_{0-0.22}$, $\text{Cu}_{4-10}(\text{Sn}_{0.6-1}\text{Fe}_{0.1-0.15})_{1-2}$, $\text{Mn}_3\text{Ni}-\text{Mn}_5\text{Ni}$ [Силаев и др., 2016]. Аналогичные пленки Ni, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Ni-Mn состава наблюдались на поверхностях природных уральских алмазов [Макеев, Криулина, 2012]. В дополнение к таким пленкам нам удалось обнаружить пленки, обогащенные Ti (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2. Химические составы пленки на поверхности алмаза из влк. Толбачик*

Элемент	Содержания, ат.%	
	Точка 2	Точка 3
C	21.50	10.87
O	49.17	59.6
Na	—	1.21
Mg	—	0.80
Al	1.48	2.54
Si	1.99	5.31
S	—	0.28
Cl	—	0.28
Ca	0.39	0.61
Ti	22.50	15.27
Fe	1.82	2.41
Cu	0.89	0.76
Mo	0.26	—
Сумма	100.00	100.00

* Анализы выполнены в ИВиС ДВО РАН на рентгеноспектральном микрозондовом анализаторе Camebax.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вулканогенные алмазы во многих отношениях необычны. Прежде всего потому, что в породах, где встречаются алмазы в вулканических областях и в офиолитах, нет никаких признаков того, что в окружающей среде были высокие давления. Образование алмазов в условиях их термодинамической стабильности требует давлений, при которых в паразитизме с алмазами образуются и дру-

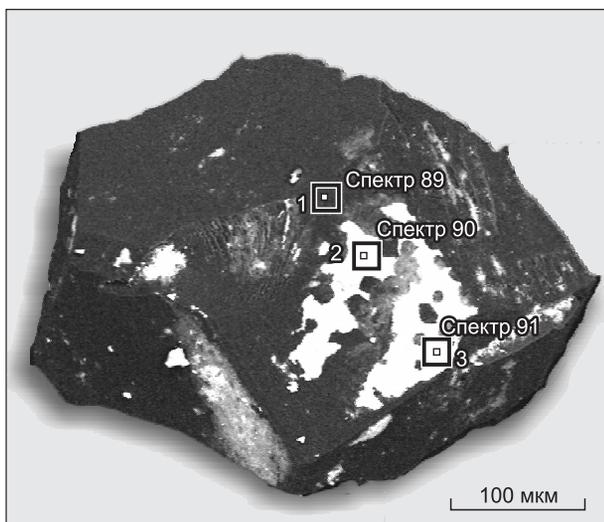


Рис. 4. Пленка на поверхности одного из кубооктаэдрических алмазов из влк. Толбачик.

В точке 1 пленка имеет исключительно углеродный (графитовый?) состав с небольшой примесью Cu (0.11 ат. %). Составы пленки в точках 2 и 3 приведены в табл. 2.

гие барофильные минералы, как это имеет место в известных коренных источниках алмазов — кимберлитовых и лампроитовых месторождениях. Отсюда разные точки зрения на механизм их образования, включая такие крайние, как предположение об их неприродном генезисе, т. е. о том, что их находки не более, чем проявления случайного загрязнения техногенными синтетическими алмазами [Litasov et al., 2019a, b; Похиленко и др., 2019].

Морфология вулканогенных алмазов

действительно напоминает морфологию синтетических алмазов. В обоих случаях это кристаллы кубооктаэдрического габитуса. Но есть существенная разница в деталях. Выше отмечалось, что помимо кубических и октаэдрических граней у камчатских алмазов встречаются также грани других аксессуарных форм: ромбододекаэдра, тетрагонтриоктаэдра, тригонтриоктаэдра. Последняя форма в синтетических алмазах неизвестна [Силаев и др., 2015]. Вообще в синтетических алмазах не встречается того разнообразия дополнительных граней и примазок, которое выявляется на поверхности любых природных алмазов, в том числе толбачинских. С другой стороны, кубооктаэдрические кристаллы алмаза свойственны многим кимберлитовым и связанными с ними россыпным месторождениям алмаза [Орлов, 1984; Квасница, 1985; Сергеева, 2000; Зинчук, Коптиль, 2003; Kvasnytsya, 2013], а также алмазам из метаморфических комплексов Казахстана [Шацкий и др., 1998]. Установлена также довольно частая встречаемость среди толбачинских алмазов шпинелевых двойников. Эти признаки аналогичны признакам природных кубооктаэдрических алмазов из кимберлитов Якутии [Зинчук, Коптиль, 2003] и из трубки им. В.П. Гриба в Архангельской области [Сергеева, 2000], из россыпей Украины [Квасница, 1985; Kvasnytsya, 2013]. В катодоллюминесценции толбачинских алмазов выявляется присутствие октаэдрических зародышей. Такая зональность для синтетических алмазов нехарактерна.

Изотопный состав углерода и азота. Изотопный состав углерода алмазов Толбачика, как показывают исследования, заключен в пределах $\delta^{13}\text{C}$ от -22 до -29 ‰. Техногенные алмазы в тех случаях, когда исходным материалом при их синтезе служат органические графиты, могут иметь подобный изотопный состав углерода. Но это не является отличающим их признаком. Природные алмазы имеют широкий диапазон вариаций изотопного состава [Галимов, 1984]. На рисунке 5 величины $\delta^{13}\text{C}$, имеющиеся для алмазов Толбачика, показаны на фоне генеральной гистограммы $\delta^{13}\text{C}$ мировых алмазов из работы Э.М. Галимова [Galimov, 1991]. Многие алмазы из кимберлитов имеют такой же изотопный состав, как и алмазы Толбачика. Как правило, наименее совершенные алмазы: кубоиды, балласы, карбонадо, а также некоторые алмазы эклогитового парагенезиса обогащены легким изотопом ^{12}C углерода. Их изотопный состав часто находится в диапазоне значений $\delta^{13}\text{C}$ от -15 до -30 ‰. Так что алмазы Толбачика (с $\delta^{13}\text{C}$ от -22 до -29 ‰) являются достаточно типичными представителями этой группы. Существенно также, что, как видно из рис. 5, изотопный состав углерода алмазов Толбачика совпадает с изотопным составом углерода вулканических лав Толбачика [Карпов и др., 2014; Галимов и др., 2016a], это еще раз указывает на связь их образования с вулканическим процессом.

Измеренные значения изотопного состава азота толбачинских алмазов дали величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ -2.58 и -2.32 ‰ [Galimov et al., 2020]. Эти величины отличны от величины $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0$ ‰, характеризующей азот воздуха, которую следовало бы ожидать в алмазах, синтезированных в условиях современной атмосферы [Boyd et al., 1988], хотя в отдельных случаях азот, включенный в графит, может дать значение $\delta^{15}\text{N}$, отличное от нуля и в синтетических алмазах. Изотопный состав азота природных алмазов, так же как и вулканических газов, варьирует широко. Для изотопного состава азота вулканических газов Южной Камчатки известны значения $\delta^{15}\text{N}$ в интервале от -31 до $+13$ ‰ [Вольнец и др., 1967]. Азот в вулканическом газе другого камчатского вулкана, Мутновского, имеет $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = -3.4$ ‰ [Zelenski, Taran, 2011]. Аналогичные изотопные составы азота, отличные от нулевых ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ от -4.0 до -5.1 ‰), наблюдались в газах влк. Олдойнио-Ленгаи в Восточной Африке [Fisher et al., 2009]. Данные по изотопному составу углерода и азота вулканогенных алмазов согласуются и с большой вероятностью подтверждают природное происхождение алмазов.

Рис. 5. Изотопный состав углерода алмазов и лав из влк. Толбачик на фоне генеральной гистограммы $\delta^{13}\text{C}$ мировых алмазов из работы [Galimov, 1991].

Присутствие неагрегированного азота.

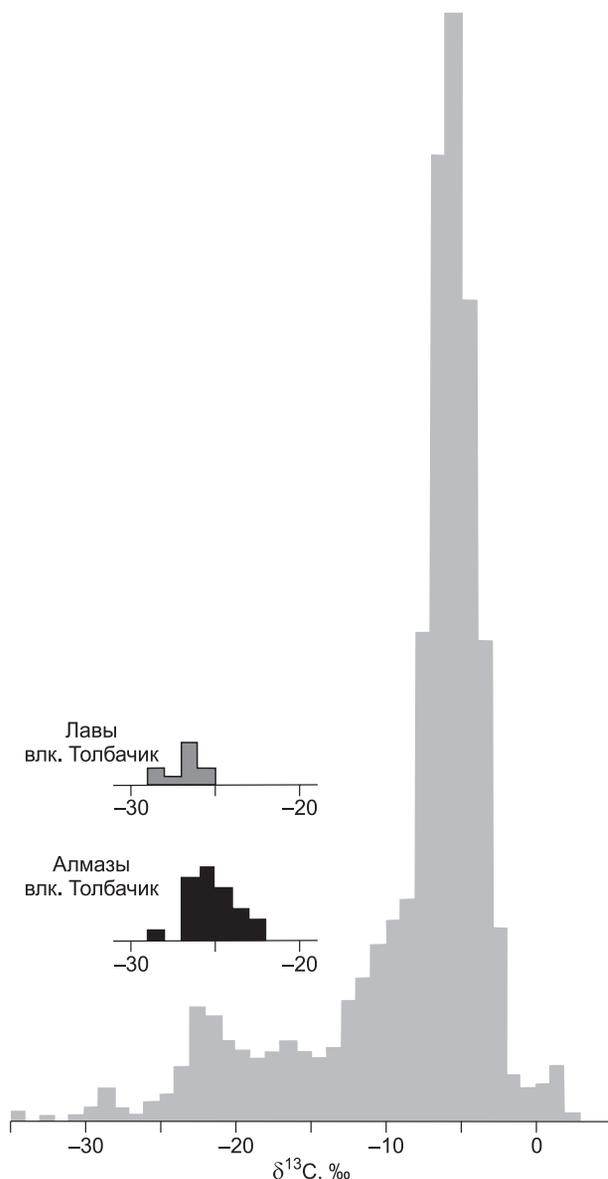
В синтетических алмазах структурная примесь азота содержится в неагрегированном состоянии. Однако содержание примесного азота в алмазе в виде одиночных атомов, замещающих атомы углерода, также не редкость для алмазов из природных месторождений. Они свойственны разновидности II природного алмаза, согласно классификации Ю.Л. Орлова [1984]. Эта разновидность характеризуется быстрым ростом и непродолжительным пребыванием в условиях высоких температур. Поэтому захваченная примесь азота не успевает агрегироваться и образовать азотные комплексы. Азот остается в атомарной форме с неспаренным электроном, что выражается в сигнале ЭПР. Обычно алмазы разновидности II представлены кристаллами кубического габитуса янтарно-желтой или зеленой окраски. Они встречаются в кимберлитовых трубках Удачная, Кимберли, в некоторых россыпях Урала и Сибири [Афанасьев и др., 2000]. Недавно значительное количество алмазов этого типа найдено в россыпи района Зимми, Сьерра-Леоне [Smit et al., 2018]. Именно присутствие одноатомного азотного C(N)-центра обуславливает желто-зеленую окраску алмазов из влк. Толбачик. Аналогичную характеристику имеют алмазы из офиолитов. Подобные желто-зеленые алмазы кубооктаэдрического габитуса, практически тождественные по спектроскопическим свойствам толбачинским алмазам, имеются среди импактных алмазов Попигайской астроблемы кубооктаэдрического габитуса [Сухарев, Петровский, 2019].

Присутствие в составе элементов-примесей в алмазе газообразующих элементов.

На рисунке 6 приведены полученные нами данные по составу элементов-примесей в толбачинских алмазах в сопоставлении с распределением этих элементов в вулканических газах Толбачика. Последние данные взяты из работы М. Зеленского с соавторами [Zelenski et al., 2014]; они показывают значительную роль в составе газов таких элементов, как S, Cl и F. Наблюдается отчетливая корреляция между составами вулканических газов и примесным составом алмаза. Нет никаких оснований ожидать ее для синтетических алмазов, в особенности в том, что касается повышенного содержания галогенов Cl и F. В частности, содержание Cl в алмазе приближается к содержанию этого элемента в мантийном пиролите (табл. 3). В то же время это показатель генетической связи изученных алмазов с вулканическим флюидом. В ИК-спектрах видны линии поглощения, отвечающие включениям CO_3^{2-} , и полоса, отвечающая H_2O , также естественные для алмазов с участием флюида.

Включения Fe-Ni-Mn-Co сплавов металлов. В алмазах Толбачика, так же как и в алмазах из офиолитов, присутствуют включения сплавов металлов. По своему составу они напоминают специфический состав катализаторов, используемых при промышленном синтезе алмазов. Для получения синтетических алмазов методом высокое давление—высокая температура (HPHT) используются металлы группы железа, поскольку в них легко растворяется углерод. В 1950-х годах в США, а затем в СССР стали использоваться Mn-Ni сплавы, поскольку они являются наиболее легкоплавкими и позволяют получать алмазы из графита при минимальных давлениях.

Наши исследования также показывают наличие интерметаллических включений в алмазах Толбачика. Однако соотношения Mn и Ni в них отличаются от составов металлических сплавов-катализато-



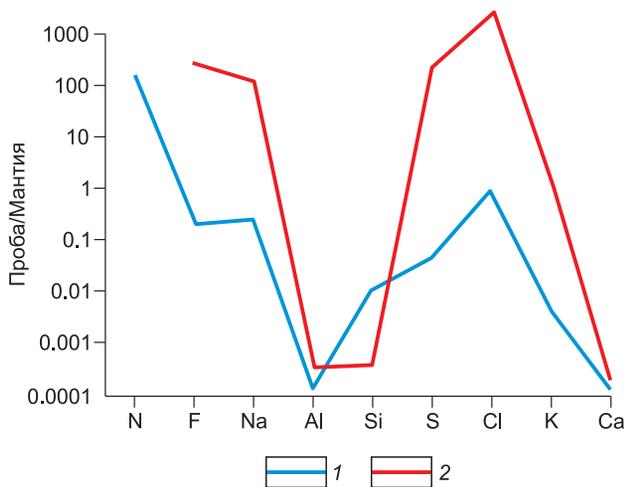


Рис. 6. Нормализованные по мантии концентрации примесных элементов в алмазе Толбачика и в газах, отобранных при извержении Толбачика в 2013 г., по [Galimov et al., 2020].

1 — алмаз, 2 — вулканический газ.

определены в поликристаллических агрегатах алмаза из влк. Авача, где их содержания достигают 19 ат. % [Kaminsky et al., 2019]. Вместе с металлическими включениями в алмазах Толбачика присутствуют Mn-Ni-Fe(-Ca) силициды, сильно варьирующие по стехиометрическому составу: от $(\text{Mn}, \text{Ni})_4\text{Si}$ до $(\text{Mn}, \text{Ni})_5\text{Si}_2$ и Mn_5Si_2 , вплоть до MnSi , образуя чистые Mn-силициды. Силициды образуют тесную парагенетическую связь с металлами. На рисунке 7 составы сосуществующих сплавов и силицидов соединены коннодами. Часто центральные, более ранние по времени образования, участки зерен сложены металлическими сплавами, на которые нарастают силициды. Кроме того, минералы-включения обычно содержат поры размером 20—30 нм. Электронно-дифракционные спектры, снятые с этих областей, показывают присутствие в них Cl, F и O [Galimov et al., 2020]. Силициды распространены в вулканических пеплах [Карпов и др., 2017]. В то же время известно, что кремний не используется при синтезе алмаза [Пальянов и др., 1997]. Силициды не встречаются в искусственных алмазах.

Частицы Mn-Ni сплавов были также обнаружены в свободном состоянии в пеплах извержения Толбачика 2013 г., что указывает на их вулканическое происхождение.

Металлические и силицидные включения в камчатских алмазах являются частью минералогического состава вулканической среды извержений [Силаев и др., 2019а, б]. В продуктах извержения влк. Толбачик, помимо металлических сплавов и силицидов, присутствуют в свободной форме Fe, Ni, Cu, W, редкий металлический Al, а также карбиды железа, вольфрама, кремния [Карпов и др., 2017].

Внешние примазки металлов и сплавов. Как отмечалось выше, на гранях камчатских алмазов описаны примазки металлов и Mn-Ni сплавов. Следует отметить также, что примазки и микровключения Mn-Ni сплавов встречены в алмазах и из других регионов, например, в алмазах из речных россыпей в Дальневосточном Приморье [Щека и др., 2006], а в бразильских карбонадо включения сплавов состава $\text{Fe}_{0.38-0.87}\text{Ni}_{0.13-0.62}$ встречаются регулярно [Силаев и др., 2015].

Кроме того, на камчатских алмазах обнаружены пленки, обогащенные Ti, а также срастания алмазов с самородным Al (рис. 8).

Рис. 7. Состав минеральных включений в алмазах Толбачика:

поля составов металлических сплавов (красное) и силицидов (синее); составы металлических сплавов-катализаторов, используемых при промышленном синтезе алмазов (зеленое).

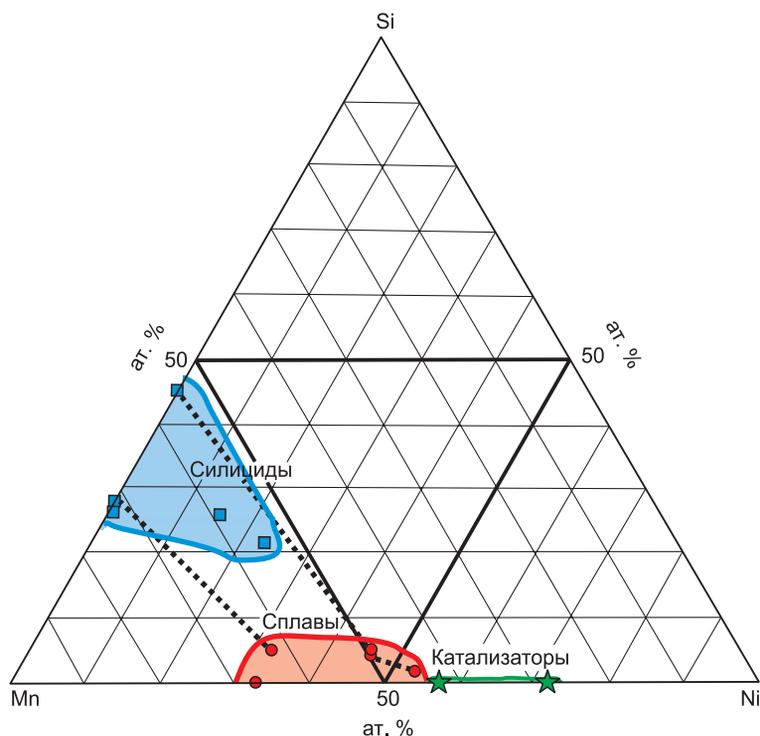


Таблица 3. Концентрации элементов-примесей в алмазе и в вулканических газах из влк. Толбачик

Элемент	Алмаз		Вулканический газ	
	Концентрация, ppm	Нормализовано к мантийному пиролиту	Концентрация, ppm	Нормализовано к мантийному пиролиту
N	304	152		
F	5.6	0.224	4650	186
Na	0.6	0.225	224	83.9
Al	3	0.0001	7.9	0.0003
Si	310	0.0705	74	0.0004
S	11	0.044	36000	144
Cl	14.6	0.8588	24000	1411.8
K	1	0.0042	250	1.0417
Ca	3.3	0.0001	4.5	0.0002
O	7382	—	—	—

Алмазы в офиолитах. В этой работе мы касались только вулканогенных алмазов. Но следует подчеркнуть, что алмазы, часто обнаруживаемые в породах офиолитовых комплексов, весьма близки по своим свойствам к вулканогенным алмазам, в том числе к алмазам Толбачика. Они схожи морфологически: тот же кубооктаэдрический габитус, та же размерность, желтоватая окраска, обусловленная неагрегированностью примесного азота, изотопный состав углерода, наличие включений металлов [Xu et al., 2017]. Поэтому понятно, что авторы, приписывающие неприродное происхождение вулканогенным алмазам, относят к числу артефактов также алмазы, обнаруженные и описанные в офиолитовых комплексах [Litasov et al., 2019b].

Алмазы в офиолитах обнаружены во многих странах, в десятках мест на Земле, с использованием различных лабораторий и методик: в Тибете [Robinson et al., 2004; Howell et al., 2015; McGowan et al., 2015; Yang et al., 2015a; Griffin et al., 2016; Yang et al., 2019] и Внутренней Монголии [Huang et al., 2015] в Китае, на Полярном Урале в России [Yang et al., 2015b; Xu et al., 2017], в Турции [Lian et al., 2017, 2018], Мьянмар [Chen et al., 2018], Индии [Das et al., 2017], Албании [Xiong et al., 2017; Wu et al., 2019], на Кубе [Pujol-Solà et al., 2018] и в других районах. Помимо того, что в офиолитах в разных локальностях и разными исследователями найдены тысячи кристаллов алмаза, что само по себе делает неразумным всякое предположение об их техногенном происхождении (иными словами имеющими характер загрязнения), важно, что в офиолитовых комплексах неоднократно описывались алмазы *in situ*, т. е. включенные непосредственно в породу, в гарцбургитах и в хромититах. Поэтому сходство алмазов из офиолитов с вулканогенными алмазами делает очевидным природное происхождение последних. Более того, позволяет выделить некий общий тип алмазов, связанных с океанической литосферой [Галимов и др., 2016б].

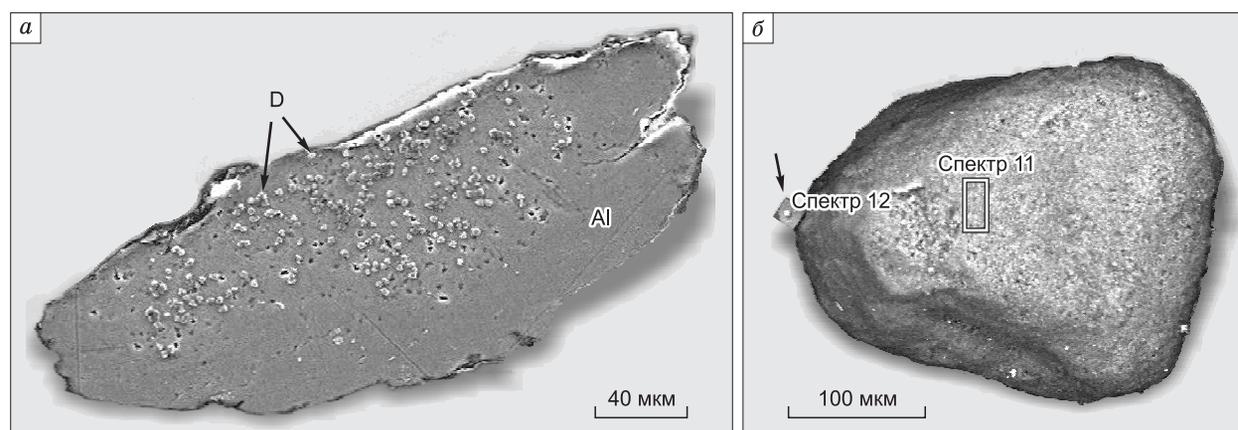


Рис. 8. Сrostки камчатских алмазов *in situ* с продуктами вулканической деятельности.

a — в самородном алюминии из пеллов влк. Ключевской; *б* — с дельталюмитом из пеллов влк. Корьякский; алмаз показан стрелкой, по [Аникин и др., 2018б]. Изображения СЭМ в режиме вторичных электронов, по [Силаев и др., 2019а].

ВЫВОДЫ

Суммируя проведенные исследования, мы можем заключить, что вулканогенные алмазы образуются в глубоко восстановительной обстановке: в среде, в которой возможно присутствие силицидов, нахождение металлов в нативной форме и их сплавов. Преимущественно кубооктаэдрический габитус этих алмазов, присутствие примесного азота в неагрегированной форме указывают на то, что их пребывание в области высоких температур было недолговременным. В некоторых отношениях это делает их сходными с синтетическими алмазами. Но обнаруживаются, как мы видели, и заметные различия. Вулканогенные алмазы по своим свойствам, в том числе по изотопному составу, близки к тем кимберлитовым алмазам, которые формируются в наименее благоприятной обстановке: к желто-зеленым кубооктаэдрам II разновидности, балласам, карбонадо, некоторым алмазам эклогитового парагенезиса. Вулканогенные алмазы имеют существенное сходство с алмазами, обнаруженными в хромититах и гарцбургитах офиолитовых комплексов. В офиолитах алмазы нередко находят внедренными в породу. Вулканогенные алмазы геологически специфичны. Их приуроченность к вулканитам определенных фаций говорит о том, что именно в этих обстановках возникали условия, в которых реализовывался своеобразный механизм их природного синтеза.

Формирование этих алмазов происходит в среде, где, возможно, отсутствуют давления, необходимые для образования других барофильных минералов. Это осложняет понимание природы этих алмазов. Однако в принципе такие механизмы существуют. Они известны. Их конкретизация в отношении вулканогенных и офиолитовых алмазов требует углубленного исследования. Мы полагаем, что есть основания рассматривать вулканогенные алмазы и алмазы в породах офиолитового комплекса как проявления своеобразного механизма их образования в океанической литосфере.

Авторы благодарны двум анонимным рецензентам за высказанные замечания, которые позволили исправить технические ошибки и улучшить аргументацию и логическое построение текста работы.

Выполненные исследования частично основаны на гранте РФФИ 19-05-00554 и программе Президиума РАН 16.

ЛИТЕРАТУРА

Аникин Л.П., Делемень И.Ф., Рашидов В.А., Чубаров В.М. Акцессорные минералы в продуктах извержений вулканов Алаид (Курильская островная дуга) // Вулканизм и связанные с ними процессы: материалы XXI региональной конференции. Петропавловск, ИВиС ДВО РАН, 2018а, с. 157—160.

Аникин Л.П., Силаев В.И., Чубаров В.М., Петровский В.А., Вергасова Л.П., Карпов Г.А., Соколенко А.В., Овсянников А.А., Максимов А.П. Алмаз и другие акцессорные минералы в продуктах извержения 2008—2009 гг. Корякского вулкана (Камчатка) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018б, № 2, с. 18—27.

Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 2000, 293 с.

Байков В.А., Аникин Л.П., Дунин-Барковский Р.Л. Находка карбонадо в вулканитах Камчатки // ДАН, 1995, т. 343, № 3, с. 72—74.

Вольнец В.Ф., Задорожный И.К., Флоренский К.П. Об изотопном составе азота в земной коре // Геохимия, 1967, № 5, с. 587—593.

Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // Геохимия, 1984, № 8, с. 1091—1117.

Галимов Э.М., Карпов Г.А., Севастьянов В.С., Шилобреева С.Н., Максимов А.П. Алмазы в продуктах извержения вулкана Толбачик (Камчатка, 2011—2012) и механизм их образования // Геохимия, 2016а, № 10, с. 868—872.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Шилобреева С.Н., Максимов А.П. Микрокристаллические алмазы в океанической литосфере и их происхождение // ДАН, 2016б, т. 469, № 1, с. 670—673.

Гордеев Е.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П., Кривовичев С.В., Филатов С.К., Антонов А.В., Овсянников А.А. Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // ДАН, 2014, т. 454, № 2, с. 204—206.

Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М., Недра, 2003, 603 с.

Каминский Ф.В., Патока М.Г., Шеймович В.С. О геолого-тектоническом положении алмазонасных базальтов Камчатки // Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 679—682.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П., Ракин В.И., Васильев Е.А., Филатов С.К. Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. // Вулканология и сейсмология, 2014, № 6, с. 3—20.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П., Мохов А.В., Горностаева Т.А., Сухарев А.Е. Эксплозивная минерализация // Толбачинское Трещинное извержение 2012–2013 гг. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2017, с. 241–255.

Квасница В.Н. Мелкие алмазы. Киев, Наук. думка, 1985, 215 с.

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

Макеев А.Б., Криулина Г.Ю. Металлические пленки на поверхности и в объеме кристаллов алмаза // Зап. ВМО, 2012, №1, с. 101–114.

Олейников О.Б., Барашков Ю.П. Особенности химического состава силикатных пленок на кристаллах алмаза из россыпного месторождения Эбелях и их генезис // Отечественная геология, 2005, № 5, с. 42–47.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1984, 264 с.

Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М., Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (5), с. 882–906.

Похиленко Н.П., Шумилова Т.Г., Афанасьев В.П., Литасов К.Д. Находки алмазов на Камчатке (вулканы Толбачик и Авачинский): природный феномен или контаминация синтетическим материалом? // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (5), с. 605–618.

Селивестров В.А. Термобарофильные минеральные парагенезисы алмазоносного щелочно-ультраосновного вулканического комплекса Восточной Камчатки // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2009, № 1, с. 10–30.

Сергеева О.С. Морфологические особенности алмазов из трубки им. В.П. Гриба // Очерки по геологии и полезным ископаемым Архангельской области. Архангельск, Изд-во Поморского ун-та, 2000, с. 97–102.

Силаев В.И., Карпов Г.А., Ракин В.И., Аникин Л.П., Васильев В.А., Петровский В.А. Алмазы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013, Камчатка // Вестник Пермского университета. Геология, 2015, № 1, с. 6–27.

Силаев В.И., Вергасова Л.П., Васильев Е.А., Карпов Г.А., Сухарев А.Е., Филатов С.К. Микропарагенезис алмаза и самородного алюминия в продуктах современного вулканизма // Вулканология и сейсмология, 2016, № 1, с. 71–77.

Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П., Васильев Е.А., Вергасова Л.П., Смолева И.В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Ч. 1. Алмазы, углеродные фазы, конденсированные органиоиды // Вулканология и сейсмология, 2019а, № 5, с. 54–67.

Силаев В.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П., Вергасова Л.П., Филиппов В.Н., Тарасов К.В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Ч. 2. Минералы-спутники алмазов Толбачинского типа // Вулканология и сейсмология, 2019б, № 6, с. 36–49.

Сухарев А.Е., Петровский В.А. Спектроскопические особенности импактных алмазов Попигайской астроблемы // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России (материалы XVII геологического съезда Республики Коми). Сыктывкар, 2019, с. 243–244.

Шацкий В.С., Рылов Г.М., Ефимова Э.С., де Корте К., Соболев Н.В. Морфология и реальная структура микроалмазов из метаморфических пород Кокчетавского массива, кимберлитов и аллювиальных россыпей // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (7), с. 942–955.

Шило Н.А., Каминский Ф.В., Лаврова Л.Д., Долматов Б.К., Плешаков А.П., Ткаченко Л.А., Шепелева К.А. Первая находка алмаза в ультрамафитах Камчатки // Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 5, с. 1211–1214.

Щека С.А., Игнатъев А.В., Нечаев В.П., Зверева В.П. Первые алмазы из россыпей Приморья // Петрология, 2006, №14, с. 1–19.

Boyd S.R., Pillinger C.T., Milledge H.T., Mendelsohn M.J., Seal M. Fractionation of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit // Nature, 1988, v. 331, p. 604–607.

Chen Y., Yang J., Xu Z., Tian Y., Lai S. Diamonds and other unusual minerals from peridotites of the Myitkyina ophiolite, Myanmar // J. Asian Earth Sci., 2018, v. 164, p. 179–193.

Das S., Basu A.R., Mukherjee B.K. In situ peridotitic diamond in Indus ophiolite sourced from hydrocarbon fluids in the mantle transition zone // Geology, 2017, v. 45 (8), p. 755–758.

Fischer T.P., Burnard P., Marty B., Hilton D.R., Füre E., Palhol F., Sharp Z.D., Mangasini F. Upper mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites // Nature, 2009, v. 459, p. 77–80.

- Galimov E.M.** Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55 (6), p. 1697—1708.
- Galimov E.M., Kaminsky F.V., Shilobreeva S.N., Sevastyanov V.S., Voropaev S.A., Wirth R., Schreiber A., Saraykin V.V., Karpov G.A., Anikin L.P.** Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka // *Am. Mineral.*, 2020, v. 105 (4), p. 498—609.
- Griffin W.L., Gain S.E.M., Adams D.T., Huang J.X., Saunders M., Toledo V., Pearson N.J., O'Reilly S.** First terrestrial occurrence of tistarite (Ti₂O₃) ultra-low oxygen fugacity in the upper mantle beneath Mount Carmel, Israel // *Geology*, 2016, v. 44, p. 815—818.
- Howell D., Griffin W.L., Yang J., Gain S., Stern R.A., Huang J.-X., Pearson N.J.** Diamond in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environments? // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2015, v. 430, p. 284—295.
- Huang Z., Yang J., Robinson P.T., Zhu Y., Xiong F., Liu Z., Zhang Z., Xu W.** The discovery of diamonds in chromitites of the Hegenshan ophiolite, Inner Mongolia // *Acta Geol. Sin.*, 2015, v. 89 (2), p. 341—350.
- Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Morales L., Schreiber A.** Carbonado-like diamond from the Avacha active volcano in Kamchatka, Russia // *Lithos*, 2016, v. 265, p. 222—236.
- Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Schreiber A.** «Kamchatite» diamond aggregate from northern Kamchatka, Russia: New find of diamond formed by gas phase condensation or chemical vapor deposition // *Am. Mineral.*, 2019, v. 104 (1), p. 140—149.
- Kvasnytsya V.** Crystal forms of natural microdiamonds // *Diam. Relat. Mater.*, 2013, v. 39, p. 89—97.
- Lian D., Yang J., Dilek Y., Wu W., Zhang Z., Xiong F., Liu F., Zhu W.** Deep mantle origin and ultra-reducing conditions in podiform chromitite: Diamond, moissanite, and other unusual minerals in podiform chromitites from the Pozanti-Karsanti ophiolite, southern Turkey // *Am. Mineral.*, 2017, v. 102, p. 1101—1113.
- Lian D., Yang J., Wiedenbeck M., Dilek Y., Rocholl A., Wu W.** Carbon and nitrogen isotope, and mineral inclusion studies on the diamonds from the Pozanti-Karsanti chromitite, Turkey // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2018, v. 173, p. 72—80.
- Litasov K.D., Kagi H., Voropaev S.A., Hirata T., Ohfuji H., Ishibashi H., Makino Y., Bekker T.B., Sevastyanov V.S., Afanasiev, V.P., Pokhilenko N.P.** Comparison of enigmatic diamonds from the Tolbachik arc volcano (Kamchatka) and Tibetan ophiolites: Assessing the role of contamination by synthetic materials // *Gondwana Res.*, 2019a, v. 75, p. 16—27.
- Litasov K.D., Kagi H., Bekker T.B., Hirata T., Makino Y.** Cuboctahedral type Ib diamonds in ophiolitic chromitites and peridotites: the evidence for anthropogenic contamination // *High Pressure Res.*, 2019b, v. 39 (3), p. 480—488.
- McGowan N.M., Griffin W.L., González-Jiménez J.M., Belousova E.A., Afonso J., Shi R., McCammon C.A., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.** Tibetan chromitites: Excavating the slab graveyard // *Geology*, 2015, v. 43 (2), p. 179—182.
- Pujol-Solà N., Proenza J.A., Garcia-Casco A., González-Jiménez M., Andreatini A., Melgarejo J.C., Gervilla F.** An alternative scenario on the origin of ultra-high pressure (UHP) and super-reduced (SuR) minerals in ophiolitic chromitites: A case study from the Mercedita deposit (Eastern Cuba) // *Minerals*, 2018, v. 8, p. 433—440.
- Robinson P., Bai W.-J., Malpas J., Yang J.-S., Zhou M.-F., Fang Q.-S., Hu X.-F., Cameron S., Staudigel H.** Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications / Eds. J. Malpas, C.J. Fletcher, J.C. Aitchison, J. All // *Aspects of the tectonic evolution of China*. Geological Society of London, Special Publication 226, 2004, p. 247—272.
- Seliverstov V.A., Kaminsky F.V.** High-pressure mineral associations in alkaline ultramafic volcanics of Kamchatka Peninsula, Russia. International Volcanological Congress, Ankara // *Volume of Abstracts*, Ankara, Turkey, 1994, p. 160—163.
- Shipilo V.B., Dutov A.G., Komar V.A., Shipilo N.V., Azarko I.I.** Crystallization of diamonds in system Mn-Ni-C // *Inorg. Mater.*, 2005, v. 41 (3), p. 293—296.
- Smit K.V., D'Haenens-Johannsson U.F.S., Howell D., Loudin L.C., Wang W.** Deformation related spectroscopic features in natural Type Ib-IaA diamonds from Zimmi (West African Craton) // *Mineral. Petrol.*, 2018, v. 112 (S1), p. S243—S257.
- Tan X.** Catalyst alloys processing // *JOM*, 2014, v. 66 (10), p. 2176—2185.
- Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J.** Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 4725—4733.
- Wu W., Yang J., Wirth R., Zheng J., Lian D., Qiu T., Milushi I.** Carbon and nitrogen isotopes and mineral inclusions in diamonds from chromitites of the Mirdita ophiolite (Albania) demonstrate recycling of oceanic crust into the mantle // *Am. Mineral.*, 2019, v. 104, p. 485—500.

Xiong F., Yang J., Robinson P.T., Dilek Y., Milushi I., Xu X., Zhou W., Zhang Z., Rong H. Diamonds discovered from high-Cr podiform chromitites from Bulqiza, eastern Mirdita ophiolite, Albania // *Acta Geol. Sin.*, 2017, v. 91 (2), p. 455—468.

Xu X., Cartigny P., Yang J., Dilek Y., Xiong F., Guo G. Fourier transform infrared spectroscopy data and carbon isotope characteristics of the ophiolite-hosted diamonds from the Luobusa ophiolite, Tibet, and Ray-Iz ophiolite, Polar Urals // *Lithosphere*, 2017, v. 10 (1), p. 156—169.

Yang J., Robinson P.T., Dilek Y. Diamond-bearing ophiolites and their geological occurrence // *Episodes*, 2015a, v. 38 (4), p. 344—364.

Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals // *Gondwana Res.*, 2015b, v. 27, p. 459—485.

Yang J., Simakov S.K., Moe K.S., Scribano V., Lian D., Wu W. Comment on «Comparison of enigmatic diamonds from the Tolbachik arc volcano (Kamchatka) and Tibetan ophiolites: Assessing the role of contamination by synthetic materials» by Litasov et al., 2019 // *Gondwana Res.*, 2020, v. 79, p. 301—303.

Zelenski M., Taran Yu. Geochemistry of volcanic and hydrothermal gases of Mutnovsky volcano, Kamchatka: Evidence for mantle, slab and atmosphere contributions to fluids of a typical arc volcano // *Bull. Volcan.*, 2011, v. 73 (4), p. 373—394.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012—2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2014, v. 285, p. 136—149.

*Рекомендована к печати 29 июня 2020 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию 25 марта 2020 г.,
после доработки — 10 июня 2020 г.*