

УДК 549.01:53.043

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ В ОКЕАНИЧЕСКОЙ ЛИТОСФЕРЕ И ИХ ВОЗМОЖНАЯ ПРИРОДА

© 2016 г. Академик РАН Э. М. Галимов^{1,*}, В. С. Севастьянов¹,
Г. А. Карпов², С. Н. Шиловцева¹, А. П. Максимов²

Поступило 14.07.2015 г.

Исследован изотопный состав углерода микроалмазов, обнаруженных в продуктах извержения (застывших пористых лавах и пепле) вулк. Толбачик (Камчатка). Изотопный состав микроалмазов (средняя величина $\delta^{13}\text{C} = -25.05\text{‰}$) близок к таковому микроскопических углеродных образований в лавах (от -28.9 до -25.3‰). Общая особенность среды алмазообразования в исследованных случаях: 1) отсутствие признаков высокого давления в среде, 2) существование восстановительной обстановки, 3) минералогические признаки присутствия флюида. Совокупность геохимических данных, характеризующих исследованный тип алмазов, дает основание предположить, что они образовались в соответствии с предложенным Э.М. Галимовым механизмом синтеза алмазов при возникновении кавитации в быстро движущемся флюиде.

DOI: 10.7868/S0869565216190166

В лаве и пепле извержения 2013 г. вулк. Толбачик (Камчатка) были найдены микроалмазы. Кристаллы в большинстве своем кубо-октаэдрическим размером 50–200 мкм [1, 2]. Всего было найдено несколько сотен кристалликов (рис. 1). Образцы этих алмазов передал нам один из их открывателей Г.А. Карпов. Мы изучили изотопный состав углерода алмаза наряду с исследованием образцов углеводородов и разных форм органического углерода, отобранных нами в вулканическом регионе во время нашего пребывания на Камчатке в 2014 г.

Изотопный анализ проводили на масс-спектрометре Delta Plus по нашей стандартной методике. Погрешность определения величины $\delta^{13}\text{C}$ (‰), отнесенной к стандарту PDB, $\pm 0.08\text{‰}$.

Измеренная величина изотопного состава алмаза в 4 кристаллах оказалась в диапазоне от -25.55 до -24.56 при среднем значении $\delta^{13}\text{C} = -25.05\text{‰}$. Авторы [2] сообщили, что в исследованных ими 17 кристаллах изотопный состав углерода не выходил за пределы от -27 до -23‰ . Таким образом, изученные алмазы Камчатки достоверно обогащены легким изотопом углерода относительно кимберлитовых алмазов перидотитового

парагенезиса, но попадают в диапазон вариаций величин $\delta^{13}\text{C}$, характерный для алмазов эцлогитового парагенезиса (рис. 2), [3].

Ранее о находке алмазов в породах океанической мантии сообщали в [4]. Нанометровые алмазы были установлены в расплавных включениях в ксенолите гранат-пироксенитового состава (гранатовом вебстерите) из гавайских эффузивов. Впервые возможность присутствия алмазов в базальтах, в том числе в базальтах Камчатки, была показана в работах Ф.В. Каминского, например, [5].

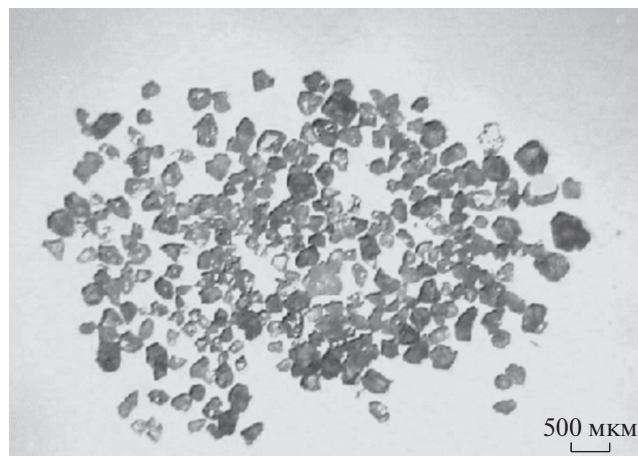


Рис. 1. Общий вид кристалликов микроалмаза, выделенных из продуктов Толбачикского извержения.

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук, Москва
*E-mail: galimov@geokhi.ru

²Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного научного центра Российской Академии наук, Петропавловск-Камчатский

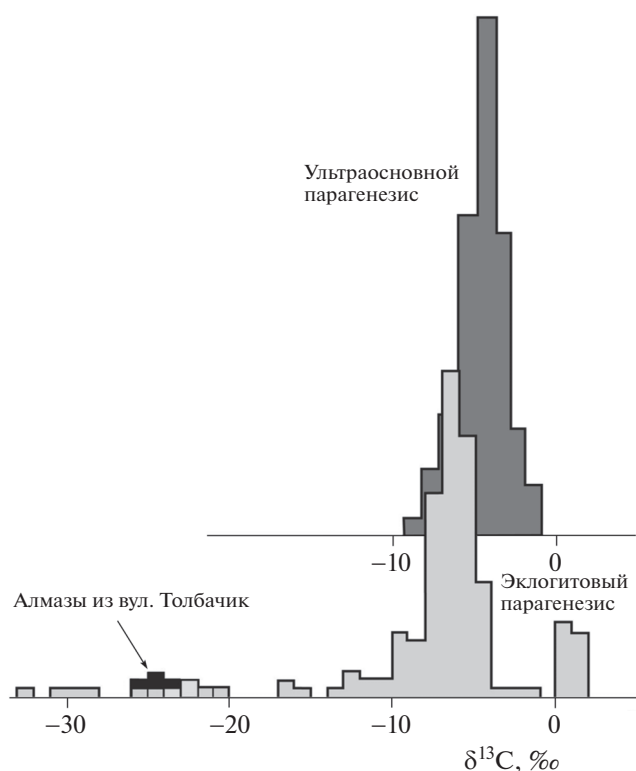


Рис. 2. Изотопный состав исследованных толбачикских микрокристаллов на фоне гистограммы распределения изотопных составов алмазов перидотитового и эклогитового парагенезисов.

Помимо алмазов мы изучили изотопный состав углерода fumarольных газов и форм органического углерода в гидротермальном районе Камчатки (кальдера Узон). Изотопный состав метана был найден равным в среднем $\delta^{13}\text{C} = -24.0$, а $\text{CO}_2 = -2.8\text{‰}$. Выделения углеводородов от -29.91 до -31.24‰ . Более подробные данные об этой части исследования приведены в [6]. Обращает на

себя внимание сходство изотопного состава микроалмазов и вулканического метана.

Мы также определили изотопный состав суммарного углерода, содержащегося в лавах извержения вулк. Толбачик в 2012–2013 гг. (табл. 1). Образцы представлены разными по плотности лавами и шлаками, отобранными в различных по удаленности от центра извержения местах, и охватывают период от начальной до конечной фазы извержения.

Один из образцов взят непосредственно из движущегося языка лавы и закален на воздухе. Породы извержения представлены андезитобазальтами [7]. Углерод из образцов лав выделяли путем окисления при 1100°C . Форму присутствия углерода в образцах не определяли. Изотопный состав углерода от -28.9 до -25.3‰ , что близко к изотопному составу микроалмазов.

Природа алмазов, обнаруживаемых в базальтах и вулканических лавах, неизвестна. Исследователи гавайских алмазов подчеркивают, что порода, в которую включены расплавные включения, содержащие наноалмазы, не несет каких-либо признаков высокого давления [4]. Включения [4] состояли из силикатного стекла, в которое были внедрены нанокристаллики, а также флюидные включения. Углеродная составляющая включала помимо алмаза карбонат, графит, аморфный углерод и некоторые неидентифицированные C–H-, H–S-соединения. Присутствовали также микроскопические зерна ZnS, AgS, FeS, FeS₂ и некоторые металлические фазы нанокристаллических агрегатов Fe, Cu, которые указывали на восстановительную обстановку их образования. Близкую характеристику дают исследователи толбачикских микроалмазов минералам-спутникам, обнаруженным в лаве алмазов [2]. Сопутствующая алмазам акцессорная минерализация включает самородные Fe, Cu и даже металлический Al. Минералы-спутники присутствуют в виде примазок

Таблица 1. Содержание и изотопный состав углерода и водорода в лавах Толбачикского извержения 2012–2013 г.

Локализация	Описание	Вес. %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Борт потока Толуд	Верх корки жидкой лавы	0.02	-26.60
Фронт потока Толуд	Раскаленная лава, закалена	0.03	-25.29
Меняйлова трещина	Шлаковая бомба	0.02	-26.60
Меняйлова трещина	Плотный базальт	0.03	-28.93
Район базы Института вулканологии	Базальт крупнопористый	0.02	-26.20
Конус Набоко	Шлак	0.05	-27.86
Фронт потока Толуд	Канатная лава, образец взят горячим	0.02	-26.22
Фронт потока Меняйлова	Плотный базальт	0.02	-25.84
Конус Набоко	Свежая шлаковая бомба	0.03	-27.56
Поток Набоко	Пористая бомба	0.03	-26.41

на поверхности алмазов. Авторы [2, 7] считают, что минералого-петрографические особенности алмазодержащих толбачикских вулканитов свидетельствуют о восстановительной среде минералообразования.

Совокупность геохимических данных, характеризующих вышеописанный тип алмазов, дает нам основание предположить, что они имеют кавитационное происхождение. Гипотеза о возможности образования алмазов в процессе кавитации была выдвинута Э.М. Галимовым в 1973 г. [8]. Публикация в журнале "Nature" вызвала дискуссию, в том числе критические замечания, например, [9]. Однако вопрос о реальности кавитационного синтеза алмаза был решен, когда алмазы были получены в экспериментальной установке при возбуждении кавитации в углеродсодержащей жидкости [10].

Применительно к природному процессу модель кавитационного синтеза выглядит следующим образом. Во многих случаях флюид из глубоких недр поступает через трещины или узкие каналы. Например, при образовании кимберлитовых трубок восходящий по трещине газонасыщенный мантийный флюид, достигая приповерхностных рыхлых осадочных пород, выбрасывает их, образуя воронку, которую заполняет кимберлитовая магма. При полной выработке кимберлитовой трубки геологи обнаруживают на дне ее подводный канал. Поступление магмы и флюида через узкий канал может происходить и при интенсивном извержении вулканов.

Как известно, кавитация возникает в жидкости при резком изменении внутреннего давления: например, на лопастях корабельных гребных винтов, в трубопроводах и насосах. Чем выше относительная скорость жидкости, тем выше вероятность возникновения кавитации.

Подъем магмы по трещине (подводящему каналу) из мантии происходит чрезвычайно стремительно, о чем свидетельствует тот факт, что она выносит на поверхность обломки пород (ксенолиты перидотитов, эклогитов) с глубины в несколько десятков километров [11]. Вычисления показывают, что скорость расплава по меньшей мере 20 [12], по некоторым оценкам — более 100 м/с [13]. В процессе движения такой жидкости на отдельных участках глубинного подводящего канала, который в общем случае имеет неправильную форму и переменное сечение, могут возникать колебания давления, превосходящие десятки килобар [7]. В сужении давление падает (обратно пропорционально квадрату увеличения скорости жидкости в соответствии с законом Бернулли) и происходит выделение газонаполненных пузырьков. В расширении давление вновь возрастет и газ, заполнивший пузырек, испытает сферически сфокусированный гидравли-

ческий удар — произойдет резкое сжатие пузыря. Как известно, в процессе схлопывания кавитационных пузырьков возникают очень высокие давления. Даже в средах, находящихся под обычным атмосферным давлением (например, при схлопывании мелких пузырьков в воде), развиваются пиковые давления около 10 кбар. В условиях литосферы, где внешние давления тысячи атмосфер, давления в кавитационных центрах могут намного превосходить давления, необходимые для синтеза алмаза.

Возвращаясь к результатам исследований микро- и наноалмазов в вулканитах, можно сказать, что предположение о кавитационном механизме их синтеза позволяет дать правдоподобное объяснение ряду трудно интерпретируемых черт геохимии их образования.

Первая особенность — разрешается трудность, связанная с отсутствием признаков высокого давления в парагенетически связанных с этими алмазами минералах. Это подчеркивали авторы [4], исследовавшие гавайские наноалмазы. Кавитационная модель предполагает, что необходимые для синтеза алмазов давления создаются в центрах схлопывания пузырьков. Поэтому во внешней среде давления, хотя и предполагают высокими, однако они могут быть меньше тех, которые отвечают термодинамической устойчивости алмаза.

Вторая особенность связана с признаками присутствия флюида в процессе алмазообразования. Мы показали это в свое время на примере кимберлитовых алмазов Якутии [14]. Анализ состава элементов-примесей в алмазах показал, что алмазы более чем на порядок обогащены легко летучими элементами, которые концентрируются во флюидной фазе. Это водород, азот, соединения углерода, галогены, инертные газы (He, Ne, Ar), а также Ag, Sb, As, почему-то Au. Подобное сродство гавайских наноалмазов к флюиду, участвовавшему в процессе метасоматоза алмазного пироксенита, отмечают авторы [4] и первооткрыватели толбачикских микроалмазов [2].

Третья особенность связана с исследованным нами изотопным составом углерода алмазов. Он характеризуется низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (–25.05‰). Важное наблюдение состоит в том, что в продуктах Толбачикского извержения микроалмазы встречены только во флюидонасыщенных пористых лавах и не найдены в плотных излияниях, т.е. исключительно связаны с эруптивной фазой извержения. Углеводороды, в частности метан, наиболее подходящий субстрат для кавитационного синтеза алмазов. В эксперименте кавитационные алмазы были получены при возбуждении гидродинамической кавитации в бензоле [10]. Центрами кавитации могли быть также микроскопические углеродные частицы (аморфный углерод, графит), которые при коллапсе кавитационных пу-

зырьков также могут переходить в алмазную фазу. Эти частицы достаточно распространены в лаве Толбачикского извержения [2] и несущем гавайские наноалмазы метасоматизирующем расплаве [4]. Наши данные показывают (табл. 1), что присутствующий в лаве углерод в рассеянной форме и низкой концентрации имеет сходный с алмазами изотопный состав.

Присутствие восстановленных форм углерода во флюиде требует существования общей восстановительной обстановки в среде. Ссылки на признаки восстановительной обстановки (присутствие самородных элементов Fe, Cu и др.) являются общими при описании геохимической обстановки среды образования обсуждаемых форм алмаза [1, 2, 4].

Таким образом, мы связываем генезис микроалмазов из лавы и пепла извержения вулк. Толбачик с возникновением условий для развития кавитации в стремительно движущихся потоках расплавов и флюидов, сопровождающих извержение.

Этот механизм, по нашему мнению, имеет более общее значение и может проявлять себя и в кимберлитовом магматизме. В этой связи следует отметить, что в процессе алмазообразования критически важен момент образования зародыша. Образование зародыша требует соблюдения условий термодинамической стабильности алмаза. Если же имеется зародыш, то алмаз легко наращивается при имеющемся центре кристаллизации даже в метастабильных условиях. Например, имеется опыт наращивания алмаза из газа при давлениях ниже атмосферного [15]. В кимберлитовом алмазообразовании кавитационный механизм, вероятно, играет роль на стадии образования зародышей (центров кристаллизации алмаза). В целом же процесс, идущий в подконтинентальной мантии и литосфере, многостадийный и длительный. В результате могут формироваться крупные кристаллы. Причем исследование распределения изотопов внутри кристаллов алмазов показывает, что в процессе роста алмаза источник его углерода может изменяться [3]. В случае же океанической литосферы мы имеем дело с относительно кратковременными одноактными процессами, результатом которых является формирование примитивных нано- и микроалмазов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-17-00792.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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 Толбачикского извержения на Камчатке // ДАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 204–206.
2. Силаев В.И., Карпов Г.А., Ракин В.И., Аникин Л.П., Васильев Е.А., Филиппов В.Н., Петровский В.А. Алмазы в продуктах трещинного Толбачикского извержения 2012–2013 гг. Камчатка // Вестн. Перм. ун-та. Геол. 2015. В. 26. С. 7–22.
3. Galimov E.M. Isotope Fractionation Related to Kimberlite Magmatism and Diamond Formation // *Geochem. et cosmochim. acta*. 1991. V. 55. № 6. P. 1697–1708.
4. Wirth R., Rocholl A. Nanocrystalline Diamond from the Earth's Mantle Underneath Hawaii // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 211. P. 357–369.
5. Каминский Ф.В. Алмазоносность некимберлитовых магматических пород. М.: Недра, 1984. 174 с.
6. Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.И., Коноплева И.В., Власова Л.Н. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке // *Геохимия*. 2015. № 12. С. 1059–1068.
7. Карпов Г.А., Аникин Л.П., Флеров Г.Б., Чубаров В.М., Душин-Барковский Р.Л. Минералого-петрографические особенности алмазосодержащих продуктов трещинного Толбачикского извержения 2012–2013 гг. Материалы конф. Вулканизм и связанные с ним процессы. Петропавловск-Камчатский: ИВ и С ДВО РАН, 2014. С. 1–6.
8. Galimov E.M. On Possibility of Natural Diamond Synthesis under Conditions of Cavitation, Occurring in a Fast-Moving Magmatic Melt // *Nature*. 1973. V. 243. P. 389–391.
9. Frank F.C., Lang A.R. Cavitation as a Mechanism for the Synthesis of Natural Diamonds // *Nature*. 1973. V. 246. P. 143–144.
10. Галимов Э.М., Кудин А.М., Сырбогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страздовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Быков М.В., Баринов Л.Ю. // ДАН. 2004. Т. 395. № 2. С. 187–191.
11. Dawson J.B. Kimberlites and Their Xenoliths. В.; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1980. 250 p.
12. Perchuk I., Ryabchikov I.D., Kushiro I. In: Proc. I Intern. Simp. Hydrothermal Reactions / Ed. Somiya Sli., Ftikyu-Kai. Tokyo, 1983. P. 258.
13. Уханов А.В., Малышева Т.В. Прогревание ультраосновных ксенолитов в кимберлитовой магме (по данным мессбауэровских спектров ⁵⁷Fe в ортопироксенах // *Геохимия*. 1973. № 10. С. 1467.
14. Galimov E.M. Some Evidence for the Feasibility of Cavitation Diamond Synthesis in the Nature // *Geochemistry*. 1985. V. 4. P. 456–471.
15. Федосеев Д.В., Галимов Э.М., Варнин В.П., Прохоров В.С., Дерягин Б.В. О фракционировании изотопов углерода при синтезе алмаза из газа // *Письма в ЖЭТФ*. 1971. Т. 14. В. 2. С. 80–82.