

МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 552.321.6 + 551.214

**Об истории открытия и природе алмазов
в вулканических породах Камчатки****Е. И. Гордеев^а, В. И. Силаев^б, Г. А. Карпов^а, Л. П. Аникин^а, Е. А. Васильев^в,
А. Е. Сухарев^б**^аИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9. E-mail: gordeev@kscnet.ru

^бИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН

167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^вСанкт-Петербургский горный университет

199106, Санкт-Петербург, ВО, 21-я линия, 2. E-mail: simphy12@mail.ru

(Статья поступила в редакцию 1 октября 2019 г.)

Кратко описана история открытия алмазов в продуктах извержений вулканов Камчатки и обобщены результаты комплексных исследований толбачинских алмазов – кристалломорфологии, гранной скульптуры, ксеноминеральных примазок и пленок на поверхности, наномикровключений, элементов-примесей, спектроскопических свойств, изотопного состава углерода и азота. Сделан вывод о природном происхождении толбачинских алмазов, образовавшихся непосредственно в среде вулканического пеплогазового облака путем кристаллизации из газов, стимулированной атмосферными электрическими разрядами.

Ключевые слова: *Камчатка, вулканизм, алмазы, explosивно-атмоэлектрогенное минералообразование.*

DOI: 10.17072/psu.geol.18.4.307

Введение

Почти одновременно в разных изданиях была опубликована серия статей, в которых утверждается, что алмазы, установленные в продуктах извержения современных вулканов, в том числе вулкана Толбачик на Камчатке, а также в породах и хромитовых рудах офиолитовых комплексов, являются артефактами (Litasov et al., 2019^{а,б,в}; Похиленко и др., 2019). По мнению авторов этих статей, упомянутые алмазы имеют синтетическое происхождение и были случайно внесены в геологические образцы вследствие использования алмазосодержащих абразивных и режущих инструментов или сознательного подбрасывания¹. Эту версию тотчас же и как

всегда беспелляционно подхватили «лучшие друзья» ученых – журналисты. Последнее особенно настораживает, поскольку такое продолжение открытой нашими оппонентами как бы научной дискуссии легко может перейти в нечто уже пройденное, например, в аналогию «красноярского дела о геологах-сокрывателях» (с обратным, разумеется, знаком) или в аналогию дела о «врачах-вредителях». Как известно, те истории тоже не обошлись без участия журналистов².

В действительности алмазы, о которых идет речь, являются вполне природными уже по месту и условиям нахождения, хотя неко-

находки алмазов на Урале в 1829 г. – фальсификация, устроенная «доброжелательными немцами» (имелись в виду великий натуралист А. Гумбольд и его помощник, фрайбергский минералог Шмидт). Этой идеи, кстати, придерживался и российский академик-минералог Н.И. Кокшаров, который до конца своей жизни так и не поверил в естественное происхождение уральских алмазов.

²Теперь вот на этой неблагородной ниве пытается заработать некая Наталья Решетникова – старший корреспондент филиала ФГБУ «Редакция "Российской газеты"» в г. Новосибирске.

¹Очень похоже на сюжет в романе Артура Конан Дойла «Торговый дом Гердлстон», в котором некий злодей Эзру ради нечестных барышей «подсаливал» алмазами пустые россыпи в Южной Африке. Есть авторитетное мнение, что идею о подбрасывании алмазов в россыпи Конан Дойл почерпнул из российской прессы. В 1872 г. в журнале «Дао» была опубликована статья некоего Б. Онгарского о том, что

торым они все еще кажутся «загадочными». Скорее всего, потому что условиям образования кимберлитовых и лампроитовых алмазов традиционно приписывают ультравысокие РТ-значения (Добрецов и др., 2001), а для генезиса некимберлитовых алмазов (Каминский, 1984; Kaminsky, 2007), включая алмазы в офиолитах и островодужных вулканитах, столь экстремальные предпосылки не требуются. Вот теперь у коллег-скептиков, наконец, появилось замечательное объяснение этого таинственного парадокса: природных некимберлитовых алмазов вовсе не бывает, а все сообщения о них – либо заблуждение, либо мошенничество³.

История открытия алмазов на Камчатке

Алмазы на Камчатке обнаруживаются почти непрерывно уже в течение 50 лет⁴. Основные вехи этой замечательной одиссеи можно расставить в приведенной ниже последовательности (Байков и др., 1993; Дунин-Барковский и др., 2013).

Первые восемь алмазов размером 400–800 мкм нашел в пробе лавы базальтового конуса на давно затухшем вулкане Ича (Срединный хребет) Ф. Ш. Кутыев в 1971 г. Однако эту находку сразу же признал артефактом академик В. С. Соболев. К счастью, другой академик Н. А. Шило первооткрывателя поддержал вплоть до помощи в опубликовании соответствующей статьи (Кутыев, Кутыева, 1975). Именно поэтому столь драгоценный факт сохранился в истории российской геологии. Уже в 1975 г. геологи Камчатского территориального геологического управления М. Г. Патока и В. С. Шеймович подтвердили находку Ф. Ш. Кутыева.

В 1977 г. геолог того же управления Б. К. Долматов в пробе с палеоценового дунит-

клинопироксенитового массива Филиппа обнаружил обломки двух почти бесцветных алмазов размером (250–375) × (150–200) мкм с желто-зелёной люминесценцией, в ассоциации с графитом, хромшпинелидами, муассанитом и корундом (Шило и др., 1978; Shilo et al., 1978; Seliverstov, Kaminsky, 1994; Селиверстов, 2009).

В 1978–1979 гг. В. С. Шеймович и М. Г. Патока нашли несколько алмазов размером в сотни микрон в шлихах с водотоков, стекающих с вулкана Алмазный, и один алмаз на руч. Озерном в пределах Валагинского хребта (Каминский и др., 1979). В это же время В. А. Полетаев и Е. Г. Сидоров выявили единичные алмазы в золотоносной россыпи на руч. Сумном, связанной с гипербазитами. В следующем году А. И. Байков, Ф. Ш. Кутыев и Л. П. Аникин извлекли три алмаза размером до 2 мм из 500 кг пробы оливиновых базальтов – так называемых авачитов (Кутыев и др., 1980), отобранной в троговой долине между Авачинским и Козельским вулканами (Байков и др., 1995). В 1989 г. В. А. Селиверстов опять нашел алмазы в шлихах, намывных вблизи ультрабазитового массива на Валагинском хребте, а в 1993 г. из обломков авачитов в ледниковых отложениях между вулканами Авача и Козельский были выделены уже 26 алмазов серого и светло-серого цвета размером до 3 мм в ассоциации с муассанитом (Горшков и др., 1995).

К 1995 г. факты многочисленных находок алмазов на Камчатке были впервые обобщены в оригинальной форме заявок на первооткрывательство: 1) микрополикристаллических алмазов типа бразильских карбонадо в авачитах – А. И. Байков, Л. П. Аникин, Ю. М. Стефанов, Р. Л. Дунин-Барковский, Ф. Ш. Кутыев; 2) карбонадо в Ольховской золото-платиновой россыпи – А. И. Байков, Л. П. Аникин, Ю. М. Стефанов, Р. Л. Дунин-Барковский, Ф. Ш. Кутыев; 3) карбонадо с демантоидами в россыпях рек Илистая, Горелая, Длинная, руч. Смятый – А. И. Байков, Л. П. Аникин, Ю. М. Стефанов, Р. Л. Дунин-Барковский, Е. Г. Сидоров, В. Л. Семенов, В. С. Резниченко, А. П. Милаев.

В 1996 г. А. И. Байков, Л. П. Аникин и Ю. М. Стефанов подготовили сводный отчет по теме «Алмазоносность базит-ультрабази-

³Вообще, подобные споры никогда не бывают научными: «...дискуссия между сторонниками и противниками нового лишь по форме напоминает научный спор. В действительности это атавистическое столкновение пришельца и защитников своей территории» (проф. Б. М. Болотовский, ФИАН).

⁴Поиски алмазов на Камчатке начались в 1947 г. под руководством начальника партии Николая Сергеевича Чугунова. Однако уже в первом полевом сезоне он утонул при сплаве по р. Белой. Н. С. Чугунова сменил П. Г. Туганов, который «завершил» свою программу поисков уже в 1948 г.

товых комплексов Корякско-Камчатского региона». Именно в этом отчете и был дан прогноз перспектив такого рода поисков и исследований, который впоследствии только подтверждался: «... новая алмазоносность имеет первостепенное научное и практическое значение для островодужных систем Восточной Азии, в первую очередь – Индонезии, а в перспективе – для Корякско-Камчатского региона...».

Главное событие в истории открытий камчатских алмазов произошло в декабре 2012 г. Об этом стало известно из письма Л. П. Аникина от 20 декабря 2013 г.: *«Извержение Толбачика началось 27 ноября 2012 г., а группа вулканологов выехала туда уже второй раз 6 декабря и вернулась 9 декабря. Был проведен отбор проб по потоку, который продвинулся на 10 км от места излияния лавы. Ребята искали объезд, т. к. поток перекрывал дорогу. Один образец для меня привез институтский фотограф Александр Васильевич Сокоренко, который часто летает с геологами, геофизиками, геодезистами и всегда мне привозит пробы. Вторым образцом передал заместитель директора Александр Алексеевич Овсянников. 11 декабря я развернул первый образец, оказавшийся черной пористой лавой, на треть покрытой бурой коркой. Я сразу же обратил внимание на то, что на бумагу крафт, в которую был завернут образец, высыпалось много материала белого и кремового цвета. Взял на бумажку немного высыпающегося вещества, мельком глянул в микроскоп. Увидел среди белой и кремовой сыпучки частицы алюминия и медь в виде стружки. В этот момент меня вызвали по производственным делам, и больше поработать не удалось. Утром на следующий день я решил внимательнее разобраться, что это за алюминий и медь, и откуда все это взялось. Если алюминий и медь можно было еще объяснить, то вдруг объявившиеся алмазы как объяснить? В кабинете я сижу один, подбросить никто не мог. Из небольшой кучки рыхлого вещества вытащил пять кристаллов алмаза, около десятка частиц алюминия и немного меди. Затем стал трясти, стучать образцом, выстукивать деревянной палкой из каверн. Весь материал, включая алмазы, – сыпучий, т. е. не находящийся в сростании с минералами лавы. Когда все закончилось, я раздробил образцы и выделил в бромформе еще пару алмазов. Но был в таком состоянии, что не сообразил предварительно сфотографировать образцы. В феврале–марте 2013 г. я ездил на извержение уже сам, отобрал много образцов. В них алмазов не обнаружили. Ясно одно – не все образцы алмазоносные. И алмазы, и алюминий – все находилось сверху ранней генерации лав. Кстати, молочно-белые шарики почти идеальной формы оказались корундом⁵,*

⁵ Не совсем так, шарики – это диагностированный И. В. Пековым, Л. П. Аникиным и др. позже как

другая часть белых частиц – обломков неправильной формы – тоже оказалась корундом. Кремовые частицы под зондом определились как вулканическое стекло».

В итоге Л. П. Аникин из нескольких небольших образцов (1–2 кг) шлакообразных андезибазальтовых лав своим методом «тук-тук» вытряс сотни алмазных кристаллов изредка бесцветных, но чаще желтого, желтовато-коричневого, желтовато-зеленого цвета⁶. Судя по массе образцов, выявленная концентрация алмазов была ураганно-высокой, но при этом локальной. В феврале 2013 г. Г. А. Карпов обнаружил 3 зерна алмаза желтовато-зеленого цвета в пробе свежесвыпавшего горячего пепла, отобранного им непосредственно во время мощных выбросов пироклаستيкулы из прорыва Набоко.

Вот так и произошло открытие алмазов в продуктах Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН (ТТИ-50) (Аникин и др., 2013; Гордеев и др., 2014; Карпов и др., 2014). В 2014 г. Л. П. Аникин своим фирменным методом «тук-тук» вытряс три подобных алмаза в ассоциации с муассанитом и самородными Al, Fe, Cu из образца пористой базальтовой лавы Большого Толбачинского Трещинного извержения 1975–1976 гг. (БТТИ), а возможно, и более раннего⁷. Из последнего факта следует, что алмазоносность продуктов современного вулканизма не лимитируется ни временем извержения, ни составом вулканических продуктов. Для ТТИ-50 эти продукты – андезибазальты, а для БТТИ и более древних – базальты. В результате всех этих находок на Толбачике было выявлено, по крайней мере, четыре рассредоточенных по месту проявления вулканизма алмазоносных участка (рис. 1). А через два года алмазы в тесном сростании с самородным алюминием

новый минерал дельталюмит, тетрагональная модификация $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$

⁶ 25.01.2013 авторы находки подали в научно-технический совет Управления «Камчатнедра» заявку на первооткрывательство алмазов на Толбачике и получили 6.02.2013 положительное заключение.

⁷ В 2014 г. Л. П. Аникин спустился со второго конуса БТТИ, простучал часть его потока и видимые остатки потоков прошлых извержений. В отобранных пробах выделил кристаллы насыщенного зеленого цвета. Впоследствии И. В. Пеков сделал анализ и подтвердил, что это именно алмазы.

были обнаружены и в пеплах вулкана Ключевского (Силаев, Вергасова, Васильев и др., 2016). Несколько позже Л. П. Аникин обнаружил алмазы в материале извержений вулканов Корякский и Алаид (Аникин и др., 2018).

Таким образом, алмазы уже выявлены в продуктах извержений, по меньшей мере, шести камчатских (Ича, Авача, Алмазный, Толбачинский, Ключевской, Корякский) и одного курильского вулканов. Весьма важно подчеркнуть, что алмазоносность продуктов современного вулканизма на Камчатке является лишь частью природного феномена. В упомянутых продуктах установлен многофазный углеродный парагенезис, в состав которого наряду с алмазами входят графит, битумообразное вещество, впервые обнаруженный в природе диуглеродный аллотроп, абиогенные конденсированные органиды (Карпов и др., 2017а; Силаев и др., 2018; Силаев и др., 2019а) и карбиды кремния, железа и вольфрама.

Еще удивительнее, что в 2015 г. очень похожие на толбачинские по размеру, габитусу и окраске алмазы были найдены на Озерновском золоторудном месторождении в северной части Камчатки. Этот объект, открытый еще в 1971–1973 гг., рассматривается в настоящее время как крупная вулканогидротермальная палеосистема, возникающая на базе вулканической постройки, сложенной пикробазальтами, андезибазальтами и андезитами, инъецированными более поздними туфобрекчиями и туффизитами. На весь этот комплекс были наложены оруденелые аргиллизиты монтмориллонитового, диккитового, пирофиллитового состава с золотом, самородными теллурием и висмутом, Zn-Fe-Sb блеклыми рудами, Cu-Ag сульфосолями, алмазами в тесном парагенезисе с карбидами вольфрама. Прогнозные ресурсы алмазов на этом месторождении оцениваются до 10 млн карат (Дёмин, 2015; Дёмин, 2018).

Следует, наконец, подчеркнуть, что феномен алмазоносности продуктов современного вулканизма уже далеко вышел за пределы собственно камчатской вулканостроводужной системы.

В 2003 г. алмазы нано- и микрометровой размерности были выявлены в океанических

базальтах на Гавайях (Wirth, Rocholl, 2003), а примерно за полгода до ТТИ-50 они были

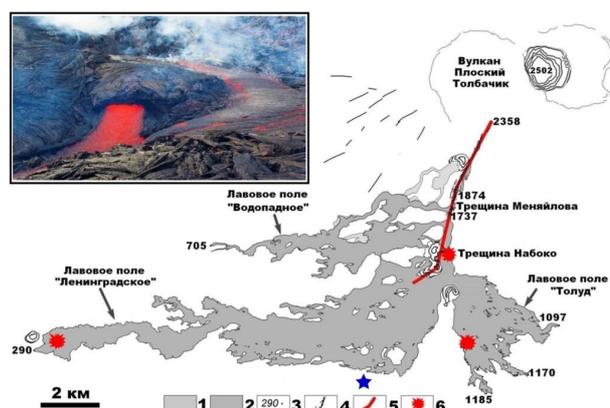


Рис. 1. Карта продуктов ТТИ-50 (показаны серым цветом): 1 – лавовое поле начального периода извержения; 2 – лавовые поля более позднего периода извержения; 3 – абсолютные отметки высот; 4 – старые трещины; 5 – трещины, через которые происходило извержение; 6 – алмазоносные участки лавовых потоков ТТИ-50. Синей звездочкой отмечено место находки алмазов в продуктах более ранних извержений, отстоящее к югу от ТТИ-50 на 10–12 км

установлены в андезитовых пеплах исландского вулкана Эйяфьядлайёкюдль (Батурин и др., 2012, 2013, 2014) (рис. 2). Все это в совокупности с многочисленными находками алмазов в офиолитах на Тибете (Howell et al., 2015; Griffin et al., 2016; Griffin et al., 2019), на Полярном Урале (Yang et al., 2007), в Армении (Геворкян и др., 1976), в Турции, в Богемских Альпах⁸, в Китае, в Мьянме и в Индии уже составляет вполне достаточную базу доказательств факта существования в природе генетических типов алмазов, связанных с разнообразным некимберлитовым магматизмом. Очевидно, что именно убедительность соответствующих аргументов и послужила причиной для включения В. К. Гараниным «алмазов в продуктах извержения Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг., Камчатка, Россия» в список реально существующих генетических типов природных алмазов (Гаранин, 2017).

⁸ Между прочим, первые находки некимберлитовых алмазов в Богемии были сделаны еще в XIX в.: кристаллы желтого цвета, кубического габитуса, массой 0.25–0.3 кар (О новом месторождении алмазов в Европе // Горный журнал. 1870. № 3. С. 485–486).

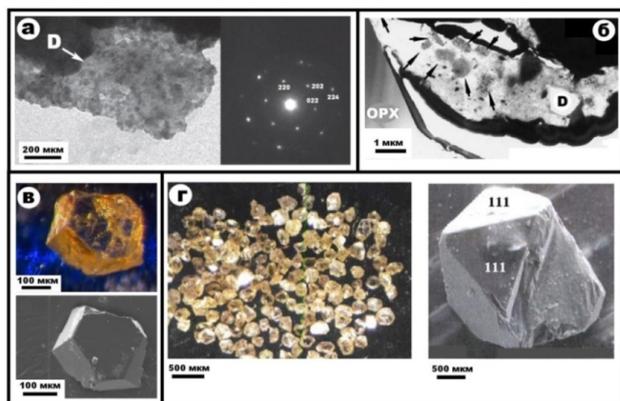


Рис. 2. Примеры природных некимберлитовых алмазов: а – из современных пеплов вулкана Эйяфьяллайёкюдль, Исландия; б – из гавайских океанических базальтоидов – стрелками показаны облакоподобные сгущения наноалмазов, D – индивид микрометровой размерности; в – алмазы из офиолитов массива Луобуза, Тибет; г – алмазы из офиолитовых хромититов массива Рай-Из, Полярный Урал, Россия

Свойства и происхождение толбачинских алмазов

Доказательствами якобы искусственной природы алмазов Камчатки считали следующее (Литасов и др., 2019): 1) кубооктаэдрический габитус; 2) желтоватая окраска; 3) принадлежность к алмазам физического типа Ib (азотсодержащими парамагнитными с исключительно точечными дефектами); 4) наличие металлических включений Mn-Ni состава; 5) изотопно-лёгкий состав алмазного углерода.

Габитус. Толбачинские алмазы в большинстве своем представлены изометричными плоскогранными кристаллами действительно кубооктаэдрического габитуса (рис. 3) размером до 800 мкм (примерно 0.01 карата). Их кристалломорфология анализировалась В. И. Ракиным с использованием высокоразрешающего (локальность 34 мкм, угол 1°) отражательного параболического гониометра с лазерным источником света (Силаев и др., 2015). В результате на толбачинских алмазах были идентифицированы не только равноценно развитые грани габитусобразующих форм – октаэдра $\{111\}$ и куба $\{100\}$, но и грани аксессуарных форм – ромбододекаэдра $\{110\}$, тетрагонтриоктаэдра $\{131\}$ и тригонтриоктаэдра $\{332\}$. Последняя форма на синтетических алмазах пока не отмечалась. Установлена также довольно частая встречаемость среди толбачинских алмазов шпинелевых двойников, в которых на ребре между гранями (100) и (111) выявляются узкие грани $(31\bar{1})$ и (311) тетрагонтриоктаэдра.

Вся эта картина вполне соответствует надёжным кристалломорфологическим данным, полученным по природным кубооктаэдрическим алмазам, встречающимся в россыпях на Украине (Квасница, 1998; Квасница и др., 1998; Квасница и др., 2012), в кимберлитовой трубке им. В. П. Гриба в Архангельской области (Сергеева, 2000), в Кумдыкольском месторождении (Ситникова, Шацкий, 2009), в кимберлитах на Сибирской платформе (Зинчук, Коптиль, 2003).

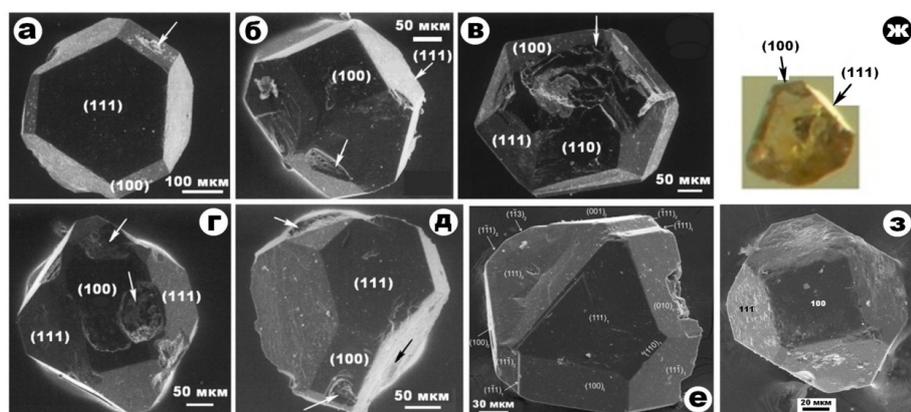


Рис. 3. Кристалломорфология толбачинских алмазов: а–ж – из продуктов ТТИ-50, з – из продуктов БТТИ или более ранних извержений. Фото- (ж) и СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов (а–е, з)

Методом катодолюминесценции в исследованных толбачинских алмазах была выявлена анатомическая неоднородность, обусловленная присутствием в центре кристаллов октаэдрических зародышей, на которых впоследствии появились кубические грани. Судя по вскрывшейся картине, именно более медленное нарастание последних по сравнению с октаэдрическими гранями и привело в итоге к кубооктаэдрическому габитусу кристаллов. Такая история свидетельствует, во-первых, о вполне естественном зарождении алмазов в условиях относительно небольших пересыщений углеродом, а во-вторых, о быстром возрастании степени пересыщения уже в ходе кристаллизации, что вполне характерно для образования некоторых природных алмазов (Скузоватов и др., 2015). Теоретическое же объяснение этого факта состоит в смене по мере увеличения скорости кристаллизации механизма роста кристаллов с тангенциального на нормальный, что и приводит к последовательному изменению габитус-образующих форм: $\{111\} \rightarrow \{111\} + \{100\} \rightarrow \{100\}$ (Бескрованов, 1992).

На кубических гранях толбачинских алмазов наблюдаются неглубокие впадины диффузионного голодания, ямки травления в точках выхода дислокаций – тригональные на гранях (111) и тетрагональные на гранях (100), а также пирамидальные ямки размером 1–5 мкм с индукционными поверхностями совместного роста алмаза и ксеноминеральных включений. Последнее, как известно, весьма свойственно именно природным алмазам (Футергендлер, 1964; Футергендлер, Франк-Каменецкий, 1964). Обращает также на себя внимание тот факт, что степень проявления фигур травления на поверхности толбачинских алмазов значительно уступает таковой на гранях природных алмазов, претерпевших окислительное растворение в силикатных расплавах (Хохряков и др., 2001; Хохряков, Пальянов, 2002). Возможно, это свидетельствует о кристаллизации толбачинских алмазов в газовой среде.

Кроме каверн и фигур растворения на поверхности исследуемых алмазов зарегистрированы примазки и пленки, сложенные Mg-Fe и Ca-Mg силикатами, алюмосиликатами, сульфатами, сходными по составу и строению с ксеноминеральными пленками на по-

верхности природных алмазов, например, в россыпи Эбелях северо-восточной Якутии (Олейников, Барашков, 2005). Особое значение имеют находки на поверхности толбачинских алмазов частиц самородного алюминия и металлических сплавов состава Ni_4Cu_3 , $Cu_{0.68-0.91}Sn_{0.07-0.17}Fe_{0-0.22}$, $Cu_{4-10}(Sn_{0.6-1}Fe_{0.1-0.15})_{1-2}$, Mn_3Ni-Mn_5Ni . Никель-марганцевые сплавы выявлены и внутри толбачинских алмазов в виде нановключений состава $MnNi-Mn_2Ni$ (Galimov et al., 2019), а также обнаружены в свободном состоянии в пеплах ГТИ-50 (рис. 4).

К приведенному выше можно добавить, что для толбачинских алмазов вообще характерны сростания с минералами именно эксплозивного происхождения (Карпов и др., 2017₆; Аникин и др., 2018_{а,б}), которые фактически можно считать минералами-спутниками алмазов в вулканитах. Среди таких минералов недавно выявлен нитрид титана – осборнит (Силаев и др., 2019₆), долгое время считавшийся исключительно вземным минералом. Очень симптоматично и то, что осборнит оказался вовсе не первым нитридом, выявленным в связи с некимберлитовыми алмазами. На несколько лет раньше другой нитрид – кингсонгит с BN, природный аналог синтетического эльбора – был обнаружен в ассоциации с алмазом в офиолитовых дунит-гарцбургитах на Тибете (Dobrzhinetskaya et al., 2013; Dobrzhinetskaya et al., 2014).

Кристалломорфологическое исследование синтетических алмазов, полученных на заводе ОАО «Орбита-Алмазинструмент» (г. Сыктывкар) в системе металл-С (Петровский, 2001), показало следующее (рис. 5). Кубооктаэдрический габитус синтетических алмазов определяется гранями форм $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$, в качестве аксессуарных выступает серия S-граней тетрагонтриоктаэдра – (112), (113), (334).

Характерно отсутствие граней тригонтриоктаэдра, выявленных на толбачинских алмазах. Поверхности синтетических алмазов выглядят менее шероховатыми, но на них чаще встречаются ямки травления. Каверны диффузионного голодания – более крупные, грубые и весьма произвольные по форме. Показательным фактом служит лишь спорадическая встречаемость на поверхности

Ni–C при температуре около 3000°C и давлении 65–70 кбар, легендарной К. Лонсдейл были обнаружены микрофазовые примеси никеля (Lonsdale, Milledge, 1959). Позже перешли к металлическим сплавам с эвтектическими пропорциями, например $Mn_{60}Ni_{40}$, которые лучше обеспечивали воспроизводимость результатов спонтанной кристаллизации алмаза (Банних и др., 1986). В настоящее время используют и более сложные системы, в состав которых входят Fe, Mn, Ni, Co и даже Ti + Al – это так называемые гетеры для вывода азота из реакционной зоны алмазообразования (Жимулев, 2008). Все используемые элементы оставляют, конечно, следы в синтетических алмазах (Чепуров и др., 2007), однако в связи с этим нашим оппонентам следует напомнить следующее.

Примеси металлов группы железа и в собственно природных алмазах уже давно не считаются редкостью. Так, в якутских алмазах установлены содержания Fe и Ni соответственно 6.5–11.2 и 1–2.5 г/т (Горшков и др., 1995; Горшков и др., 1998; Афанасьев, Агашев, 2006; Титков и др., 2006). На поверхности и внутри алмазов из речных россыпей в Дальневосточном Приморье регистрировались примазки и микровключения Mn–Ni сплавов (Щека и др., 2006), а на алмазах из кимберлитовых трубок и уральских туффзитов часто выявляются пленки Ni, Fe–Ni, Fe–Mn, Fe–Ni–Mn состава (Макеев, Криулина, 2012). В бразильских карбонадо сплавы состава $Fe_{0.38-0.87}Ni_{0.13-0.62}$ встречаются практически регулярно (Силаев и др., 2005). Но при всем этом общей особенностью таких примесей по сравнению с природными алмазами и является широкий диапазон варьирования пропорций между металлами, далеко выходящий за пределы соответствующих эвтектик, используемых в

настоящее время для получения искусственных алмазов. В опубликованной литературе (Howel et al., 2015) природные и синтетические алмазы по этому признаку уже сопоставлялись, и факт их существенного несоответствия по соотношениям примесных металлов подтвердился (рис. 6).

В толбачинских алмазах содержание микроэлементов определялось методом ЛА ИСП-МС в Институте геологии и минералогии СО РАН, аналитик – к. х. н. С. В. Палесский (Силаев и др., 2015). В результате было выявлено около 50 микроэлементов, включая щелочные и щелочно-земельные (Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl), гидролизаты (Al, Sc, Zr, Hf, Ti, V, Cr), группу железа (Fe, Mn, Ni, Co), редкие, цветные и благородные (Ta, Nb, W, Mo, Sn, Re, Cu, Zn, Cd, Pb, Ag), редкоземельные (Y и все лантаноиды), радиоактивные (U, Th), полу- и неметаллы (Bi, Sb). По ассортименту микроэлементов, порядку величин концентраций и пропорциям между лантаноидами толбачинские алмазы очень похожи именно на природные алмазы, в частности на алмазы из кимберлитовых трубок Юбилейная, Комсомольская, Интернациональная (Богущ и др., 2005). Общая концентрация элементов-примесей в толбачинских алмазах составила 1589 ± 1446 г/т, в том числе сумма металлов группы железа определилась как 1267 ± 961 г/т или около 80 % общей концентрации микроэлементов. Что касается пропорций между элементами группы железа, то они в среднем могут быть определены следующим образом: $Mn/Fe = 22.7$; $Mn/Ni = 13.1$; $Fe/Ni = 0.6$; $Ni/Co = 2697$.

Из приведенных данных следует, что пропорции между предполагаемыми металлами-катализаторами в толбачинских алмазах очень далеки от эвтектических, характерных для условий синтеза.

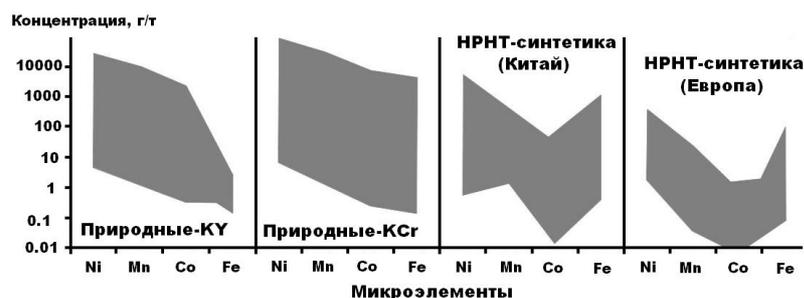


Рис. 6. Сопоставление алмазов из тибетских офиолитов и синтетических аналогов по содержанию примесей металлов группы железа

Например, состав эвтектики Mn-Ni сплава в экспериментах соответствует отношению Mn/Ni около 1.5, что почти на порядок уступает среднему соотношению примесей этих металлов в исследованных нами алмазах. Данные о составе ассоциированных с толбачинскими алмазами частиц Mn-Ni сплавов также показывают, что и в них значения Mn/Ni далеки от таковых в соответствующей эвтектике.

В дополнение к нашим данным К. Д. Литасов с соавторами получили результаты ЛА ИСП-МС в лабораториях университетов Токио, Матсуяма (Matsuyama) и Шизуока (Shizuoka) в Японии. Но эти данные только подтвердили уже известный нам факт присутствия в толбачинских алмазах примесей Mn, Ni, Fe, Co в отличных от условий синтезов пропорциях и, следовательно, никак не прибавили аргументов в пользу суждений о якобы искусственном происхождении толбачинских алмазов.

К уже изложенному можно добавить, что присутствующая в толбачинских алмазах примесь Ni не только не противоречит, но, скорее всего, подтверждает их природное происхождение. В связи с этим можно, в частности, напомнить о примеси никеля в алмазосопровождающих пироповых гранатах, которая уже давно используется в качестве геотермометра (Griffin et al., 1989; Ryan, Griffin, 1996).

По данным сотрудников ГЕОХИ РАН, толбачинские алмазы характеризуются не только примесью металлов, но и повышенной концентрацией некоторых летучих компонентов, в первую очередь азота, водорода, кислорода и галогенов (F, Cl). Их присутствие хорошо коррелируется с составом вулканических газов, выделявшихся в ходе ТТИ-50 (Cl = 23.38–25.75 г/т; F = 587–3592 г/т) (Charlygin et al., 2016), но противоречит условиям промышленного синтеза алмазов. Более того, распределение летучих элементов в исследованных нами алмазах практически совпало с их распределением в вулканических газах Толбачика. Соответствующий коэффициент парной корреляции достигает 0.93, что свидетельствует не о статистическом, а о вполне аналитическом характере связи между алмазами и вулканическими газами. Этот факт также указывает на непо-

средственную генетическую связь толбачинских алмазов именно с эксплозивной фазией вулканизма.

Собственные данные наших оппонентов тоже демонстрируют присутствие летучих компонентов в толбачинских алмазах. В частности в приведенных ими ИК спектрах (Litasov et al., 2019_a) отчетливо видны линии поглощения, отвечающие группам CO₃, и полоса, отвечающая группам H₂O. Это нехарактерно для синтетических НРНТ-алмазов, но вполне естественно для алмазов, образовавшихся в среде вулканических газов. Следует напомнить, что ИК поглощение на CO₃-группах уже зарегистрировано и в некоторых кимберлитовых алмазах (Logvinova et al., 2008).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что толбачинские алмазы отличаются от синтетических аналогов гораздо более широким ассортиментом микроэлементов и принципиально другими пропорциями между металлами группы железа. При этом в составе толбачинских алмазов не установлены микроэлементы, используемые при легировании соответствующей синтетики – В, As (Петровский и др., Самойлович, 1996). Очевидно, что по ассоциации микроэлементов толбачинские алмазы сильнее всего коррелируются именно с эксплозивной минерализацией в пеплах ТТИ-50 (Карпов и др., 2014, 2017_б; Силаев и др., 2019_б), а по соотношению металлов группы железа вполне сопоставимы с составом Mn-Ni-Fe сплавов, установленных непосредственно в пеплах, на поверхности и внутри алмазов.

Дополнительными признаками природного происхождения камчатских алмазов являются примесь в них от 5 до 19 ат. % кремния (Kaminsky et al., 2019), который не используется в синтезах, и ассоциация с Fe-Mn силицидами (Силаев и др., 2019_б). Последние не встречаются в связи с искусственными алмазами, но имеют широкое распространение в вулканических пеплах. Наконец, выявленные непосредственно в толбачинских алмазах летучие компоненты тоже прямо указывают на их кристаллизацию в среде вулканического пеплогазового облака.

Спектроскопия. Наши оппоненты решили, что точечный, неагрегированный характер азотных дефектов в камчатских алмазах

(физический тип Ib) доказывает их синтетическое происхождение. Однако структурная примесь азота исключительно в форме точечных дефектов вовсе не новость для природных алмазов. Например, в продуктивных кимберлитах доля таких алмазов практически всегда составляет несколько процентов (Афанасьев и др., 2000), а в рамках II разновидности (желто-оранжевые кубы и тетрагексаэдры) содержание таких алмазов достигает десятков процентов (Зинчук, Коптиль, 2003; Бардухинов, Антонова, 2012). В некимберлитовых же проявлениях алмазы типа Ib и вовсе могут преобладать (Yang et al., 2007; Howel et al., 2015; Силаев и др., 2017; Петровский и др., 2018; Smit et al., 2018).

В ходе спектроскопических исследований толбачинских алмазов использовался КР спектрометр RenishawinVia (лазеры 514 и 785 нм) и ИК спектрометр Vertex 70 с микроскопом Nuregion1000. ИК спектры поглощения регистрировались в интервале $600\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ при разрешении в 2 см^{-1} и с усреднением по 20 сканам (Силаев и др., 2015; Силаев и др., 2016). В полученных спектрах (рис. 7, а) в однофононной области проявились две линии при 1130 и 1345 см^{-1} , которые отвечают спонтанно образующимся в ходе кристаллизации алмаза исключительно ростовым С-дефектам (Соболев, 1978). Часть точечных дефектов находится в положительно заряженном состоянии N^+ (так называемые X-дефекты), им соответствует линия 1332 см^{-1} . Линии поглощения на А, В1 и водородных дефектах, характерных для большинства природных алмазов, в спектрах исследованных кристаллов не проявились. Концентрация структурного азота в толбачинских алмазах оценивается для С-дефектов в $150\text{--}500\text{ ppm}$, а для X-дефектов в $10\text{--}30\text{ ppm}$.

Рамановские спектры от толбачинских и ключевских алмазов были получены при комнатной температуре. В случае использования лазера 785 нм в КР спектре на фоне широкой полосы люминесценции доминировала линия алмаза при 1332 см^{-1} (рис. 7, б). После возбуждении лазером 514.5 нм в спектре преобладала фотолюминесценция, представленная бесфононными полосами при 575 и 638 нм. Последние отвечают простейшему азот-вакансионному центру NV – непосред-

ственному производному С-дефектов соответственно в нейтральном и отрицательно заряженном состояниях (рис. 7, в).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в исследуемых толбачинских алмазах структурная примесь азота действительно находится в неагрегированном состоянии, что следует, однако, трактовать не как признак синтетической природы, а как указание на немангитное происхождение камчатских алмазов. В связи с этим представляет большой интерес обнаружение среди так называемых импактных алмазов с Попигайской астроблемы желто-зеленых алмазов кубооктаэдрического габитуса, практически тождественных толбачинским алмазам по спектроскопическим свойствам (Петровский и др., 2018). Не исключено, что и генезис этих алмазов может быть подобным, т. е. попигайские желто-зеленые кубооктаэдрические алмазы Ib типа могли, как и толбачинские, образоваться путем кристаллизации из углеводородсодержащего газа, но в ходе импактного, а не вулканического процесса.

Очевидно, что сохранение в исследуемых алмазах азотных дефектов в точечной форме обусловлено тем, что алмазы после своего образования не претерпевали достаточно длительного отжига. Как показывают расчеты на основе теории Я. М. Гегузина о коалесценции пор в кристалле в процессе броуновского движения, для образования при надлежащей температуре в алмазе азотных сегрегаций размером до 1 нм требуется порядка 0.1 сек. А для образования сегрегаций размером около 10 нм уже необходимо порядка 28 часов. Сегрегации же размером 100 нм могут появиться лишь через 3 с лишним года. Понятно, что у толбачинских алмазов, образовавшихся в пеплогазовом облаке в результате электрического разряда, таких возможностей не было.

В свете спектроскопических данных можно объяснить и факт варьирования толбачинских алмазов по окраске от преобладающих желтоватых, желтых и зеленовато-желтых до редких коричневатых и бесцветных. Как известно, именно в случае низкой концентрации структурной примеси азота и точечной формы азотных дефектов в алмазах образуются фотохромные центры, обуславливающие желтые и зеленовато-желтые окраски.

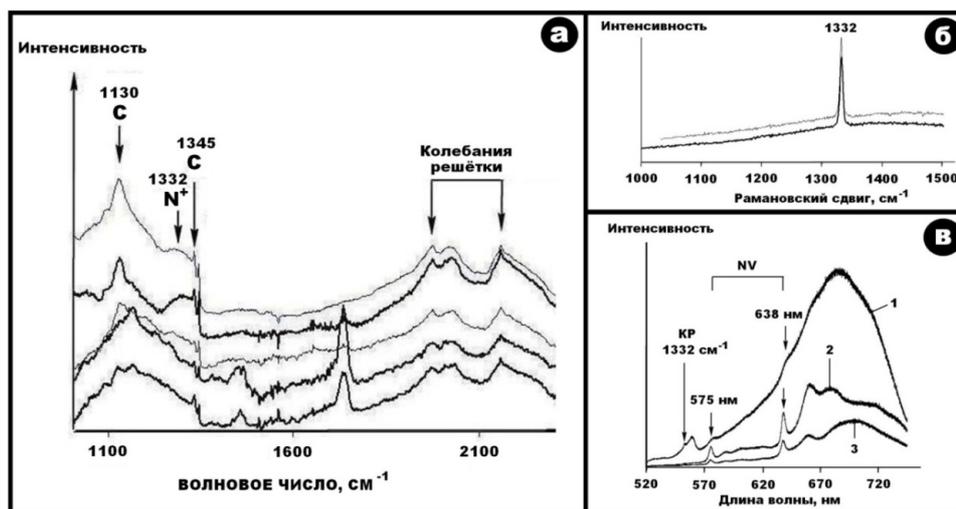


Рис. 7. Спектроскопические свойства и состояние азотных дефектов в толбачинских и ключевских алмазах: а – спектры ИК поглощения, б – спектр КР, в – спектры КР и люминесценции

Желтоватый цвет толбачинских алмазов можно объяснить очень низкой (10–20 ppm) концентрацией точечных дефектов азота. При достижении концентрации структурного азота в 100–150 ppm алмазы приобретают более насыщенный желтый цвет, а с дальнейшим ростом концентрации азота окраска алмазов становится коричневатой. Зеленые окраски – особый случай. Их появление может быть обусловлено образованием в алмазах особых никельсодержащих дефектов, формирующихся по модели Р. М. Минеевой как безазотная донорно-акцепторная пара с участием атома никеля (Минеева и др., 1994), а по модели В. А. Надолинного как никель-азотная пара (Nadolinnyy, Yelisseev, 1993; Надолинный, Елисеев, 1994). Появление таких дефектов со значительным содержанием примеси никеля вполне естественно. Остается добавить, что причиной бесцветности некоторых толбачинских алмазов мог послужить переход С-центров в диффузионные А-центры вследствие кратковременного отжига некоторых кристаллов в эруптивном пеплогазовом столбе или в лаве после осаждения в нее алмазов с пеплом.

Изотопия алмазного углерода и азота.

Последним доказательством искусственного происхождения толбачинских алмазов наши оппоненты считают их сходство по изотопному составу углерода с графитом, который применяется в качестве источника углерода при искусственном получении алмазов. Однако это суждение – столь же легкомысленное, как и все вышерассмотренные. Во-

первых, графит, используемый в синтезах, по изотопному составу очень неоднородный как по кристаллическому состоянию (частью это и не совсем графит), так и по изотопному составу углерода. Нам приходилось этот материал анализировать и убеждаться, что изотопный состав углерода в нем варьирует в широком диапазоне значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (–28 до –17 ‰). Во-вторых, в металл-углеродных системах синтеза алмазов в настоящее время часто используют не графит, а алмазную крошку, которая обеспечивает более высокое качество соответствующей синтетики. В-третьих, выявленный в толбачинских алмазах изотопный состав углерода не является чуждым для природных. Так, в минеттах, лампрофирах с признаками коматиитов из района Паркер Лейк в Канаде, хорошо известного одному из наших оппонентов (Похиленко и др., 2001), встречаются алмазы не только кубооктаэдрического габитуса, но и с изотопно-лёгким углеродом (–28...–24 ‰). В россыпях на реках Тюннг, Муна и Молодо на Сибирской платформе не редкость алмазы V–VII разновидностей с углеродом изотопного состава –22...–18 ‰, а в россыпях на северо-востоке Сибирской платформы присутствуют алмазы V разновидности с углеродом состава –28...–15 ‰ (Шатский и др., 1981; Уханов и др., 2005; Ковальчук и др., 2008; Рагозин и др., 2009). То же наблюдается и на территории Украинского щита. В россыпях на Днестровско-Бугском мегаблоке встречаются алмазы с изотопным составом около 25 ‰, а на Рось-Тикичском мегаблоке

и в Самотканской прибрежно-морской россыпи содержания столь изотопно-легких по углероду алмазов достигают соответственно около 40 и 20 %. Даже среди импактных образований на Украине изотопно-легкие по углероду ($-20...-25$ ‰) алмазы составляют более 20 % (Квасница и др., 2012; Квасница и др., 2016). На Енисейском кряже одна из популяций алмазов на Тарыдакском участке колеблется по изотопии углерода в диапазоне $-31...-22$ ‰ (Силаев и др., 2017). Встречаются такие алмазы и непосредственно в богатых кимберлитовых трубках (Зинчук, Коптиль, 2003; Силаев и др., 2006) и даже в мантийных ксенолитах (Логвинова и др., 2016).

Широкое развитие в природе популяций монокристалльных алмазов с изотопно-легким составом углерода давно известный и теоретически обоснованный факт. Например, в классификации Э. М. Галимова (1984) алмазы естественного происхождения с таким изотопным составом выделены в две особые группы – γ ($-25...-19$ ‰) и δ (< -25 ‰), имеющие между прочим первоисточником углерода ювенильный метан.

Проведенные нами исследования (Силаев и др., 2015; Силаев и др., 2018; Силаев и др., 2019_а) показали, что в собственно толбачинских и ключевских алмазах изотопный состав углерода колеблется в пределах $-28...-22$ ‰, составляя в среднем 25.21 ± 1.4 ‰. Судя по диаграмме Дж. В. Харриса, природные алмазы с таким изотопным составом углерода должны быть низкоазотными – в пределах 50–300 ppm, что почти совпадает с приведенными выше данными экспериментальной оценки концентрации структурного азота в толбачинских алмазах.

В диапазон колебаний изотопного состава углерода в камчатских алмазах строго укладываются и изотопные данные по углероду в других минералах, фазах и соединениях камчатского вулканогенного углеродного парагенезиса (Силаев и др., 2018). Более того, проведенные нами массовые измерения изотопного состава так называемой реликтовой (Галимов, 1988) или атомно-дисперсной (Haggerty, 1999) формы углерода в камчатских вулканитах тоже почти совпали с данными по алмазам. Удивительный факт такой изотопной однородности свидетельствует о высокой вероятности единства всех этих ми-

нералов, фаз, соединений и вулканических пород по источнику углерода, т. е. о том, что все эти вулканогенные образования по углероду являются, скорее всего, «однокорневыми»¹⁰.

Значительный интерес представляет сопоставление толбачинских алмазов с действительно синтетическими алмазами, характеризующимися изотопно-легким углеродом. Проведенные нами исследования (26 определений) показали, что в синтетических алмазах изотопный состав углерода варьируется в очень узких пределах $-29...-27$ ‰, что в среднем дает -28.29 ± 0.48 ‰. Эти данные близки к данным, полученным для толбачинских алмазов, но при этом демонстрируют в три с лишним раза меньшую вариабельность. Последнее специалисты по синтезу алмазов называют «моноизотопностью», объясняя ее тем, что синтетические алмазы образуются в термодинамической обстановке, в которой практически не происходит изотопное диспропорционирование (Кропотова и др., 1967; Ивановская и др., 1981). Толбачинские же алмазы кристаллизовались, скорее всего, из газовой фазы в кинетическом режиме, которому изотопное диспропорционирование как раз очень свойственно (Федосеев и др., 1971_{а,б}; Дерягин, Федосеев, 1977).

Остается немного добавить об изотопном составе азота. По двум определениям значение изотопного коэффициента $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ для толбачинских алмазов изменяется в незначительных пределах $-2.6...-2.3$ ‰ (Galimov et al., 2019). Это заметно отклоняется от изотопного состава азота в современной атмосфере, но согласуется с данными о вулканических газах, например, на вулкане Мутновском (Zelenski, Taran, 2011). Кроме того, полученные для толбачинских алмазов значения приходятся на модальную область в распределениях $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$, характеризующих кимберлитовые алмазы и базальты COX (Cartigny, 2005)¹¹.

¹⁰В алмазах с Озерновского месторождения на Камчатке, при всей их схожести на толбачинские по габитусу и окраске, углерод оказался изотопно гораздо тяжелее: -6.56 ± 1.43 ‰ (по сообщению С. Н. Шиловской, образцы А. Г. Дёмина, определение П. Картины).

¹¹В алмазах с Озерновского месторождения азот изотопно оказался тоже не атмосферным и в

Таким образом, и результаты изотопных исследований довольно определенно отличаются толбачинские алмазы от синтетических аналогов, свидетельствуя о природном происхождении первых и об их генетической связи с explosивно-газовыми продуктами извержения вулкана.

Заключение

Сравнительные исследования толбачинских алмазов и их синтетических аналогов приводят к следующим выводам.

При всей схожести по габитусу различия в деталях огранки, гранной микроскульптуре, в степени развития и составе ксеноминеральных примазок и пленок на поверхности, в анатомии кристаллов не позволяют отождествить толбачинские алмазы с синтетическими аналогами.

По спектроскопическим свойствам толбачинские алмазы являются специфичными, но вполне могут быть сопоставлены с природными алмазами как из кимберлитовых, так и некимберлитовых месторождений. Необнаружение в толбачинских алмазах систематических признаков посткристаллизационной агрегации азотных структурных дефектов объясняется их образованием во вмещающей обстановке.

Толбачинские алмазы в сравнении с синтетическими характеризуются гораздо более широким ассортиментом микроэлементов и принципиально другими пропорциями между металлами группы железа. Выявленные в толбачинских алмазах летучие компоненты прямо указывают на их образование в среде вулканического пепло-газового облака.

Толбачинские алмазы состоят из изотопно-легкого углерода и азота с коэффициентами, варьирующимися в пределах $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25.21 \pm 1.4$ и $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = -2.6 \dots -2.3$ ‰. В «алмазный» диапазон по углероду укладываются изотопные данные, полученные для всех других парагенетичных алмазу explosивных углеродных минералов, фаз и соединений, а также изотопные данные по реликтовой форме углерода в лавах. Этот факт мы расцениваем как доказательство единства

всех перечисленных образований по первоисточнику углерода.

В рамках современных представлений о механизмах кристаллизации толбачинские алмазы целесообразно отнести к CVD-типу, т. е. к типу алмазов, образующихся путем кристаллизации из газов. Но с добавлением фактора стимулирования кристаллизации алмаза атмосферными электрическими разрядами.

Следует, наконец, обозначить в отношении случившейся дискуссии и нашу солидарную идейную позицию. Открытие алмазов на Камчатке имеет не только глубокий научный смысл, но и, вероятно, открывает большую практическую перспективу. Как известно, к 1930 г. на Среднем Урале было найдено всего 220 алмазов, но этого хватило, чтобы в 1938 г. СНК СССР принял решение о развертывании здесь поисков промышленных алмазных месторождений. Потом, как известно, уральские алмазы помогли победить в ВОВ (Силаев, 2006). Несколько позже, в 1956–1961 гг., в результате геолого-поисковых работ в Архангельской области М. А. Апенко нашли 28 пиропов, 2 хромита и 3 алмаза и это послужило толчком к организации целенаправленных поисков, завершившихся в 1980-х гг. открытием Архангельской провинции промышленно-алмазоносных месторождений. На Камчатке к настоящему времени найдено и неплохо исследовано до 1000 алмазов, выявлена серьезная алмазоносность в масштабе промышленного золоторудного месторождения, т. е. уже «вырисовывается» новая российская алмазоносная провинция. Вот о чем надо сейчас думать, а не тратить время на провокационные и нелепые дискуссии, шокирующие обывателей и журналистов.

Благодарности

Авторы благодарят за ценное сотрудничество к. х. н. С. В. Палесского, с. н. с. В. Н. Филиппова, ведущего инженера-химика И. В. Смолеву и докторов г.-м. н. В. И. Ракина, В. А. Петровского и Б. И. Пирогова.

сравнении с толбачинскими алмазами еще более лёгким: -8.64 ± 1.25 ‰.

Библиографический список

- Аникин Л. П., Делемень И. Ф., Рашидов В. А., Чубаров В. М. Акцессорные минералы в продуктах извержений вулкана Алаид (Курильская островная дуга) // Вулканизм и связанные с ними процессы: матер. XXI региональной конференции / ИВиС ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 2018а. С. 157–160.
- Аникин Л. П., Силаев В. И., Чубаров В. М., Петровский В. А., Вергасова Л. П., Карпов Г. А., Сокоренко 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. Вып. 32. С. 18–27.
- Аникин Л. П., Сокоренко А. В., Овсянников А. А., Сидоров Е. Г., Дунин-Барковский Р. А., Антонов А. В., Чубаров В. М. Находка алмазов в лавах Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканизм и связанные с ним процессы: матер. конференции, посвященной Дню вулканолога / ИВиС ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 2013. С. 20–23.
- Афанасьев В. П., Агашев А. М. Нано- и субмикронные включения в алмазах // Кристаллогенез и минералогия: II Международная конференция. СПб., 2007. С. 383–385.
- Афанасьев В. П., Ефимова Э. С., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. 293 с.
- Байков В. А., Аникин Л. П., Дунин-Барковский Р. Л. Находка карбонадо в вулканиках Камчатки // Доклады АН. 1995. Т. 343, № 3. С. 72–74.
- Байков А. И., Аникин Л. П., Стефанов Ю. М., Дунин-Барковский Р. Л. Алмазы в вулканиках Камчатки // Современный вулканизм и связанные с ним процессы / ИВиС ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 1993. С. 50–53.
- Баных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
- Бардухинов Л. Д., Антонова Т. А. Оптико-спектроскопические характеристики алмазов II и IV разновидности // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: матер. минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 167–169.
- Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т., Зайцева Л. В. Графит, алмазы и благородные металлы в вулканических пеплах // Геохимия литогенеза: матер. Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 76–79.
- Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т., Маневич Т. М. Формы нахождения углерода, фосфора и некоторых тяжелых металлов в вулканических пеплах // Доклады АН. 2013. Т. 451, № 3. С. 318–322.
- Батурин Г. Н., Зайцева Л. В., Маневич Т. М. Геохимия вулканических пеплов исландского и камчатских вулканов // Доклады АН. 2012. Т. 443, № 3. С. 342–346.
- Бескрованов В. В. Онтогенез алмаза. М.: Наука, 1992. С. 165.
- Богущ И. Н., Ротман А. Я., Ковальчук О. Е., Ащепков И. В., Софронеев С. В., Помазанский Б. С., Васильев Е. А. Физические свойства и примесный состав алмазов: новые возможности углубленного изучения // Геология алмазов – настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России) / Воронежский гос. ун-т. Воронеж, 2005. С. 1499–1520.
- Галимов Э. М. Проблемы геохимии углерода // Геохимия. 1988. № 2. С. 258–279.
- Галимов Э. М. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ алмазов. Вертикальная зональность алмазообразования в литосфере // Геохимия и космохимия: доклады 27-го Международного геологического конгресса. М.: Наука, 1984. Т. 11. С. 110–123.
- Галимов Э. М., Карпов Г. А., Севастьянов В. С., Шилобреева С. Н., Максимов А. П. Алмазы в продуктах извержения вулкана Толбачик (Камчатка, 2012–2012) 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 возможная природа // Доклады АН. 2016б. Т. 469, № 1. С. 61–64.
- Гаранин В. К. Полигенность и дискретность – фундаментальные основы генезиса природного алмаза // Проблемы минерогенеза, экономической геологии и минеральных ресурсов: Смирновский сборник-2017. М.: Макс-Пресс, 2017. С. 88–129.
- Геворьян Р. Г., Каминский Ф. В., Лунев В. С. Новые находки алмазов в ультрамафитах Армении // Доклады АН. 1976. Т. 63, № 3. С. 176–181.
- Гордеев Е. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П., Кривовичев С. В., Филатов С. К., Овсянников А. А. Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // Доклады АН СССР. 2014. Т. 454, № 2. С. 204–206.
- Горшков А. И., Винокуров С. Ф., Солодов Д. И., Бершов Л. В., Мохов А. В., Солодов Ю. П., Сивцов А. В. Поликристаллический алмаз из трубки Удачная (Якутия): минералого-геохимические и генетические особенности // Литология и полезные ископаемые. 1998. С. 588–603.

- Горшков А. И., Селивёрстов В. А., Байков А. И., Аникин Л. П., Сивцов А. В., Дунин-Барковский Р. Л. Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтоидов вулкана Авача на Камчатке // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37, № 1. С. 54–66.
- Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В., Бершов А. В., Марфунин А. С. Первые находки самородных металлов Cr, Ni и Fe в карбонадо из алмазных месторождений Якутии // Геохимия. 1995. № 4. С. 588–591.
- Дёмин А. Г. Озерновское месторождение как новый перспективный рудный объект Центральной Камчатки с комплексными рудами на золото, вольфрам, серебро и медь (своеобразие геологического строения, рудный потенциал, стратегия и методика изучения) // Золото и технологии. 2015. № 1. С. 100–106.
- Дёмин А. Г. Особенности рудообразования с активным участием вулканического и регенерированного газов и разнообразие минерально-сырьевого потенциала ряда молодых вулканогенно-гидротермальных месторождений активных вулканических поясов (на примере Озерновского золоторудного месторождения) // Региональное освоение недр. 2018. № 6. С. 20–42.
- Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
- Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г., Кирдяшкин А. А. Глубинная геодинамика. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 409 с.
- Дунин-Барковский Р. Л., Аникин Л. П., Васильев Г. Ф. Алмазы Камчатки // Горный вестник Камчатки. 2013. № 26. С. 57–61.
- Жимулев Е. И. Влияние TiO₂ на генезис алмазов (Па) // Структура и разнообразие минерального мира: матер. Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 244–245.
- Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, 2003. 603 с.
- Ивановская И. Н., Штеренберг Л. Е., Мусина С. Ф., Филоненко В. П. Об изотопном фракционировании углерода при твердофазном синтезе алмазов // Геохимия. 1981. № 9. С. 1415–1417.
- Каминский Ф. В. Алмазоносность некимберлитовых изверженных пород. М.: Недра, 1984. 173 с.
- Каминский Ф. В., Патока М. Г., Шеймович В. С. О геолого-тектоническом положении алмазоносных базальтов Камчатки // Доклады АН. 1979. Т. 246, № 3. С. 679–682.
- Карнов Г. А., Силаев В. И., Аникин Л. П., Васильев Е. А., Вергасова Л. П. Вулканогенный углеродный парагенезис на Камчатке // История науки и техники. 2017а. № 7. С. 66–77.
- Карнов 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. 2017б. С. 241–255.
- Карнов 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.
- Квасница В. Н. Простые формы кристаллов природного алмаза // Теоретическая, минералогическая и технологическая кристаллография: матер. II Уральского кристаллографического совещания. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 70–71.
- Квасница В. Н., Коптиль В. И., Зинчук Н. Н. Морфологические и конституционные особенности микрокристаллов алмаза из кимберлитов // Теоретическая, минералогическая и технологическая кристаллография: матер. II Уральского кристаллографического совещания. Сыктывкар: Геопринт, 1998. С. 125–126.
- Квасница В. Н., Смолева И. В., Силаев В. И. Об изотопном составе углерода, форме и окраске микроалмазов из Сомотканской россыпи (Украинский щит) // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояния минерального вещества: матер. Минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 167–169.
- Квасница В. Н., Силаев В. И., Смолева И. В. Об изотопном составе углерода в алмазах Украины и их вероятном полигенезе // Геохимия. 2016. № 11. С. 984–999.
- Ковальчук О. Е., Липашова А. Н., Богуш И. Н. К вопросу о первоисточниках алмазов из россыпей Лено-Анабарского междуречья // Проблемы прогнозирования и поисков месторождений алмазов на закрытых территориях. Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. С. 169–176.
- Кропотова О. И., Гриненко В. А., Безруков Г. Н. К вопросу о возможных изотопных эффектах при образовании алмазов // Геохимия. 1967. № 8. С. 1003–1004.
- Кутыев Ф. Ш., Иванов Б. В., Овсянников А. А., Аникин Л. П., Симонова Л. С. Экзотические лавы Авачинского вулкана (авачиты) // Доклады АН СССР. 1980. Т. 335, № 5. С. 1240–1243.
- Кутыев Ф. Ш., Кутыева Г. В. Алмазы в базальтоидах Камчатки // Доклады АН СССР. 1975. Т. 221, № 1. С. 183–186.
- Логвинова А. М., Вирт Р., Томиленко А. А., Бульбак Т. А., Тэйлор Л. А., Соболев Н. В. Роль

процессов субдукции в образовании алмазов перидотитового парагенезиса из кимберлитов Якутии // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2016): матер. минералогического семинара с международным участием. / ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2016. С. 46–77.

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

Минева Р. М., Сперанский А. В., Тутков С. В., Бершов Л. В. Новый парамагнитный центр никеля в алмазе // Доклады АН СССР. 1994. Т. 334, № 6. С. 755–758.

Надолинный В. А., Елисеев А. П. Фотохромные центры в алмазе // Журнал структурной химии. 1994. Т. 35. № 6. С. 74–81.

Немилова А. В. Синтез алмазов // Записки ВМО. 1956. Ч. 85, № 2. С. 202–204.

Немилова А. В. О синтезе алмазов // Записки ВМО. 1960. Ч. 89, № 4. С. 453–455.

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

Петровский В. А. Опыт производства синтетических кристаллов алмазов и изделий на их основе // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: матер. Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 228–230.

Петровский В. А., Самойлович М. И. Генезис алмазов в экспериментальных и природных системах // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: матер. Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 206–207.

Петровский В. А., Самойлович М. И., Санжарлинский Н. Г., Хряпенок С. Е. Технологические особенности легирования синтетического полупроводникового алмаза // Сыктывкарский минералогический сборник/ ИГ Коми НЦ. Сыктывкар, 1996. № 25. С. 140–148.

Петровский В. А., Самойлович М. И., Филипов В. Н., Шилов Ю. А. Пограничный слой в системе алмаз-графит и его роль в процессе алмазообразования // Сыктывкарский минералогический сборник/ ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 50–65.

Петровский В. А., Сухарев А. С., Васильев Е. А. Спектроскопические особенности импактных алмазов // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2018): матер. мине-

ралогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2018. С. 102–103.

Похиленко Н. П., Соболев Н. В., Зинчук Н. Н. Аномальные кимберлиты Сибирской платформы и кратона Слейв, Канада, их важнейшие особенности в связи с проблемой прогнозирования и поисков // Алмазы и алмазоносность в Тимано-Уральском регионе. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 19–21.

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.

Рагозин А. Л., Шацкий В. С., Зедгезинов Д. А. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов V разновидности из россыпей Северо-Востока Сибирской платформы // Доклады АН. 2009. Т. 425, № 4. С. 527–531.

Селивёрстов 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 имени В. П. Гриба // Очерки по геологии и полезным ископаемым Архангельской области. Архангельск: Изд-во Поморского госуниверситета, 2000. С. 97–102.

Силаев В. И. Златокудрая хозяйка алмазной реки // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 8. С. 46–50.

Силаев В. И., Аникин Л. П., Шанина С. Н., Карпов Г. А., Васильев Е. А., Шуйский А. С., Смолева И. В., Кисилёва Д. В., Мартиросян О. В., Вергасова Л. П. Абиогенные конденсированные органические полимеры в продуктах современного вулканизма в связи с проблемой возникновения жизни на Земле. Сыктывкар: Геопринт, 2018. 128 с.

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. № 6. 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 органоиды // Вулканология и сейсмология. 2019. № 5. С. 54–67.

Силаев В. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П., Вергасова Л. П., Филипов 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. 2019г. № 5. С. 36–49.

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., Кузьмин И. А., Колямкин В. М., Васильев Е. А., Сухарев А. Е., Смолева И. В., Филиппов В. Н., Курбатова Н. С., Хазов А. Ф., Петровский В. А. Туффизитовые алмазы на Енисейском кряже // Вестник Пермского университета. Геология. 2017. Т. 16, № 4. С. 304–329.

Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. Е. Изотопная неоднородность углерода в мантийных производных, включая карбонадо. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 40 с.

Силаев В. И., Петровский В. А., Сухарев А. Е., Мартинс М. Новый вклад в минералогию карбонадо: резюме итогов исследований // Геология алмаза – настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России). Воронеж: Изд-во Воронеж. госуниверситета. 2005. С. 695–705.

Ситникова Е. С., Шатский В. С. Новые данные о кристаллизации алмазов в метаморфических породах Кокчетавского массива по результатам ИК-фурье спектроскопии // Геология и геофизика. 2009. № 10. С. 1095–1103.

Скузоватов С. Ю., Задгенизов Д. А., Ракевич А. Л., Шацкий В. С., Мартынович Е. Ф. Полистадийный рост алмазов с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой трубки Мир: по данным изучения оптически-активных дефектов // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 1–2. С. 426–441.

Соболев Е. В. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978. С. 245–255.

Титков С. В., Горшков А. И., Солодова Ю. П., Рябчиков И. Д., Магазина Л. О., Сивцов А. В. Минеральные включения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // Доклады АН. 2006. Т. 410, № 2. С. 255–258.

Уханов А. В., Никольская Н. Е., Галимов Э. М., Коптиль В. И., Зинчук Н. Н. Изотопный состав углерода алмазов коренных и россыпных месторождений Якутской алмазонасной провинции // Геология алмаза – настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобы-

вающей промышленности России). Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2005. С. 1095–1110.

Федосеев Д. В., Галимов Э. М., Варнин В. П., Прохоров В. С., Дерягин Б. В. О формировании изотопов углерода при синтезе алмаза из газа // Письма в ЖЭТФ. 1971а. Т. 14. С. 80.

Федосеев Д. В., Галимов Э. М., Варнин В. П., Прохоров В. С., Дерягин Б. В. Фракционирование изотопов углерода при физико-химическом синтезе алмаза из газа // Доклады АН СССР. 1971б. Т. 201, № 5. С. 1149–1150.

Футергендлер С. И. Рентгенографические исследования отечественных алмазов и включённых в них минералов: автореф. канд. дис. Л.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1964. 19 с.

Футергендлер С. И., Франк-Каменецкий В. А. О эпитактической природе некоторых включений в алмазах // Рентгенография минерального сырья. 1964. № 4. С. 97–107.

Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н., Соболев Н. В. Кристалломорфологическая эволюция природного алмаза в процессах растворения: экспериментальные данные // Доклады АН. 2001. Т. 380, № 5. С. 656–660.

Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н. Морфологическое значение фигур травления на гранях {111} природного алмаза // Новые идеи и концепции в минералогии: матер. III Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 170–171.

Чепуров А. И., Жимулев Е. И., Сонин В. М., Фёдоров И. И., Солнцев В. П. Определение содержания включений минерала-растворителя в синтетических алмазах на основе их магнитных свойств // Руды и металлы. 2007. № 4. С. 50–52.

Шатский В. С., Зедгенизов Д. А., Рагозин А. Л., Реутский В. Н. Вариации изотопного состава углерода в алмазах из россыпей Северо-Востока Сибирской платформы // XIX Симпозиум по геохимии изотопов им. А. П. Виноградова. М.: ГЕОХИ, 1981. С. 395–397.

Шило Н. А., Каминский Ф. В., Паланджян С. А., Тильман С. М., Ткаченко Л. А., Лаврова Л. Д., Шепелева К. А. Первые находки алмазов в ультрамафитах Северо-Востока СССР // Доклады АН СССР. 1978. Т. 241, № 4. С. 933–936.

Щека С. А., Игнатьев А. В., Нечаев В. П., Зверева В. П. Первые алмазы из россыпей Приморья // Петрология. 2006. Т. 14. С. 1–19.

Cartigny P. Stable isotopes and the Origin of Diamond // Element. 2005. Vol. 1. P. 79–84.

Chaplygin I. V., Lavrushin V. V., Dubinina E. O., Bychkova Y. V., Inguaggiato S., Yudovskaya M. A. Geochemistry of volcanic gas at the 2012–2013 New Tolbachik // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2016. Vol. 323. P. 186–193.

- Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Green H. W., Hutcheon I. D., Weber P. K., Grew E. S.* Qingsongite IMA 2013–030. CNMNC Newsletter, 2013. №. 16. P. 2708 // *Mineralogical Magazine*. 2013. Vol. 77. P. 2695–2709.
- Dobrzhinetskaya L. F. R., Wirth R., Yang J., Green H. W., Hutcheon I. D., Weber P. K., Grew E. S.* Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle // *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99(4). P. 764–772.
- 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//*American Mineralogist*. 2019 (в печати).
- Griffin W. L., Cousens D. R., Ryan C. G., Sie S. H., Sulter G. F.* Ni in chrome-pyrope garnets: a new geothermometer // *Contr. Miner. Petrol.* 1989. Vol. 103. P. 199–202.
- 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. Vol. 44. P. 815–818.
- Griffin W. L., Toledo V., Bindi L., O'Reilly S. Y.* Discussion of «Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags» by Litasov et al. // *Lithos*. 2019 (в печати).
- Haggerty St. E.* A Diamond Trilogy: Superplumes, Supercontinents and Supernovae // *Sciences*. 1999. Vol. 285. P. 851–860.
- 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 and Planetary Science Letters*. 2015. Vol. 430. P. 284–295.
- Kaminsky F. V.* Non-kimberlitic diamondiferous igneous rocks: 25 years after // Fareeduddin and Rao, M.S. (Editors), *Kimberlite and Related Rocks of India*. Special Issue of *Journal Geological Society of India*. 2007. Vol. 69 (3). P. 557–575.
- 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 // *American Mineralogist*. 2019. Vol. 104 (1). P. 140–149. DOI: 10.2138/am-2018-6708.
- 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 Research*. 2019a. DOI: 10.1016/j.gr.2019a.04.007.
- 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 Research*. 2019b. DOI: 10.1080/08957959.2019.1616183.
- Litasov K. D., Kagi H., Bekker T. B.* Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags// *Lithos*. 2019b. DOI: 10.1016/j.lithos.2019b.05.013.
- Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Soboleva N. V.* Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Mineral.* 2008. Vol. 20. P. 317–331.
- Lonsdale K., Milledge H. J.* X-ray Studies of synthetic diamonds // *Mineral. Mag.* 1959. Vol. 32, № 246. P. 185–201.
- Nadolinny V.A., Yeliseev A. P.* New paramagnetic nickel-containing centres in diamond // *Diamond Related Materials*. 1993. Vol. 3 (1–2). P. 17–21.
- Ryan C. G., Griffin W. L.* Garnet geotherms: pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks // *J. Geophys. Res.* 1996. Vol. 101. P. 5611–5625.
- Seliverstov V. A., Kaminsky F. V.* High-pressure mineral associations in alkaline ultramafic volcanics of Kamchatka Peninsula, Russia// *International Volcanological Congress, Ankara, 1994*. Vol. of Abstracts. P. 160.
- Shilo N. A., Kaminskiy F. V., Palandzhyan S. A., Tilman S. M., Tkachenko L. A., Lavrova L. D., Shepeleva K. A.* First diamond finds in Alpine-type Ultramafic rocks of the Northeastern USSR // *Doklady Earth Science sections*. 1978. Vol. 241. P. 179–182.
- Smit K. V., D'Haenens-Johannsson U.F.S., Howell D., Loudin L. C., Wang W.* Deformation related spectroscopic features in natural Type 1b-1aA diamonds from Zimmi (West African Craton) // *Mineralogy and Petrology*, 2018. doi.org/10.1007/s00710-018-0587-6.
- Tolansky S., Suganawa J.* Some growth characteristics of synthetic diamonds // *Ind. Diamond Rev.* 1960. Vol. 20. № 230. P. 1526–1527.
- Wirth R., Rocholl A.* Nano Crystalline diamond from the Earth's mantle under neath Hawaii // *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. Vol. 211, № 3. P. 357–369.
- Yang J., Bai W., Fang Q, Meng F., Chen S., Zhang Z., Rong H.* Discovery of diamond and an Unusual mineral group from the podiform chromite

Ore. Polar Ural // Geology in China. 2007. Vol. 34 (5). P. 950–953.

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 // Bulletin of Volcanology. 2011. Vol. 73 (4). P. 373–394. DOI: 10.1007/s

On the History of the Discovery and Nature of Diamonds in Volcanic Rocks of Kamchatka

E. I. Gordeev^a, V. I. Silaev^b, G. A. Karpov^a, L. P. Anikin^a, E. A. Vasiliev^c, A. E. Sukharev^b

^aInstitut of Volcanology and Seismology, Russian Academy of Sciences

9 Piip Boulevard, Petropavlovsk-Kamchatsky 683006, Russia. E-mail: gordeev@kscnet.ru

^bInstitut of Geology Komi SC, Russian Academy of Sciences

54 Pervomayskaya Str., Syktyvkar 167982, Russia. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^cNational University of Mineral Resources (Mining University)

2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia. E-mail: simphy12@mail.ru

The history of the discovery of diamonds in the products of Kamchatka volcanic eruptions is briefly described, and the results of comprehensive studies of Tolbachin diamonds including crystallography, faceted sculptures, xenomineral greases and films on the surface, nanomicroswitches, impurity elements, spectroscopic properties, isotopic composition of carbon and nitrogen are summarized. The conclusion is drawn about the natural origin of the Tolbachin diamonds formed directly in the volcanic ash-gas cloud by crystallization from gases stimulated by atmospheric electric discharges.

Key words: *Kamchatka, volcanism, diamonds, explosive-atmoelectrogenic mineral formation*

References

Anikin L. P., Delemen I. F., Rashidov V. A., Chubarov V. M. 2018a. Aktsessornyye mineraly v produktakh izverzheniy vulkana Alaid (Kuril'skaya ostrovnaya duga) [Accessory minerals in products of Alaid volcanic eruptions (Kuril Island arc)]. *In: Vulkanizm i svyazannyye s nimi protsessy. Petropavlovsk. IViS DVO RAN*, pp. 157–160. (in Russian)

Anikin L. P., Silaev V. I., Chubarov V. M., Petrovsky V. A., Vergasova L. P., Karpov G. A., Sokorenko A. V., Ovsyannikov A. A., Maksimov A. P. 2018b. Almaz i drugiye aktsessornyye mineraly v produktakh izverzheniya 2008–2009 gg Koryak'skogo vulkana (Kamchatka) [Diamond and other accessory minerals in the products of eruption in 2008–2009. Koryak'sky volcano (Kamchatka)]. *Vestnik IG Komi NTS UrO RAN*, 32:18–27. (in Russian)

Anikin L. P., Sokorenko A. V., Ovsyannikov A. A., Sidorov Ye. G., Dunin-Barkovskiy R. A., Antonov A. V., Chubarov V. M. Nakhodka almazov v lavakh Tolbachinskogo izverzheniya 2012–2013gg. [Diamond discovery in lavas of Tolbachinsky eruptions in 2012–2013]. *In: Vulkanizm i svyazan-nyye s nim protsessy. Petropavlovsk-Kamchatskiy, IViS DVO RAN*, pp. 20–23. (in Russian)

Afanasyev V. P., Agashev A. M. 2007. Nano- i submikronnyye vkluyucheniya v almazakh [Nano- and

submicron inclusions in diamonds]. *In: Kristallogenezis i mineralogiya. SPb*, pp. 383–385. (in Russian)

Afanasyev V.P., Yefimova E.S., Zinchuk N.N., Koptil V.I. 2000. Atlas morfologii almazov Rossii [Atlas of morphology of diamonds in Russia]. Novosibirsk. Izd. SO RAN NITS OIGGM, p. 293. (in Russian)

Baykov V.A., Anikin L.P., Dunin-Barkovskiy R.L. 1995. Nakhodka karbonado v vulkanitakh Kamchatki [Finding of carbonado in Kamchatka volcanic rocks]. *Doklady AN. 343(3):72–74*. (in Russian)

Baykov A.I., Anikin L.P., Stefanov Yu.M., Dunin-Barkovskiy R.L. 1993. Almazы v vulkanitakh Kamchatki [Diamonds in Kamchatka volcanites]. *In: Sovremennyy vulkanizm i svyazannyye s nim protsessy. Petropavlovsk-Kamchatskiy. IViS DVO RAN*, pp. 50–53. (in Russian)

Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. 1986. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [State diagrams of binary and multicomponent systems based on iron]. Moskva, Metallurgiya, p. 440. (in Russian)

Bardukhinov L.D., Antonova T.A. 2012. Optiko-spektroskopicheskiye kharakteristiki almazov II i IV raznovidnosti [Optical-spectroscopic characteristics of diamonds of the second and fourth varieties]. *In: Kristallicheskiye i tvyordoye nekristallicheskiye sostoyaniye mineralnogo veshchestva. Syktyvkar. Geoprint*, pp. 167–169. (in Russian)

- Baturin G.N., Dubinchuk V.T., Zaytseva L.V.* 2014. Grafit, almazy i blagorodnye metally v vulkanicheskikh peplakh [Graphite, diamonds and noble metals in volcanic ash]. In: *Geokhimiya litogeneza*. Syktyvkar. Geoprint, pp. 76–79. (in Russian)
- Baturin G.N., Dubinchuk V.T., Manevich T.M.* 2013. Formy nakhozhdeniya ugleroda, fosfora i nekotorykh tyazhelykh metallov v vulkanicheskikh peplakh [Occurrences forms of carbon, phosphorus and some heavy metals in volcanic ash]. *DAN*. 451(3):318–322. (in Russian)
- Baturin G.N., Zaytseva L.V., Manevich T.M.* 2012. Geokhimiya vulkanicheskikh peplov islandskogo i kamchatskikh vulkanov [Geochemistry of volcanic ash of the Iceland and Kamchatka volcanoes]. *Doklady AN*. 443(3):342–346. (in Russian)
- Beskrovanov V.V.* 1992. Ontogeniya almaza [Ontogeny of diamond]. Moskva, Nauka, p. 165. (in Russian)
- Bogush I.N., Rotman A.Ya., Koval'chuk O.Ye., Ashchepkov I.V., Sofronyev S.V., Pomazanskiy B.S., Vasilyev Ye.A.* 2005. Fizicheskiye svoystva i primesnyy sostav almazov: novye vozmozhnosti uglublennogo izucheniya [Physical properties and impurity composition of diamonds: new possibilities in-depth study]. In: *Geologiya almazov – nastoyashcheye i budushcheye (geologi k 50-letnemu yubileyu g. Mirnyy i almazodobyvayushchey promyshlennosti Rossii)*. Voronezh. Voronezhskiy gosuniversitet, pp. 1499–1520. (in Russian)
- Cartigny P.* 2005. Stable isotopes and the Origin of Diamond. *Element*. 1:79–84.
- Chaplygin I.V., Lavrushin V.V., Dubinina E.O., Bychkova Y.V., Inguaggiato S., Yudovskaya M.A.* 2016. Geochemistry of volcanic gas at the 2012–2013 New Tolbachik. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 323:186–193.
- Chepurov A.I., Zhimulev Ye I., Sonin V.M., Fodorov I.I., Solntsev V.P.* 2007. Opredeleniye sodержaniya vklyucheniya minerala-rastvoritelya v sinteticheskikh almazakh na osnove ikh magnitnykh svoystv [Determination of the content of mineral-solvent inclusions in synthetic diamonds based on their magnetic properties]. *Rudy i metally*. 4:50–52. (in Russian)
- Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Yang J., Green H.W., Hutcheon I.D., Weber P.K., Grew E.S.* 2013. Qingsongite IMA 2013–030. *CNMNC Newsletter*, 16:2708. *Mineralogical Magazine*. 77:2695–2709.
- Dobrzhinetskaya L.F.R., Wirth R., Yang J., Green H.W., Hutcheon I.D., Weber P.K., Grew E.S.* 2014. Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle. *American Mineralogist*. 99(4):764–772.
- Fedoseyev D.V., Galimov E.M., Varnin V.P., Prokhorov V.S., Deryagin B.V.* 1971a. O formirovaniy izotopov ugleroda pri sinteze almaza iz gaza [On the formation of carbon isotopes in the synthesis of diamond from gas]. *Pisma v ZHETF*. 14:80. (in Russian)
- Fedoseyev D.V., Galimov E.M., Varnin V.P., Prokhorov V.S., Deryagin B.V.* 1971b. Fraktsionirovanie izotopov ugleroda pri fiziko-khimicheskom sinteze almaza iz gaza [Fractionation of carbon isotopes in the physical-chemical synthesis of diamond from gas]. *DAN SSSR*. 201(5):1149–1150. (in Russian)
- Futergendler S.I.* 1964. Rentgenograficheskiye issledovaniya otechestvennykh almazov i vklyuchonnykh v nikh mineralov [Radiographic studies of domestic diamonds and included minerals]. Diss. kand. nauk. Leningrad. VSEGEI. (in Russian)
- Futergendler S.I., Frank-Kamenetskiy V.A.* 194. O epitaksicheskoy prirode nekotorykh vklyucheniya v almazakh [On the epitaxial nature of some diamonds inclusions]. *Rentgenografiya mineralnogo syrya*. 4: 97–107. (in Russian)
- Galimov E.M.* 1988. Problemy geokhimii ugleroda [Problems of carbon geochemistry]. *Geokhimiya*. 2:258–279. (in Russian)
- Galimov E.M.* 1984. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ almazov. Vertikalnaya zonalnost almazobrazovaniya v litosfere [$^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ in diamonds. Vertical zonation of diamond formation in the lithosphere]. In: *Geokhimiya i kosmokhimiya*. T. 11. Moskva, Nauka, pp. 110–123. (in Russian)
- Galimov E.M., Kaminsky F.V., Shilobreyeva S.N., Sevastyanov V.S., Voropaev S.A., Wirth R., Schreiber A., Saraykin V.V., Karpov G.A., Anikin L.P.* 2019. Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka. *American Mineralogist*. (in print)
- Galimov E.M., Karpov G.A., Sevastyanov V.S., Shilobreyeva S.N., Maksimov A.P.* 2016a. Almazy v produktakh izverzheniya vulkana Tolbachik (Kamchatka, 2012–2012) i mekhanizm ikh obrazovaniya [Diamonds in the eruption products of the Tolbachik volcano (Kamchatka, 2012–2012) and the mechanism of their formation]. *Geokhimiya*. 10:868–872. (in Russian)
- Galimov E.M., Sevastyanov V.S., Karpov G.A., Shilobreyeva S.N., Maksimov A.P.* 2016b. Mikrokrystallichenskiye almazy v okeanicheskoy litosfere i ikh vozmozhnaya priroda [Microcrystalline diamonds in the oceanic lithosphere and their possible nature]. *Doklady AN*. 469(1):61–64. (in Russian)
- Garanin V.K.* 2017. Poligennost i diskretnost – fundamentalnye osnovy genezisa prirodnogo almaza [Polygenicity and discreteness are the fundamentals of the genesis of natural diamond]. In: *Problemy*

mineragenii, ekonomicheskoy geologii i mineralnykh resursov. Smirnovskiy sbornik-2017. Moskva. Maks-Press, pp. 88–129. (in Russian)

Gevorkyan R.G., Kaminskiy F.V., Lunev V.S. 1976. Novye nakhodki almazov v ultramafitakh Armenii [New discoveries of diamonds in ultramafic rocks of Armenia]. Doklady AN. 63(3):176–181. (in Russian)

Gordeyev Ye.I., Karpov G.A., Anikin L.P., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Ovsyannikov A.A. 2014. Almazy v lavakh Treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya na Kamchatke [Diamonds in the lavas of the Tolbachinskiy fissure eruption in Kamchatka]. Doklady AN SSSR. 454(2):204–206. (in Russian)

Gorshkov A.I., Vinokurov S.F., Solodov D.I., Bershov L.V., Mokhov A.V., Solodov Yu.P., Sivtsov A.V. 1998. Polikristallicheskiyalmaz iz trubki Udachnaya (Yakutiya): mineralogo-geokhimicheskiye i geneticheskiye osobennosti [Polycrystalline diamond from Udachnaya pipe (Yakutia): mineral - geochemical and genetic features]. Litologiya i poleznye iskopayemye, pp. 588–603. (in Russian)

Gorshkov A.I., Selivostrov V.A., Baykov A.I., Anikin L.P., Sivtsov A.V., Dunin-Barkovskiy R.L. 1995. Kristallokhimiya i genezis of karbonado iz melanokratovykh bazaltoidov vulkana Avacha na Kamchatke [Crystal chemistry and genesis of carbonado from melanocratic basaltoids of Avacha volcano in Kamchatka]. Geologiya rudnykh mestorozhdeniy. 37(1):54–66. (in Russian)

Gorshkov A.I., Titkov S.V., Sivtsov A.V., Bershov A.V., Marfunin A.S. 1995. Pervye nakhodki samorodnykh metallov Cr, Ni i Fe v karbonado iz almaznykh mestorozhdeniy Yakutii (The first findings of native metals Cr, Ni and Fe in carbonado from diamond deposits of Yakutia). Geokhimiya. 4:588–591. (in Russian)

Griffin W.L., Cousens D.R., Ryan C.G., Sie S.H., Sulter G.F. 1989. Ni in chrome-pyropes garnets: a new geothermometer. Contr. Miner. Petrol., 103:199–202.

Griffin W.L., Gain S.E.M., Adams D.T., Huang J.X., Saunders M., Toledo V., Pearson N.J., O'Reilly S. 2016. First terrestrial occurrence of tistarite (Ti₂O₃) Ultra-low oxygen fugacity in the upper mantle beneath Mount Carmel, Israel. Geology. 44:815–818.

Griffin W.L., Toledo V., Bindi L., O'Reilly S.Y. 2019. Discussion of «Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags» by Litasov et al. Lithos, (in print).

Dyomin A.G. 2015. Ozernovskoye mestorozhdeniye kak novyy perspektivnyy rudnyy obyekt Tsentralnoy Kamchatki s kompleksnymi rudami na zoloto, volfram, srebro i med (svoyeobraziye geo-

logicheskogo stroyeniya, rudnyy potentsial, strategiya i metodika izucheniya) [Ozernovskoye deposit as a new promising ore object of Central Kamchatka with complex ores for gold, tungsten, silver and copper (a peculiarity of the geological structure, ore potential, strategy and methodology of study)]. Zoloto i tekhnologii. 1:100–106. (in Russian)

Dyomin A.G. 2018. Osobennosti rudoobrazovaniya s aktivnym uchastiyem vulkanicheskogo (pervichnogo) i regenerirovannogo gazov i raznoobraziye mineralno-syryevogo potentsiala ryada molodykh vulkanogenno-gidrotermalnykh mestorozhdeniy aktivnykh vulkanicheskikh poyasov (na primere Ozernovskogo zolotorudnogo mestorozhdeniya) [Features of ore formation with active participation of volcanic (primary) and regenerated gases, and the diversity of mineral and raw material potential of a number of young volcanic-hydrothermal deposits of active volcanic belts (by the example of the Ozernovskiy gold ore deposits)]. Regionalnoye osvoyeniye nedr. 6:20–42. (in Russian)

Deryagin B.V., Fedoseyev D.V. 1977. Rost almaza i grafita iz gazovoy fazy [Growth of diamond and graphite from the gas phase]. Moskva, Nauka, p. 116. (in Russian)

Dobretsov N.L., Kirdyashkin A.G., Kirdyashkin A.A. 2001. Glubinnaya geodinamika [Deep geodynamics]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, p. 409. (in Russian)

Dunin-Barkovskiy R.L., Anikin L.P., Vasilyev G.F. 2013. Almazy Kamchatki [Diamonds of Kamchatka]. Gornyy vestnik Kamchatki. 26:57–61. (in Russian)

Zhimulev Ye.I. 2008. Vliyaniye TiO₂ na genezis almazov (IIa) [Influence of TiO₂ on the genesis of diamonds (IIa)]. In: Struktura i raznoobraziye mineralnogo mira. Syktyvkar. Geoprint, pp. 244–245. (in Russian)

Zinchuk N.N., Koptil V.I. 2003. Tipomorfizm almazov Sibirskoy platformy [Typomorphism of diamonds of the Siberian Platform]. Moskva, Nedra, p. 603. (in Russian)

Ivanovskaya I.N., Shterenberg L.Ye., Musina S.F., Filonenko V.P. 1981. Ob izotopnom fraktsionirovaniy ugleroda pri tverdogaznom sinteze almazov [On isotopic fractionation of carbon during solid-phase synthesis of diamonds]. Geokhimiya. 9:1415–1417. (in Russian)

Haggerty S.E. 1999. A Diamond Trilogy: Superplumes, Supercontinents and Supernovae. Sciences. 285:851–860.

Howell D., Griffin W.L., Yang J., Gain S., Stern R.A., Huang J.X., Pearson N.J. 2015. Diamond in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environments? Earth and Planetary Science Letters. 430:284–295.

Kaminskiy F.V. Almazonosnost nekimberlitovykh izverzhennykh porod [Diamondiferousness of non-kimberlite igneous rocks]. Moskva, Nedra, p. 173. (in Russian)

Kaminskiy F.V. 2007. Non-kimberlitic diamondiferous igneous rocks: 25 years after. *In: Kimberlite and Related Rocks of India.* Fareeduddin and Rao, M.S. (Eds), Special Issue of Journal Geological Society of India. 69(3):557–575.

Kaminskiy F.V., Patoka M.G., Sheymovich V.S. 1979. O geologo-tektonicheskom polozhenii almazonosnykh bazaltov Kamchatki [On the geological and tectonic position of the diamondiferous basalts of Kamchatka]. Doklady AN. 246(3):679–682. (in Russian)

Kaminskiy F.V., Wirth R., Anikin L.P., Schreiber A. 2019. «Kamchatite» diamond aggregate from northern Kamchatka, Russia: New find of diamond formed by gas phase condensation or chemical vapor deposition. *American Mineralogist.* 104(1):140–149. doi: 10.2138/am-2018-6708.

Karpov G.A., Silayev V.I., Anikin L.P., Vasilyev Ye.A., Vergasova L.P. 2017a. Vulkanogenny uglerodnyy paragenезis na Kamchatke [Volcanogenic carbon paragenesis in Kamchatka]. *Istoriya nauki i tekhniki.* 7:66–77. (in Russian)

Karpov G.A., Silayev V.I., Anikin L.P., Mokhov A.V., Gornostayeva T.A., Sukharev A.Ye. 2017b. Eksplozivnaya mineralizatsiya [Explosive mineralization]. *In: Tolbachinskoye Treshchinnoye izverzheniye 2012–2013 gg.* Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, pp. 241–255. (in Russian)

Karpov G.A., Silayev V.I., Anikin L.P., Rakin V.I., Vasilyev Ye.A., Filatov S.K. 2014. Almazы i soputstvuyushchiye mineraly v produktakh Treshchin-nogo Tolbachinskogo izverzheniya 2012–2013 gg. [Diamonds and related minerals in the products of the Tolbachinskiy Fissure eruption 2012–2013]. *Vulkanologiya i seysmologiya.* 6:3–20. (in Russian)

Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N., Sobolev N.V. 2001. Kristallomorfologicheskaya evolyutsiya prirodnoгo almaza v protsessakh rastvoreniya: eksperimental'nyye dannyye [Crystal-morphological evolution of natural diamond in dissolution processes: experimental data]. Doklady AN. 380(5):656–660. (in Russian)

Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. 2002. Morfologicheskoye znachenіye figur travleniya na gran-yakh {111} prirodnoгo almaza [Morphological significance of etching figures on the {111} faces of natural diamond]. *In: Novyye idei i kontseptsii v mineralogii.* Syktyvkar. Geoprint, p. 170–171. (in Russian)

Kvasnitsa V.N. 1998. Prostye formy kristallov prirodnoгo almaza [Simple forms of natural diamond crystals]. *In: Teoreticheskaya, mineralo-*

gicheskaya i tekhnologicheskaya kristallografiya. Materialy II Uralskogo kristallograficheskogo soveshchaniya. Syktyvkar. Geoprint, pp. 70–71. (in Russian)

Kvasnitsa V.N., Koptil V.I., Zinchuk N.N. 1998. Morfologicheskіye i konstitutsionnye osobennosti mikrokristallov almaza iz kimberlitov [Morphological and constitutional features of diamond microcrystals from kimberlites]. *In: Teoreticheskaya, mineralogicheskaya i tekhnologicheskaya kristallografiya. Materialy II Uralskogo kristallograficheskogo soveshchaniya.* Syktyvkar. Geoprint, pp. 125–126. (in Russian)

Kvasnitsa V.N., Smoleva I.V., Silayev V.I. 2012. Ob izotopnom sostave ugleroda, forme i okraske mikroalmazov iz Samotkanskoy rossypi (Ukrainskiy shchit) [On the isotopic composition of carbon, the shape and color of microdiamonds from the Samotkanskaya placer (Ukrainian Shield)]. *In: Kristallicheskoye i tverdoye nekrystallicheskoye sostoyaniya mineralnogo veshchestva.* Syktyvkar. Geoprint, pp. 167–169. (in Russian)

Kvasnitsa V.N., Silayev V.I., Smoleva I.V. 2016. Ob izotopnom sostave ugleroda v almazakh Ukrainy i ikh veroyatnom poligenezе [On the isotopic composition of carbon in diamonds of Ukraine and their probable polygenesis]. *Geokhimiya.* 11:984–999. (in Russian)

Kovalchuk O.Ye., Lipashova A.N., Bogush I.N. 2008. K voprosu o pervoistochnikakh almazov iz rossypey Leno-Anabarskogo mezhdurechya [On the problem of primary sources of diamonds from the placers of the Lena-Anabar interfluve]. *In: Problemy prognozirovaniya i poiskov mestorozhdeniy almazov na zakrytykh territoriyakh.* Yakutsk. Izd-vo YANTS SO RAN, pp. 169–176. (in Russian)

Kropotova O.I., Grinenko V.A., Bezrukov G.N. 1967. K voprosu o vozmozhnykh izotopnykh effektakh pri obrazovanii almazov [On the problem of possible isotope effects in the formation of diamonds]. *Geokhimiya.* 8:1003–1004. (in Russian)

Kutyayev F.Sh., Ivanov B.V., Ovsyannikov A.A., Anikin L.P., Simonova L.S. 1980. Ekzoticheskіye lavy Avachinskogo vulkana (avachity) [Exotic lavas of the Avachinskiy volcano (avachites)]. Doklady AN SSSR. 335(5):1240–1243. (in Russian)

Kutyayev F.Sh., Kutyeva G.V. 1975. Almazы v bazaltoidakh Kamchatki [Diamonds in the basaltoids of Kamchatka]. DAN SSSR. 221(1):183–186. (in Russian)

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. 2019a. Comparison of enigmatic diamonds from the Tolbachik arc volcano (Kamchatka) and Tibetan ophiolites: Assessing the role of contamination by

synthetic materials. *Gondwana Research*. doi: 10.1016/j.gr.2019a.04.007.

Litasov K.D., Kagi H., Bekker T.B., Hirata T., Makino Y. 2019b. Cuboctahedral type Ib diamonds in ophiolitic chromitites and peridotites: the evidence for anthropogenic contamination. *High Pressure Research*. doi: 10.1080/08957959.2019b.1616183.

Litasov K.D., Kagi H., Bekker T.B. 2019b. Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags. *Lithos*. doi: 10.1016/j.lithos.2019b.05.013.

Logvinova A.M., Virt R., Tomilenko A.A., Bulbak T.A., Teylor L.A., Sobolev N.V. 2016. Rol protsessov subduksii v obrazovanii almazov peridototovogo paragenezisa iz kimberlitov Yakutii [The role of subduction processes in the formation of diamonds of peridotite paragenesis from kimberlites of Yakutiya]. In: *Sovremennye problemy teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii (Yushkinskiye chteniya-2016)*. Syktyvkar. IG Komi NTS UrO RAN, pp. 46–77. (in Russian)

Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Soboleva N.V. 2008. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation. *Eur. J. Mineral.*, 20:317–331.

Lonsdale K., Milledge H.J. 1959. X-ray Studies of synthetic diamonds. *Mineral. Mag.*, 32 (246): 185–201.

Makeyev A.B., Kriulina G.Yu. 2012. Metallicheskiye plonki na poverkhnosti i v obyeme kristallov almaza [Metallic films on the surface and inside of diamond crystals]. *Zapiski VMO*. 1:101–114. (in Russian)

Mineyeva R.M., Speranskiy A.V., Titkov S.V., Bershov L.V. 1994. Novyy paramagnitnyy tsentr nikelya v almaze [New paramagnetic center of nickel in diamond]. *Doklady AN SSSR*. 334(6):755–758. (in Russian)

Nadolinny V.A., Yeliseev A.P. 1993. New paramagnetic nickel-containing centres in diamond. *Diamond Related Materials*. 3(1–2):17–21.

Nadolinny V.A., Yeliseev A.P. 1994. Fotokhromnye tsenty v almaze [Photochromic centers in diamond]. *Zhurnal strukturnoy khimii*. 35(6): 74–81. (in Russian)

Nemilova A.V. 1956. Sintez almazov [Synthesis of diamonds]. *Zapiski VMO*. 85(2):202–204. (in Russian)

Nemilova A.V. 1960. O sinteze almazov [On the synthesis of diamonds]. *Zapiski VMO*. 89(4):453–455. (in Russian)

Oleynikov O.B., Barashkov Yu.P. 2005. Osobennosti khimicheskogo sostava silikatnykh plynok na kristallakh almaza iz rossypnogo mestorozhdeniya

Ebelyakh i ikh genezis [Features of the chemical composition of silicate films on diamond crystals from the Ebelyakh placer deposit and their genesis]. *Otechestvennaya geologiya*. 5:42–47. (in Russian)

Petrovsky V.A. 2001. Opyt proizvodstva sinteticheskikh kristallov almazov i izdeliy na ikh osnove [Experience of production of diamonds synthetic crystals and workpieces based on them]. In: *Almazy i almazonosnost Timano-Uralskogo regiona. Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya*. Syktyvkar. Geoprint, pp. 228–230. (in Russian)

Petrovsky V.A., Samoylovich M.I. 2001. Genezis almazov v eksperimentalnykh i prirodnykh sistemakh [Genesis of diamonds in experimental and natural systems]. In: *Almazy i almazonosnost Timano-Uralskogo regiona. Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya*. Syktyvkar. Geoprint, pp. 206–207. (in Russian)

Petrovsky V.A., Samoylovich M.I., Sanzharlinskiy N.G., Khryapenkov S.Ye. 1996. Tekhnologicheskiye osobennosti legirovaniya sinteticheskogo poluprovodnikovogo almaza [Technological features of synthetic semiconductor diamond alloying]. *Syktyvskiy mineralogicheskiy sbornik*. 25:140–148. (in Russian)

Petrovsky V.A., Samoylovich M.I., Filippov V.N., Shilov Yu.A. 2001. Pogranichnyy sloy v sisteme almaz-grafit i yego rol v protsesse almazobrazovaniya [The bounding layer in the diamond-graphite system and its role in the process of diamond formation]. *Syktyvskiy mineralogicheskiy sbornik*. 30:50–65. (in Russian)

Petrovsky V.A., Sukharev A.S., Vasilyev Ye.A. 2018. Spektroskopicheskiye osobennosti impaktnykh almazov [Spectroscopic features of impact diamonds]. In: *Sovremennye problemy teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii (Yushkinskiye chteniya-2018)*. Syktyvkar. Geoprint, pp. 102–103. (in Russian)

Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Zinchuk N.N. 2001. Anomalnyye kimberlity Sibirskoy platformy i kratona Sleyv, Kanada, ikh vazhneyshiye osobennosti v svyazi s problemoy prognozirovaniya i poiskov [Anomalous kimberlites of the Siberian Platform and craton Slave, Canada, their most important features in connection with the problem of forecasting and prospecting]. In: *Almazy i almazonosnost v Timano-Uralskom regione*. Syktyvkar. Geoprint, pp. 19–21. (in Russian)

Pokhilenko N.P., Shumilova T.G., Afanasyev V.P., Litasov K.D. 2019. Nakhodki almazov na Kamchatke (vulkany Tolbachik i Avachinskiy): prirodnyy fenomen ili kontaminatsiya sinteticheskim materialom? [Diamond findings in Kamchatka (Tolbachik and Avachinskiy volcanoes): a natural phenomenon or contamination with synthetic mate-

- rial?]. *Geologiya i geofizika*. 60(5):605–618. (in Russian)
- Ragozin A.L., Shatskiy V.S., Zedgenizov D.A. 2009. Novye dannye o sostave sredey kristallizatsii almazov V raznovidnosti iz rossypey Severo-Vostoka Sibirskoy platformy [New data on the composition of the crystallization medium of diamonds of the V variety from placers of the North-East of the Siberian Platform]. *Doklady AN*. 425(4):527–531. (in Russian)
- Ryan C.G., Griffin W.L. 1996. Garnet geotherms: pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. *J. Geophys. Res.*, 101:5611–5625.
- Selivorstov V.A. 2009. Termobarofilnye mineralnye paragenезisy almazonosnogo shchelo-chno-ultoraosnovnogo vulkanicheskogo kompleksa Vostochnoy Kamchatki [Thermobarophilic mineral paragenesis of diamondiferous alkaline ultramafic volcanic complex of East Kamchatka]. *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle*. 1:10–30. (in Russian)
- Seliverstov V.A., Kaminsky F.V. 1994. High-pressure mineral associations in alkaline ultramafic volcanics of Kamchatka Peninsula, Russia. *International Volcanological Congress, Ankara, 1994. Volume of Abstracts, Ankara, Turkey*, pp. 160.
- Sergeyeva O.S. 2000. Morfologicheskiye osobennosti almazov iz trubki imeni V. P. Griba [Morphological features of diamonds from a pipe named after V.P. Grib]. *In: Ocherki po geologii i poleznym iskopayemym Arkhangel'skoy oblasti. Arkhangel'sk. Izd-vo Pomorskogo gosuniversiteta*, pp. 97–102. (in Russian)
- Shatskiy V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Reutskiy V.N. 1981. Variatsii izotopnogo sostava ugleroda v almazakh iz rossypey Severo-Vostoka Sibirskoy platformy [Variations of the carbon isotopic composition in diamonds from placers of the North-East of the Siberian Platform]. *In: Mater. XIX Simpoziuma po geokhimii izotopov im. A. P. Vinogradova. Moskva, GEOKHI*, pp. 395–397. (in Russian)
- Shcheka S.A., Ignatyev A.V., Nechayev V.P., Zvereva V.P. 2006. Pervye almazy iz rossypey Primorya [The first diamonds from placers of Primorye]. *Petrologiya*. 14:1–19. (in Russian)
- Shilo N.A., Kaminsky F.V., Palandzhyan S.A., Tilman S.M., Tkachenko L.A., Lavrova L.D., Shepeleva K.A. 1978. First diamond finding in Alpine-type Ultramafic rocks of the Northeastern USSR. *Doklady Earth Science*. 241:179–182.
- Shilo N.A., Kaminsky F.V., Palandzhyan S.A., Tilman S.M., Tkachenko L.A., Lavrova L.D., Shepeleva K.A. 1978. Pervyye nakhodki almazov v ultramafitakh Severo-Vostoka SSSR [The first findings of diamonds in ultramafic rocks of the North-East of the USSR]. *DAN SSSR*. 241(4):933–936. (in Russian)
- Silaev V.I. 2006. Zlatokudraya khozyayka almaznoy reki [The golden-haired hostess of the diamond river]. *Vestnik Instituta geologii Komi NTS UrO RAN*. 8:46–50. (in Russian)
- Silaev V.I., Anikin L.P., Shanina S.N., Karpov G.A., Vasil'yev Ye.A., Shuy'skiy A.S., Smoleva I.V., Kisilova D.V., Martirosyan O.V., Vergasova L.P. 2018. Abiogennoye kondensirovannyye organicheskiye polimery v produktakh sovremennogo vulkanizma v svyazi s problemoy vozniknoveniya zhizni na Zemle [Abiogenic condensed organic polymers in the products of modern volcanism in connection with the problem of the origin of life on the Earth]. *Syktyvkar. Geoprint*, p. 128. (in Russian)
- Silaev V.I., Vergasova L.P., Vasilyev Ye.A., Karpov G.A., Sukharev A.Ye., Filatov S.K. 2016. Mikroparagenезis almaza i samorodnogo alyumi-niya v produktakh sovremennogo vulkanizma [Microparagenesis of diamond and native aluminum in products of modern volcanism]. *Vulkanologiya i seysmologiya*. 6:71–77. (in Russian)
- Silaev V.I., Karpov G.A., Anikin L.P., Vasilyev Ye.A., Vergasova L.P., Smoleva I.V. 2019a. Mineralno-fazovyy paragenезis v eksplozivnykh produktakh sovremennykh izverzheniy vulkanov Kamchatki i Kuril. Chast 1. Almazy, uglerodnyye fazy, kondensirovannyye organoidy [Mineral-phase paragenesis in explosive products of modern eruptions of Kamchatka and Kuril volcanoes. Part 1. Diamonds, carbon phases, condensed organoids]. *Vulkanologiya i seysmologiya*. 5:54–67. (in Russian)
- Silaev V.I., Karpov G.A., Anikin L.P., Vergasova L.P., Filippov V.N., Tarasov K.V. 2019b. Mineralno-fazovyy paragenезis v eksplozivnykh produktakh sovremennykh izverzheniy vulkanov Kamchatki Kuril. Chast 2. Mineraly-sputniki almazov tolbachinskogo tipa [Mineral-phase paragenesis in explosive products of modern eruptions of Kamchatka Kuril volcanoes. Part 2. Associated minerals of diamond of the Tolbachin type]. *Vulkanologiya i seysmologiya*. 5:36–49. (in Russian)
- Silaev V.I., Karpov G.A., Rakin V.I., Anikin L.P., Vasilyev V.A., Petrovsky V.A. 2015. Almazy v produktakh Treshchinnogo Tolbachinskogo izverzheniya 2012–2013, Kamchatka [Diamonds in the products of Tolbachik fissure eruption 2012–2013, Kamchatka]. *Vestnik Permskogo Universiteta. Geologiya*. 1(26):6–27. (in Russian) doi: 10.17072/psu.geol.26.6
- Silaev V.I., Kuz'min I.A., Kolyamkin V.M., Vasilyev Ye.A., Sukharev A.Ye., Smoleva I.V., Filippov V.N., Kurbatova N.S., Khazov A.F., Petrovsky V.A. 2017. Tuffizitovyye almazy na Yeniseyskom Kryazhe [Tuffisite diamonds on the Yenisei Ridge]. *Vestnik*

- Permskogo universiteta. *Geologiya*. 16(4):304–32. (in Russian) doi: 10.17072/psu.geol.16.4.304
- Silaev V.I., Petrovsky V.A., Sukharev A.Ye.* 2006. Izotopnaya neodnorodnost ugleroda v mantiynykh proizvodnykh, vklyuchaya karbonado [Isotopic heterogeneity of carbon in mantle derivatives, including carbonado]. *Syktvykar. Geoprint*, p. 40. (in Russian)
- Silaev V.I., Petrovsky V.A., Sukharev A.Ye., Martins M.* 2005. Novyy vklad v mineralogiyu karbonado: rezyume itogov issledovaniy [New contribution to carbonado mineralogy: summary of research results]. *In: Geologiya almaza – nastoyashchee i budushchee. Voronezh. Izd-vo Voronezhskogo gos. univ.*, pp. 695–705. (in Russian)
- Sitnikova Ye.S., Shatskiy V.S.* 2009. Novyye dannye kristallizatsii almazov v metamorficheskikh porodakh Kokchetavskogo massiva po rezul'tatam IK-Furye spektroskopii [New data on diamond crystallization in metamorphic rocks of the Kokchetav massif according to the results of IR Fourier spectroscopy]. *Geologiya i geofizika*. 10:1095–1103. (in Russian)
- Skuzovatov S.Yu., Zadgenizov D.A., Rakevich A.L., Shatskiy V.S., Martynovich Ye.F.* 2015. Polistadiynny rost almazov s oblakopodobnymi mikrovklyucheniymi iz kimberlitovoy trubki Mir: po dannym izucheniya opticheski-aktivnykh defektov (Polystage growth of diamonds with cloud-like microinclusions from a kimberlite pipe Mir: according to the study of optically active defects). *Geologiya i geofizika*. 56(1–2):426–441. (in Russian)
- Smit K.V., D'Haenens-Johannsson, U.F.S., Howell D., Loudin L.C., Wang W.* 2018. Deformation related spectroscopic features in natural Type 1b-1aA diamonds from Zimmi (West African Craton). *Mineralogy and Petrology*. doi: 10.1007/s00710-018-0587-6.
- Sobolev Ye.V.* 1978. Azotnye tsentry i rost kristallov prirodnogo almaza [Nitrogen centers and crystal growth of natural diamond]. *In: Problemy petrologii zemnoy kory i verkhney mantii. Novosibirsk. Nauka*, pp. 245–255. (in Russian)
- Titkov S.V., Gorshkov A.I., Solodova Yu.P., Ryabchikov I.D., Magazina L.O., Sivtsov A.V.* 2006. Mineralnyye vklyucheniya v almazakh kubicheskogo gabitusa iz mestorozhdeniy Yakutii po dannym analiticheskoy elektronnoy mikroskopii [Mineral inclusions in cubic habit diamonds from Yakutia deposits according to analytical electron microscopy]. *Doklady AN*. 410(2):255–258. (in Russian)
- Tolansky S., Suganawa J.* 1960. Some growth characteristics of syntetic diamonds. *Ind. Diamond Rev.*, 20(230):1526–1527.
- Ukhanov A.V., Nikolskaya N.Ye., Galimov E.M., Koptil V.I., Zinchuk N.N.* 2005. Izotopnyy sostav ugleroda almazov korennykh i rossypnykh mestorozhdeniy Yakutskoy almazonosnoy provintsii [Carbon isotope composition of diamonds of primary and placer deposits of the Yakutsk diamondiferous province]. *In: Geologiya almaza – nastoyashchee i budushchee. Voronezh. Izd-vo Voronezhskogo univ.*, pp. 1095–1110. (in Russian)
- Wirth R., Rocholl A.* 2003. Nano Crystalline diamond from the Earth's mantle underneath Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters*. 211(3):357–369.
- Yang J., Bai W., Fang Q., Meng F., Chen S., Zhang Z., Rong H.* 2007. Discovery of diamond and an Unusual mineral group from the podiform chromite Ore. Polar Ural. *Geology in China*. 34(5):950–953.
- Zelenski M., Taran Yu.* 2011. Geochemistry of volcanic and hydrothermal gases of Mutnovsky volcano, Kamchatka: Evidence for mantle, slab and atmosphere contributions to fluids of a typical arc volcano. *Bulletin of Volcanology*. 73(4):373–394. doi: 10.1007/s