

## МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 552.321.6 + 551.214

**Алмазы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013, Камчатка****В.И. Силаев<sup>а</sup>, Г.А. Карпов<sup>б</sup>, В.И. Ракин<sup>а</sup>, Л.П. Аникин<sup>б</sup>,  
Е.А. Васильев<sup>с</sup>, В.Н. Филиппов<sup>а</sup>, В.А. Петровский<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт геологии Коми НЦ РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54. E-mail: silaev@geo.komisc.ru<sup>б</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9. E-mail: karпов@kscnet.ru<sup>с</sup>Горный университет, 199164, Санкт-Петербург, 21 линия, 2  
E-mail: symphy12@mail.ru*(Статья поступила в редакцию 20 января 2015 г.)*

*Посвящается памяти Фариды Шакировича Кутыева,  
первооткрывателя алмазов в камчатских вулканитах*

Алмазы обнаружены в пузыристых андезибазальтах трещинного Толбачинского извержения 27.12.2012–9.10.2013. Они представляют собой хорошо образованные, изометричные, плоскогранно-острореберные кристаллы размером до 700 мкм с примерно равновеликими гранями октаэдра и куба. В качестве дополнительных выступают грани (в последовательности встречаемости) ромбододекаэдра {110}, тетрагон-триоктаэдра {131} и тригон-триоктаэдра {332}. В режиме катодолюминесценции в кристаллах выявляется четкая секториальная неоднородность, обусловленная комбинацией пирамид нарастания граней октаэдра и куба. Часть толбачинских алмазов представляет собой двойниковые сростки по шпинелевому закону. В углублениях и ямках на гранях кристаллов наблюдаются выделения Mg-Fe- и Fe- силикатов, Ca-Mg- силикатов, алюмосиликатов, сульфатов, оксидов железа, самородных металлов и сплавов состава Fe, Ni-Cu, Cu-Sn-Fe. Фазовая диагностика исследуемых зерен была проведена рентгеноструктурным и раман-спектроскопическим методами. Вычисленный по рентгенограмме параметр элементарной ячейки составил 0.3556 (3) нм. Раман-спектр представлен единственной сильной линией 1332 см<sup>-1</sup> с  $\Delta_{1/2}$  (FWHM) = 5–7 см<sup>-1</sup>, отвечающей алмазу. В ИК-спектрах поглощения зарегистрированы только линии при 1345 и 1130 см<sup>-1</sup>, отвечающие структурным C-дефектам. Часть таких дефектов находится в положительном зарядовом состоянии N<sup>+</sup> (линия при 1332 см<sup>-1</sup>). Термическое окисление толбачинских алмазов начинается при относительно низкой для алмазов температуре 740–750 °С, а кульминация приходится на 920–960 °С, совпадая с аналогичными данными для кимберлитовых алмазов. Исследованные образцы характеризуются весьма слабо геохимически дифференцированной ассоциацией элементов-примесей и весьма устойчивым изотоп-

ным составом углерода, не выходящими за пределы  $-27...-22$  ‰. Своеобразие кристалломорфологических, спектроскопических, минералого-геохимических и изотопно-геохимических свойств дает основание отнести толбачинские алмазы к ранее неизвестному флюидо-вулканогенно-эруптивному или толбачинскому генетическому типу.

Ключевые слова: *трещинное Толбачинское извержение, алмазы, кристалломорфология, спектроскопия, микроэлементы, изотопия углерода.*

DOI: 10.17072/psu.geol.26.6

## Введение

В настоящее время происходит неуклонное сокращение потенциала открытия новых алмазных месторождений кимберлитового (лампроит - кимберлитового) типа – основы современной алмазодобывающей промышленности. Это рано или поздно приведет к острейшему кризису, поскольку промышленное и ювелирное использование алмазов только возрастает.

Главным фактором снижения эффективности поисков алмазных месторождений является, во-первых, укоренившееся в сознании специалистов представление об их образовании лишь в пределах кратонов архей-раннепротерозойской консолида-

ции, а во-вторых, ориентация только на алмазоносные кимберлиты.

Тем не менее с начала XX века [45] непрерывно накапливаются данные о существовании в природе так называемых некимберлитовых алмазных месторождений [18, 19, 22, 38], приуроченных к карбонатитам [4], гипербазитовым массивам [9, 10, 50, 51, 54, 65], эглогит-гипербазитовым комплексам [2, 5], золотоплатиновым россыпям, образовавшимся за счет гипербазитов и ультраосновных вулканитов [1, 29, 52, 53], пикритами [12, 23], континентальным, островодужным и океаническим базальтоидам [13, 21, 30, 64], надсубдукционным УНРТ-комплексам метаморфитов [17, 31, 56].



**Рис. 1.** Один из вариантов карты распространения проявлений плутонических (а) и вулканических (б) алмазоносных некимберлитовых магматитов (по Ф. В. Каминскому, 2012). Цветом отмечены проявления алмазов на Камчатке

Известные проявления алмазов в некимберлитовых породах (рис. 1) по продуктивности пока уступают собственно кимберлитам, однако пользуются гораздо более широким распределением по геотектоническим структурам и геодинамическим обстановкам, включая средин-

ные массивы, интра-, окраинно- и межконтинентальные складчатые пояса, аккреционные призмы, островные дуги и даже срединно-океанические хребты. Уже в настоящее время можно предполагать, что обнаруживаемые в нетрадиционных геологических обстановках алмазные ме-

сторождения могут в перспективе оказаться эффективным компенсатором сокращающегося потенциала кимберлитовых месторождений. Однако движение к такой цели сильно тормозится низким уровнем изученности некимберлитовых алмазов, данные о кристалломорфологии, реальной структуре, минералогеохимических и изотопно-геохимических особенностях которых являются все еще крайне ограниченными.

Обнаружение значительной алмазности продуктов последнего крупного извержения на Толбачинском вулкане (Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия ИВиС ДВО РАН – ТТИ-50, 27.12.2012–09.10.2013) и начатая нами программа комплексных исследований [13, 24, 25] позволяют надеяться на радикальное улучшение ситуации в области знаний о некимберлитовой алмазности.

### Методы исследований

В процессе исследований толбачинских алмазов использовались методы оптической микроскопии (Полам Р-312 в комплекте с компьютеризированным комплексом OLYMPUS BX51); кулонометрического титрования по величине рН (экспресс-анализатор Ан-7529М); аналитической сканирующей электронной микроскопии (JSM-6400, оснащенный энергодисперсионным и волновым спектрометрами); рентгеновского (Shimadzu XRD-6000) и термического (Netzsch STA409 PC/PG) анализов; ИК-спектроскопии поглощения (Vertex 70 с микроскопом Hyperion1000); рамановской спектроскопии (Renishaw inVia, лазеры 514 и 785 нм); электронного парамагнитного резонанса; ИСП-МС с использованием лазерного пробоотбора (установка UP-213, лазер Nd:YAG, 213 нм) и масс-спектрометра ELEMENT фирмы Finnigan Mat; изотопной масс-спектрометрии (аналитический комплекс, состоящий из элементного анализатора FlashEA-HT 1112, газового коммутатора Conflo IV и масс-спектрометра DeltaV+ (Finnigan)).

### Кристалломорфология

В настоящее время из относительно небольших проб вулканитов ТТИ-50 извлечено несколько сотен монокристалльных алмазов размером от 250 до 700 мкм (рис. 2а). Это можно сравнить лишь с фактами аномального обогащения алмазами древних коматиитов (77 алмазов в 1 кг пробы) на месторождении Дачин в Индии [6] и необычной слюдисто-ортоклазовой магматической породы (1500 алмазов в 28-килограммовой пробе), найденной в Канаде [48].

Зерна толбачинских алмазов обнаружены главным образом в порах пузыристых андезибазальтовых лав Прорыва Набоко. При этом сростаний алмазов со стеклофазой и минералами собственно вулканитов обнаружено не было. По окраске алмазы варьируются от бесцветных до зеленовато-желтых, характеризующаяся хорошо выраженным кубоктаэдрическим габитусом (рис. 2б). В сканирующем электронном микроскопе алмазы большей частью представляют собой изометричные, плоскогранно-острореберные индивиды с примерно равновеликими гранями октаэдра и куба (рис. 3, а–д). В качестве дополнительных выступают грани (в последовательности встречаемости) ромбододекаэдра {110}, тетрагон-триоктаэдра {131} и тригон-триоктаэдра {332}. В центре как октаэдрических, так и кубических граней наблюдаются довольно крупные (15–80 мкм) впадины, являющиеся, скорее всего, ямками диффузионного голодания. Кроме того, на кубических гранях встречаются ямки с индукционными поверхностями, появление которых обычно обусловлено захватом сингенетических включений при нарастании граней куба от ребер к центру. На многих гранях отмечаются пирамидальные ямки травления размером 1–5 мкм (рис. 3е), возникающие на местах выхода дислокаций. Более существенного растворения толбачинские алмазы не претерпели, на что указывает сохранение на них практически идеально острых ребер.

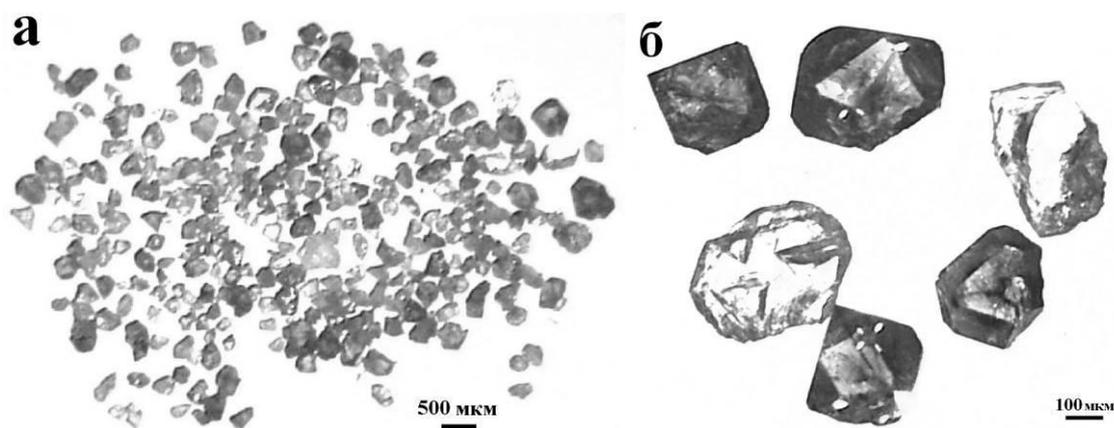


Рис. 2. Внешний вид (а) и типичный габитус (б) толбачинских алмазов

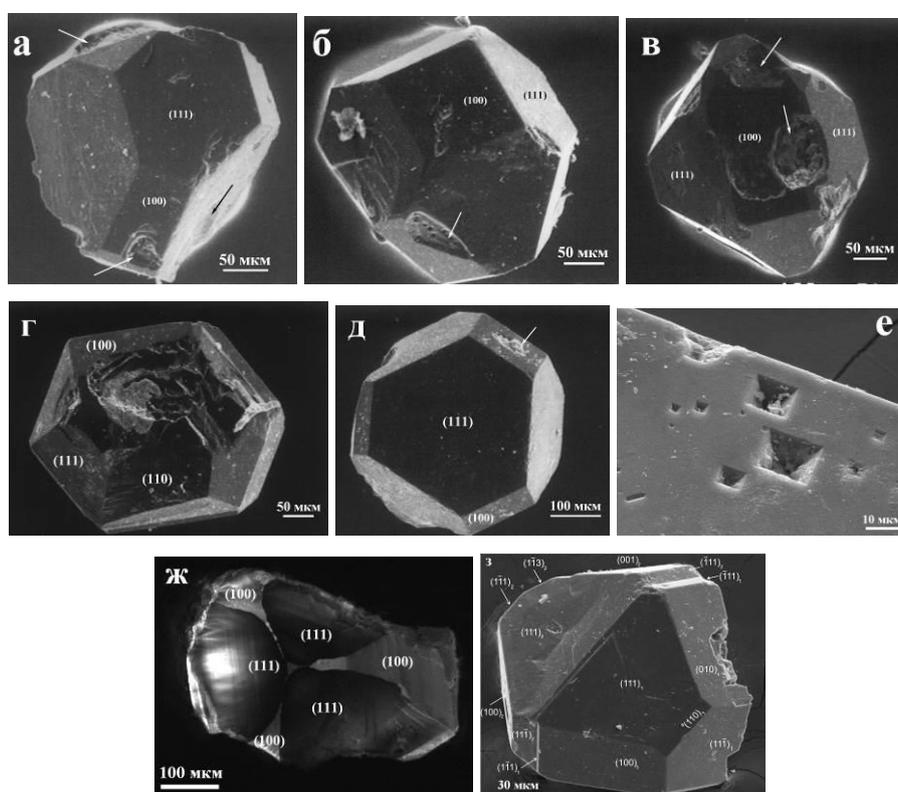


Рис. 3. Габитус индивидов (а–д), дислокационные ямки травления на кубической грани (е), картина анатомического строения (ж) и типичный двойник (з)

В режиме катодолюминесценции в толбачинских кристаллах выявляется четкая секториальная неоднородность, обусловленная комбинацией пирамид нарастания двух типов: более широких, темных и однородных – для граней октаэдра, и узких, особенно в центральной части кристалла, тонкозональных – для граней куба (рис. 3ж). Согласно онтогеническим кри-

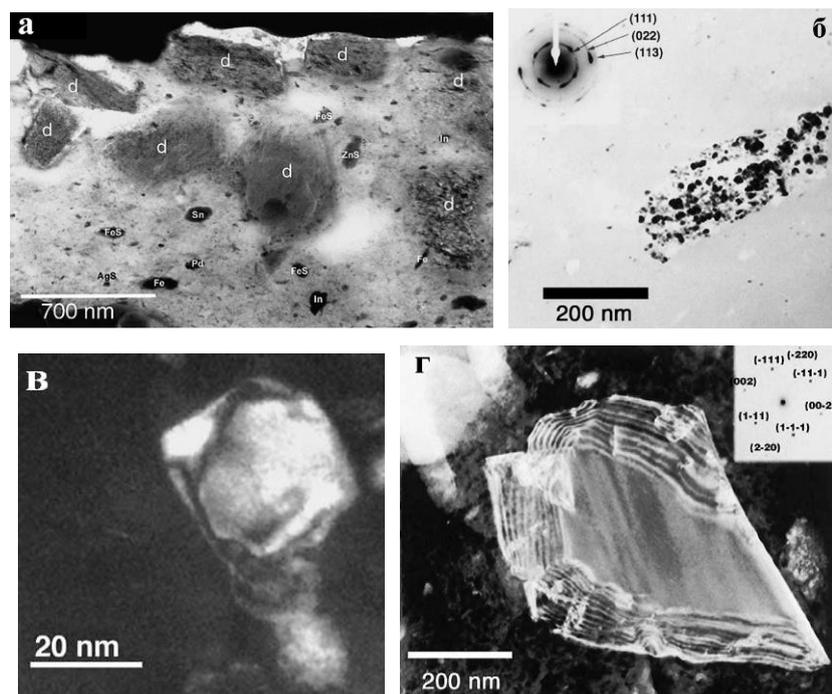
териям [32], толбачинские алмазы начинали расти как октаэдр, затем на них появились узкие быстро нарастающие грани куба, которые лишь к окончанию ростовой истории стали габитусообразующими. В центре таких кристаллов наблюдается октаэдрический зародыш, характеризующийся, как известно, минимальной поверхностной энергией. Таким образом,

анатомия толбачинских алмазов вполне согласуется с классической теорией роста кристаллов [49]. Раннее зарождение кубических граней и устойчивый кубооктаэдрический габитус свидетельствуют о кристаллизации в условиях более низких температур (1800–2000 °С), чем температуры кристаллизации кимберлитовых октаэдрических кристаллов (2200–2500 °С).

Часть зерен алмазов представляет собой двойниковые сростки по шпинелевому закону (рис. 3з). Плоскостью двойничкования выступает грань  $(11\bar{1})$  первого субиндивида. Угловое несогласие при двойничковании не превышало  $1^\circ$ . Простые формы на субиндивидах – октаэдр, куб, ромбододекаэдр  $\{110\}$  и тетрагонтриоктаэдр  $\{311\}$ . Кроме того, на первом субиндивиде на ребре между гранями  $(100)_1$  и  $(11\bar{1})_1$  наблюдается узкая грань

$(31\bar{1})_1$  тетрагонтриоктаэдра. На втором субиндивиде видно ребро тетрагонтриоктаэдра  $\{311\}$ .

Наиболее близкими геогенетическими аналогами толбачинских алмазов являются алмазы, выявленные недавно в океанических базальтах на Гавайских островах [64]. Однако в этом случае в базальтовом стекле были обнаружены главным образом гломерообразные агрегации алмазной фазы нанометровой размерности и лишь единичные монокристаллы неопределенного габитуса размером около 1 мкм (рис. 4), т. е. в сотни раз мельче, чем на Толбачике. В связи с офиолитовыми гипербазитами выявлены более крупные алмазы, соразмерные с толбачинскими, но исключительно октаэдрического габитуса [9, 10, 54, 65].

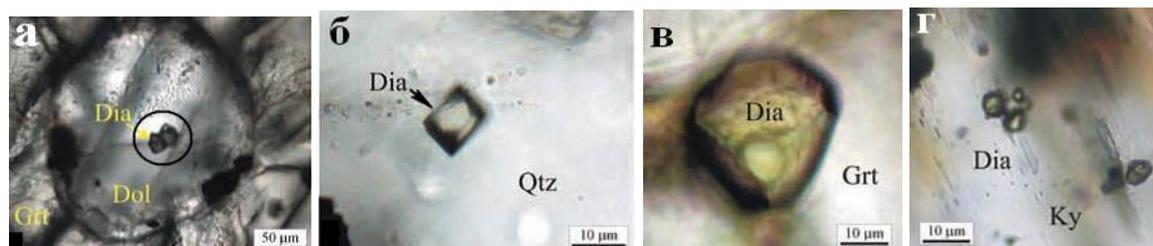


**Рис. 4.** Включения алмазов в океанических базальтах вулкана Солт-Лейк, Гавайские острова: а, б – гломероагрегации (d) кристаллитов размером от первых до сотен нанометров; в, г – единичные кристаллы субмикронного размера (по Р. Вирту и А. Рочолу [64])

Отличными от толбачинских являются и алмазы в УНРТ-комплексах метаморфитов [59]. В этом случае в качестве включений в породообразующих минералах наблюдаются кристаллики кубическо-

го габитуса, зачастую скелетные, размером в пределах 10–50 мкм (рис. 5).

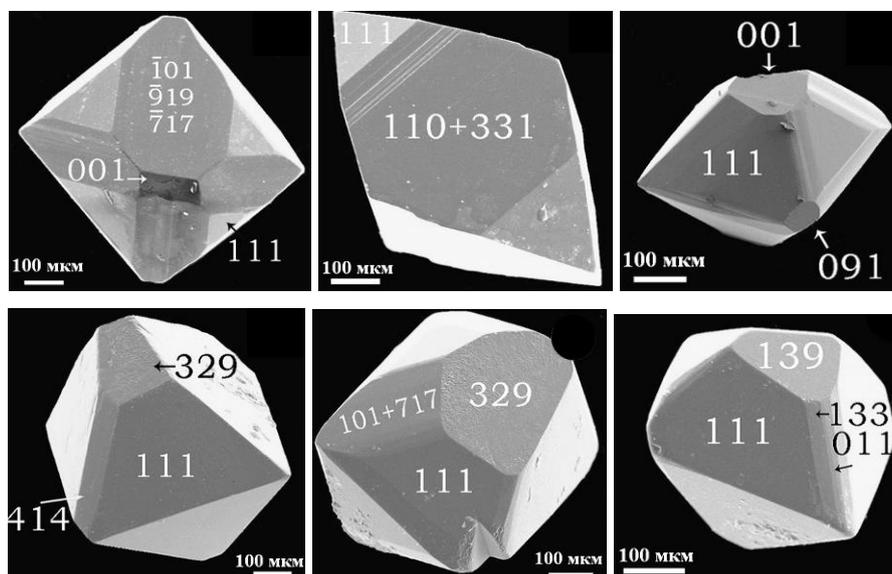
Весьма показательным является также сравнение толбачинских алмазов с микроалмазами из кимберлитовых трубок.



**Рис. 5.** Включения микроалмазов (Dia) в породообразующих минералах – доломите (Dol), кварце (Qtz), гранате (Grt), кyanите (Ky) (по М. Перраки и др. [59])

Последние, по данным В. Н. Квасницы [57], характеризуются полиэдричностью из-за присутствия на их поверхности громадного множества мелких граней, в том числе с большими значениями индексов,

отвечающих неустойчивым в процессе роста простым формам (рис. 6). Даже по сильно огрубленному габитусу кимберлитовые микроалмазы совершенно не похожи на толбачинские алмазы.



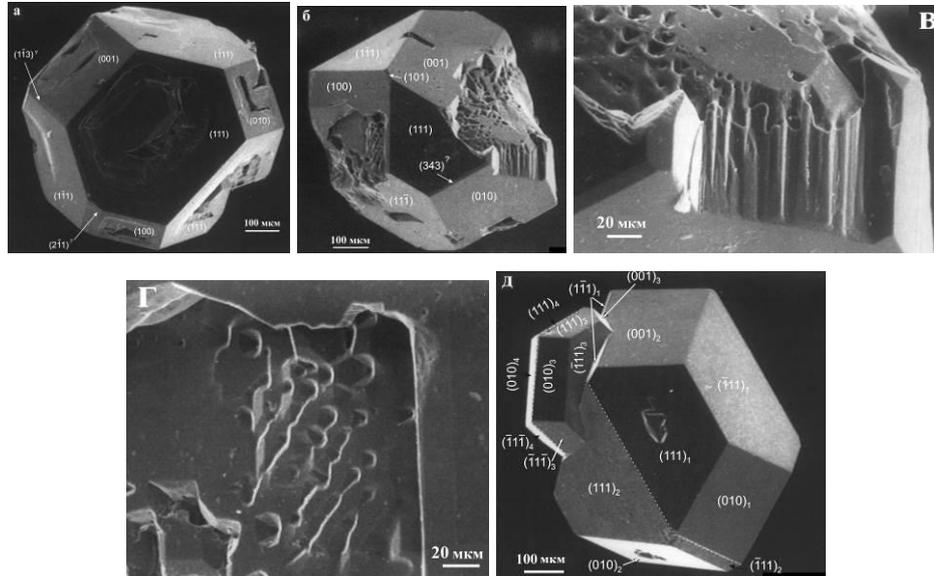
**Рис. 6.** Кристалломорфология полиэдрических микроалмазов (300–500 мкм) из кимберлитов (по В. Н. Кваснице [57])

Есть мнение, что по внешнему виду и габитусу толбачинские алмазы могут быть приняты за синтетические аналоги. Поэтому мы провели сравнительное морфологическое исследование близких по размеру алмазов, полученных на заводе ОАО «Орбита-Алмазинструмент» в г. Сыктывкаре методом спонтанной кристаллизации в системе «металл–углерод» при температуре 1100–1300°C и давлении 3.7–4.5 ГПа [35]. Анализ показал, что синтетические аналоги также характеризуются в основном кубооктаэдрическим габитусом (рис. 7, а, б), в качестве второстепенных и акцессорных наблюдаются грани (110) ром-

бододекаэдра и S-грани (112), (113), (334) тетрагон-триоктаэдров. Обращает на себя внимание отсутствие на синтетических кристаллах граней тригон-триоктаэдра, свойственных толбачинским алмазам. Этот факт, возможно, имеет принципиальное значение, поскольку к настоящему времени на синтетических кристаллах из таких простых форм регистрировался, как будто, только тетрагон-триоктаэдр {311}. Существенным является также особый характер дефектов поверхности синтетических алмазов. Часть этих дефектов явно обусловлена захватом металлического расплава (рис. 7в, г), причиной появления

других послужило контактирование кристаллов с горячим спеком. Наблюдающиеся на поверхностях кристаллов ямки мы интерпретируем как признаки квазиравновесного роста. Кроме того, для синте-

тических алмазов в отличие от толбачинских свойственно частое сопряжение двойников с незакономерными сrostками (рис. 7д).



**Рис. 7.** Синтетические алмазы: габитус индивидов (а–в), характерные дефекты поверхности (г, д) и пример незакономерного срастания пары двойников (е, пунктиром показаны двойниковые швы)

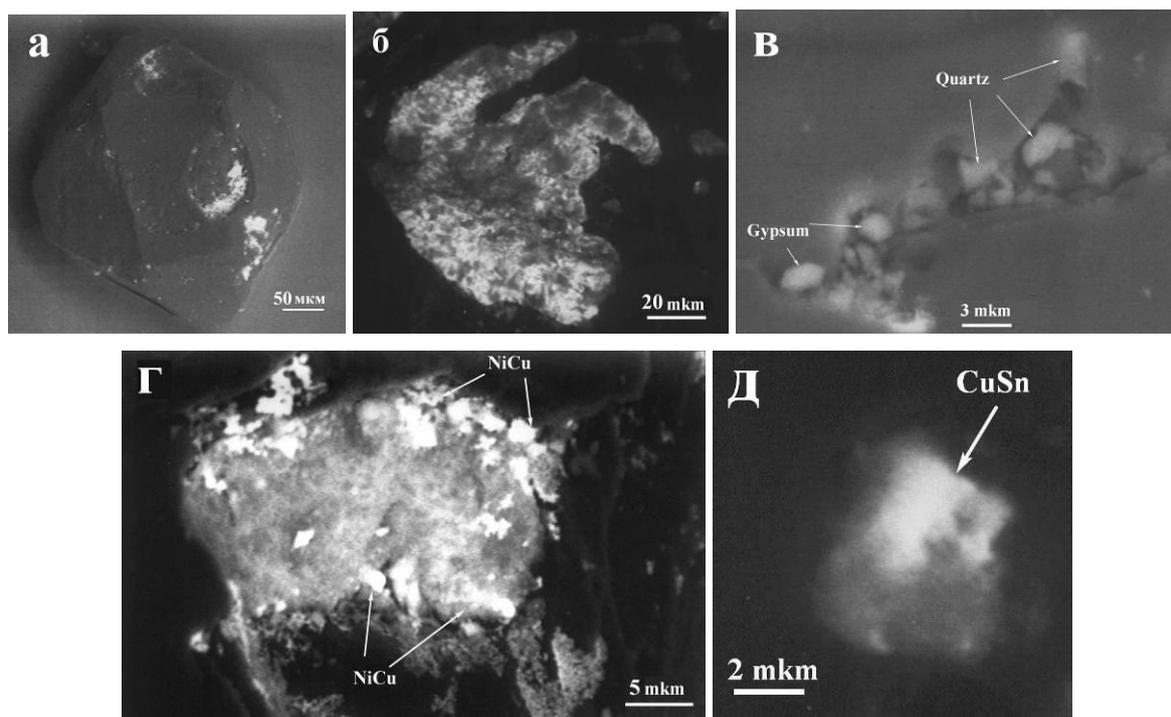
Таким образом, исследованные нами толбачинские алмазы в сотни-десятки раз превосходят по размеру природные аналоги в океанических базальтах и УНРТ-метаморфитах, принципиально отличаются по кристалломорфологии от микроалмазов в офиолитовых гипербазитах и кимберлитах, а также не совпадают по многим деталям морфологии и гранной микроскульптуры с синтетическими алмазами, полученными кристаллизацией из расплавов.

### Ксеноминеральные пленки и примазки на поверхности алмазов

В углублениях и ямках на гранях толбачинских кристаллов наблюдаются микровыделения разнообразных по составу примесных минералов (рис. 8), которые, возможно, являются парагенетическими спутниками. По своему составу упомянутые микровыделения подразделяются на Mg-Fe- и Fe- силикатные, Ca-Mg-силикатные, алюмосиликатные, сульфатно-силикатные, сульфатные и силикатно-

оксидные (таблица). Многие, если не большинство, минеральные примеси характеризуются высоким содержанием железа, никеля и меди. Кроме того, в сульфатно-силикатных примазках обнаружены субмикронные микровкрапления сплава состава  $Ni_4Cu_3$ , а на выпуклостях гранного рельефа алмазов иногда наблюдаются выделения самородной меди и природных бронз, варьирующихся по составу в пределах  $Cu_{0.68-0.91} Sn_{0.07-0.17} Fe_{0-0.22}$  или  $Cu_{4-10}(Sn_{0.6-1}Fe_{0-1.4})_{1-2}$ .

Следует подчеркнуть, что данные о составе минеральных примесей на поверхности исследуемых алмазов хорошо коррелируются с данными о составе акцессорных минералов в алмазосодержащих вулканитах и вулканических пеплах ТТИ-50, но заметно отличаются от данных, полученных для микроминерализаций на поверхности алмазов из кимберлитовых, лампроитовых и туффизитовых месторождений [33, 42, 43].



**Рис. 8.** Ксеномикроминеральные выделения на поверхности толбачинских алмазов

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

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

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

Сравнение толбачинских алмазов с другими ксеноминеральными примазками, а именно – сильно варьирующими по составу металлическими сплавами Cu-Pb-

Sn, Cr-Ni-Cu, Sn-Cr-Cu, хлоридами Pb, Cu-Pb, Cu-Zn. Очевидно, что все эти фазы отражают особенности использованных при синтезе материалов и химикатов.

### Диагностика и спектроскопия

Фазовая диагностика исследуемых зерен осуществлялась рентгеноструктурным и раман-спектроскопическим методами. На полученных фоторентгенограммах наблюдаются все три основных алмазных отражения от (111), (220), (311). Полосы засветки обнаруживают фрагментацию, указывающую, во-первых, на микроблочность алмазной фазы, а во-вторых, на текстурированность, т. е. на проявление во взаимном расположении микроблоков ориентационного эффекта. Вычисленный по рентгенограмме параметр э. я. составил 0.3556 (3) нм.

В раман-спектрах, зарегистрированных в диапазоне 200–1600  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 1.6  $\text{см}^{-1}$ , проявилась единственная сильная линия при 1332  $\text{см}^{-1}$  с  $\Delta_{1/2}$  (FWHM) = 5–7  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая алмазу. Кроме того, в спектре дополнительно наблюдается более широкая линия с максимумом при 1370  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой колеблется от 1 до 70 % интенсивности алмазной линии 1332  $\text{см}^{-1}$  (рис. 9).

Толбачинские алмазы характеризуются очень слабой люминесценцией, во всяком случае, возбудить ее дейтериевой лампой 500 Вт нам не удалось. Спектры ИК-поглощения анализировались в диапазоне 600–7000  $\text{см}^{-1}$  при разрешении 2  $\text{см}^{-1}$  и с усреднением по 20 сканам. В полученных спектрах проявились две серии линий поглощения различной природы (рис. 10, а). В однофононной области зарегистрированы две линии при 1345 и 1130  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие структурным С-дефектам (рис. 10в). Часть таких дефектов находится в положительном зарядовом состоянии  $\text{N}^+$ , им соответствует линия при 1332  $\text{см}^{-1}$ . Линии ИК-поглощения на А и В1 азотных дефектах, а также на водородных дефек-

тах, характерных для подавляющего большинства природных алмазов, в рассматриваемом случае не обнаружены. Присутствующие в спектре одного образца линии с максимумами при 950, 916, 860, 822  $\text{см}^{-1}$  отвечают ксеноминеральным примесям.

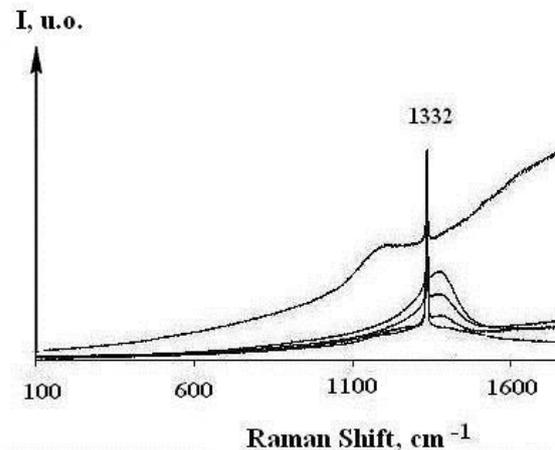
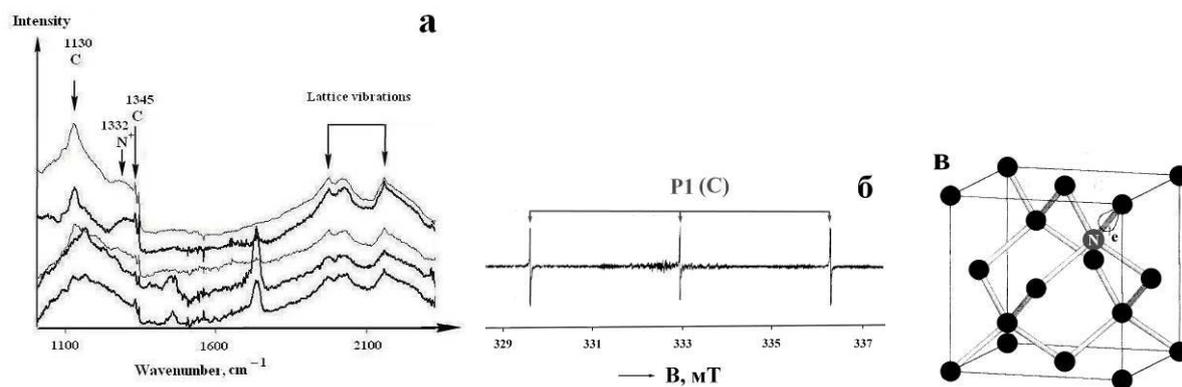


Рис. 9. Раман-спектры, полученные для пяти толбачинских алмазов при возбуждении лазером 785 нм

Концентрация структурного азота в толбачинских алмазах при расчете методом С. Р. Бойда [55] составляет для С-дефектов 150–500 ppm, а для дефектов в форме  $\text{N}^+$  – от 10 до 30 ppm.

Данные ИК-спектроскопии подтверждаются и спектрами ЭПР, в которых зарегистрирован лишь триплет единичных линий, отвечающих центрам P1 (рис. 10б). В настоящее время наиболее близкими к толбачинским алмазам по спектроскопическим свойствам являются кумдыкольские УНРНТ-метаморфогенные алмазы. Однако даже в этих алмазах валовое содержание структурного азота в 1.5–10 раз выше, чем в толбачинских, а степень агрегации дефектов до степени А-типа достигает 50 % [44]. В рамках международной физической классификации толбачинские алмазы отвечают типу Ib, встречаемость которого среди природных алмазов не превышает первых процентов.



**Рис. 10.** Спектры ИК-поглощения (а), ЭПР (б), полученные для толбачинских алмазов, и модель азотного С-дефекта (в)

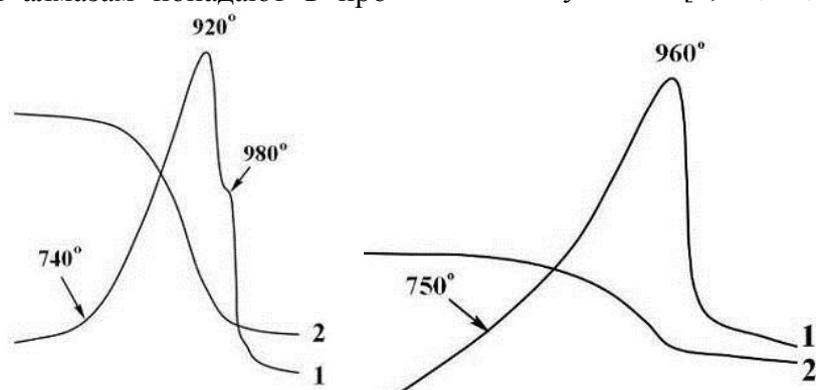
### Термические свойства

Важной характеристикой состава и структурного состояния углеродистых веществ является степень их термической устойчивости, оцениваемая по температурам начала и максимума выгорания [39]. Проведенные нами опыты показали, что термическое окисление толбачинских алмазов начинается при температуре 740–750 °С, а кульминация приходится на 920–960 °С (рис. 11). Эти данные по началу выгорания несколько уступают данным, полученным для кимберлитовых алмазов, но по экстремуму термоокисления вполне сопоставимы. Можно предполагать, что более низкая температура начала горения толбачинских алмазов обусловлена их несколько меньшим кристаллическим совершенством. На сводной диаграмме термической устойчивости углеродистых веществ (рис. 12) данные по толбачинским алмазам попадают в про-

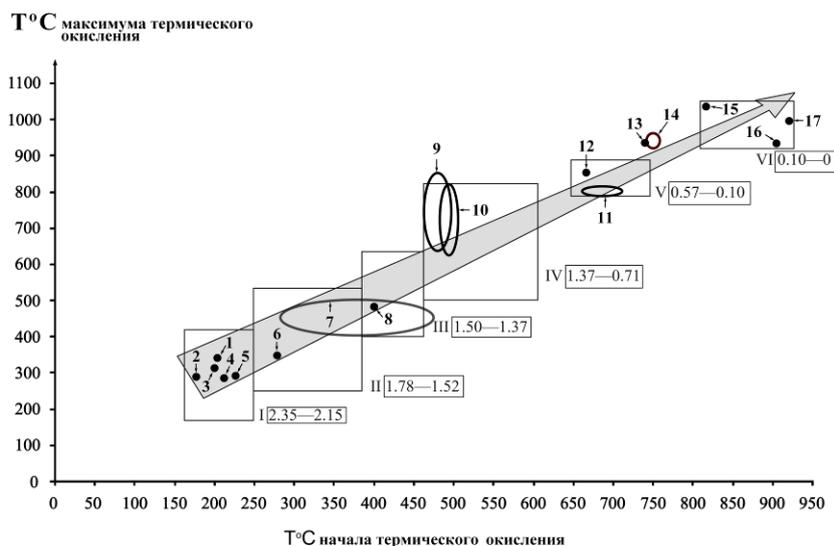
межуток между характеристиками микрополикристаллических алмазов (бразильских карбонадо) и кимберлитовых монокристаллических алмазов, наиболее тесно сближаясь при этом с якутитами – структурно несовершенными лонсдейлитсодержащими алмазами мартенситного происхождения [36].

### Элементы-примеси

Содержание микроэлементов пока еще редко используется в качестве типоморфной характеристики алмазов по причине недостаточной локальности, трудоемкости и низкой эффективности традиционно используемых методов спектрального и нейтронно-активационного анализов [11, 15, 20, 26, 28, 34, 47, 62]. Однако в последние 10–15 лет наметился переход к методу ИСП-МС с лазерным пробоотбором, что уже привело к первым значительным успехам [3, 36, 41, 60].



**Рис. 11.** Результаты термического анализа толбачинских алмазов: 1, 2 – кривые соответственно нагрева и потери веса



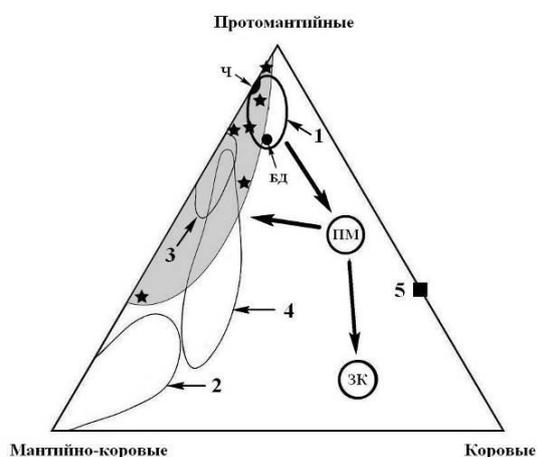
**Рис. 12.** Лестница термической устойчивости углеродистых веществ природного и искусственного происхождения. Ступени выгорания: I – современные растения, животные, органическое вещество в современных речных, озерных осадках, неметаморфизованных осадочных горных породах; II – низшие кериты и асфальтиты; III – кериты, асфальтиты; IV – высшие кериты, шунгиты, антракосолиты; V – графиты, карбонадо; VI – алмазы. В рамках – атомные отношения Н/С. Объекты исследований: 1 – современные растения; 2 – желчный камень; 3 – органическое вещество в современных речных осадках; 4 – современные травертины; 5 – копролиты амфибий триасового возраста; 6 – неопротерозойские углеродисто-кремнистые сланцы, Узбекистан; 7 – палеозойские углеродистые сланцы и золотосульфидно-углеродистые руды, Казахстан; 8 – углеродистые конгломераты из палеопротерозойской формации Витватерсранд, Южная Африка; 9 – карельские шунгиты; 10 – антракосолит из стратиформных полиметаллических месторождений; 11 – бразильские карбонадо; 12 – синтетический аналог карбонадо; 13 – лонсдейлитсодержащие алмазы мартенситного происхождения (якутиты); 14 – толбачинские алмазы; 15 – синтетические алмазы; 16 – алмазы из якутских кимберлитовых трубок; 17 – бриллиант

Определение состава и содержания микроэлементов в толбачинских алмазах было осуществлено к. х. н. С. В. Палеским в Институте геологии и минералогии СО РАН методом ЛА ИСП-МС (среднее содержание  $\pm$  стандартное отклонение, г/т): Na –  $20.8 \pm 3.8$ ; Mg –  $8.4 \pm 4.1$ ; Al –  $10.9 \pm 5.6$ ; Ca –  $218.3 \pm 283.3$ ; Sc –  $0.024 \pm 0.032$ ; Ti –  $18.8 \pm 29.7$ ; V –  $7.3 \pm 17.5$ ; Cr –  $0.942 \pm 0.718$ ; Mn –  $1129.5 \pm 1070.4$ ; Fe –  $49.8 \pm 49.5$ ; Co –  $0.032 \pm 0.02$ ; Ni –  $86.3 \pm 68.6$ ; Cu –  $3.1 \pm 1.7$ ; Zn –  $2.2 \pm 2$ ; Rb –  $0.072 \pm 0.112$ ; Sr –  $1.4 \pm 1.3$ ; Zr –  $0.958 \pm 0.752$ ; Nb –  $0.015 \pm 0.004$ ; Mo –  $0.126 \pm 0.254$ ; Ag –  $0.115 \pm 0.159$ ; Cd –  $0.029 \pm 0.008$ ; Sn –  $4.3 \pm 0.5$ ; Sb –  $0.027 \pm 0.015$ ; Cs –  $0.002 \pm 0.002$ ; Ba –  $4.8 \pm 11.4$ ; Y –  $0.140 \pm 0.178$ ; La –  $0.053 \pm 0.087$ ; Ce –  $0.060 \pm 0.100$ ; Pr –  $0.009 \pm 0.015$ ; Nd –  $0.055 \pm 0.081$ ; Sm –  $0.011 \pm 0.012$ ; Eu –

$0.005 \pm 0.007$ ; Gd –  $0.016 \pm 0.024$ ; Tb –  $0.001 \pm 0.001$ ; Dy –  $0.015 \pm 0.026$ ; Ho –  $0.004 \pm 0.007$ ; Er –  $0.015 \pm 0.026$ ; Tm –  $0.002 \pm 0.003$ ; Yb –  $0.015 \pm 0.027$ ; Lu –  $0.003 \pm 0.005$ ; Hf –  $0.025 \pm 0.025$ ; Ta –  $0.001 \pm 0.0003$ ; W –  $0.074 \pm 0.062$ ; Re –  $0.00006 \pm 0.00002$ ; Tl –  $0.083 \pm 0.165$ ; Pb –  $0.118 \pm 0.059$ ; Bi –  $0.003 \pm 0.003$ ; Th –  $0.207 \pm 0.264$ ; U –  $0.007 \pm 0.016$ . Сумма микроэлементов составляет  $1589 \pm 1446$  г/т, в том числе сумма лантаноидов –  $0.138 \pm 0.312$  г/т. Из приведенных данных следует, что по суммарному содержанию микроэлементов исследуемые алмазы в 4–5 раз превосходят большинство проанализированных нами ранее кимберлитовых, туффзитовых и россыпных (бразильские, уральские и якутские (Эбелях) россыпи) алмазов. По лантаноидам выявляется более сложная картина. Толбачинские алма-

зы на порядок превосходят кимберлитовые алмазы, но в 3–30 раз уступают алмазам из уральских туффзитов и уральских, якутских и особенно бразильских россыпей.

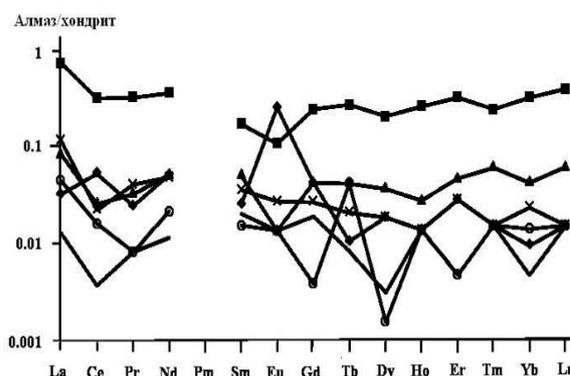
Столь значительное обогащение исследуемых алмазов элементами-примесями может быть в числе других причин обусловлено кубооктаэдрическим габитусом, поскольку известно, что такие алмазы образуются в условиях меньшей ассоциативности атомов углерода в среде кристаллизации. А это как раз и способствует поглощению примесей поверхностью растущего алмаза, особенно его кубическими гранями [37].



**Рис. 13.** Сопоставление толбачинских алмазов с основными геолого-генетическими типами алмазов по степени геохимической дифференциации микроэлементов: 1 – поле метеоритов (Ч – хондрит «Челябинск», БД – сидерит «Большой Долгучан»); 2, 3 – алмазы из соответственно кимберлитовой трубки «Удачная» и уральских туффзитов (2), эбеляхских, уральских и бразильских россыпей (3); 4 – якутиты; 5 – бразильские карбонадо. Звездочками и заливкой показаны толбачинские алмазы. ПМ и ЗК – средние составы примитивной мантии [63] и земной коры [7]

По характеру распределения в толбачинских алмазах микроэлементы подразделяются на две группы: 1) относительно стабильно распределенные (коэффициенты вариации,  $V$ , % <100 %): Na, Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Zr, Nb, Cd, Sb,

Tb, Ta, W, Re, Pb; 2) характеризующиеся значительным разбросом концентраций ( $V = 100\text{--}250\%$ ): Ca, Sc, Ti, V, Rb, Y, Mo, Ag, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Bi, Th, U. С позиции модели глобальной геохимической дифференциации Тейлора-Леннана [46] в первой из приведенных выше групп преобладают мантийные (37 %) и мантийнокоровые (21 %) элементы-примеси, а во второй группе на первое место выходят коровые элементы (56 %), значительно опережая по встречаемости мантийные (27 %) и мантийнокоровые (17 %). В целом можно утверждать, что ассоциация микроэлементов в толбачинских алмазах характеризуется очень низким уровнем геохимической дифференциации, даже более низким, чем в изученных нами ранее кимберлитовых, туффзитовых и россыпных алмазах (рис. 13).



**Рис. 14.** Тренды хондритнормированных содержаний лантаноидов в толбачинских алмазах

Лантаноиды в толбачинских алмазах демонстрируют более пологий, чем у кимберлитовых, туффзитовых и россыпных алмазов, тренд хондритнормированных концентраций –  $La_N/Yb_N = 3.04 \pm 1.03$  (рис. 14). Однако по общему уровню концентрации лантаноидов исследованные нами алмазы вполне сопоставимы с кимберлитовыми. Значение индекса  $Eu^*$  для толбачинских алмазов варьируется в очень широких пределах – от 0.29 до 7.6, составляя для большинства образцов в среднем  $0.58 \pm 0.24$  (Eu-дефицитные алма-

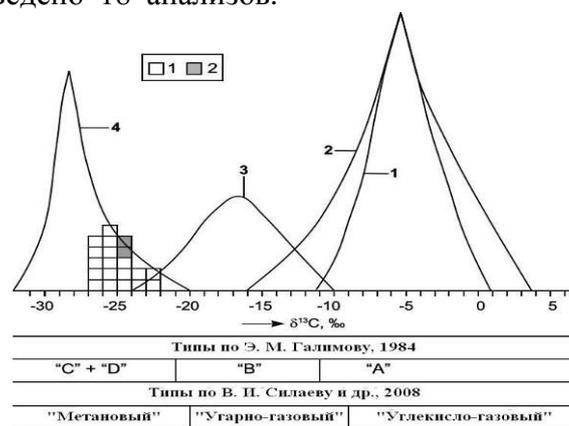
зы) и лишь для некоторых образцов достигая  $4.50 \pm 4.37$  (Eu-избыточные алмазы). Первое из приведенных средних значений примерно соответствует показателям кимберлитовых, туффизитовых и россыпных алмазов, а второе может быть признано аномальным. Наиболее типоморфным минералого-геохимическим свойством толбачинских алмазов является их аномальная по сравнению с кимберлитовыми, туффизитовыми и россыпными алмазами обогатенность кобальтом (в 5–50 раз), железом (на 1–2 порядка), никелем (на 1–4 порядка) и марганцем (на 3–5 порядков). Из этих фактов наибольшее значение имеет никелевая аномалия. Установленное в толбачинских алмазах содержание никеля, хотя и не дотягивает до уровня его концентраций в синтетических алмазах, выращенных с использованием железоникелевого катализатора, но вполне достаточно, чтобы обеспечить вхождение никеля непосредственно в структуру алмаза с образованием парамагнитных центров особого (никель-азотного) типа [58, 61, 66].

### Изотопный состав углерода

Изотопный состав углерода определялся в нескольких кристаллах и обломках толбачинских алмазов весом 17–34 мкг. Всего было проведено 18 анализов.

Согласно полученным данным, исследованные образцы характеризуются весьма устойчивым изотопным составом углерода, не выходящим за пределы  $\delta^{13}\text{C} = -27 \dots -22 \text{ ‰}$ . Среднее значение изотопного коэффициента составляет  $-25.19 \pm 1.30 \text{ ‰}$  при коэффициенте вариации в 5 %. Опыты многоступенчатого анализа показали, что варьирование изотопного состава углерода в отдельных микроалмазах лежит в пределах 1.5–7 % среднего для них значения  $\delta^{13}\text{C}$ , что только подтверждает вывод об изотопной однородности толбачинских алмазов по углероду. Очень показательным также, что полученные нами для алмазов данные практически совпадают с оценками изотопного состава валового углерода в алмазосодержащих андезибазальтах ГТИ-50 ( $\delta^{13}\text{C} = -25 \dots -24 \text{ ‰}$ ).

На генеральной диаграмме изотопного состава алмазного углерода (рис. 15) данные по толбачинским алмазам тяготеют к области бразильских карбонадо, для которых предполагается мантийно-метановый источник углерода [8, 40]. К этому можно добавить, что в рамках изученных нами множеств монокристалльных алмазов толбачинские образцы близко сопоставляются с одной из популяций наиболее изотопно-легких по углероду алмазов с Волынского и Рось-Тикичского мегаблоков Украинского щита [27].



**Рис. 15.** Статистическая диаграмма изотопного состава углерода в алмазах различного происхождения. Вариационные линии: 1, 2 – кимберлитовые алмазы соответственно с перидотитовым и эклогитовым парагенезисом минеральных включений; 3 – «метаморфогенные» алмазы (из метеоритных кратеров, якутиты, из УНРНТ-метаморфитов); 4 – бразильские карбонадо. Гистограмма: 1 – толбачинские алмазы; 2 – толбачинские алмазоносные трахиандезибазальты

## Заключение

Полученные результаты приводят к выводу о том, что, по крайней мере, некоторые лавовые продукты ТТИ-50 являются алмазонасыщенными. Достоверность фазовой диагностики толбачинских алмазов исчерпывающе подтверждается полученными данными рентгеноструктурного анализа, раман- и ЭПР-спектроскопии, термографии. Выявленные алмазы характеризуются относительно крупным размером (до 700 мкм), плоскогранностью и остросеберностью, устойчивым кубоктаэдрическим габитусом. По размерам и форме индивидов, особенностям гранной микроскульптуры толбачинские алмазы принципиально отличаются как от микроалмазов в океанических базальтах, офиолитовых гипербазитах, кимберлитовых трубках, УНРНТ-метаморфитах, так и от синтетических аналогов, полученных из расплавов с использованием металлокатализатора.

В составе исследованных нами алмазов выявлено около 50 микроэлементов, ассоциация которых характеризуется низкой даже для литосферной мантии степенью геохимической дифференциации. На этом фоне выделяется аномальное обогащение толбачинских алмазов марганцем, железом и никелем, что может служить их типоморфным минералого-геохимическим признаком.

Состав ксеноминеральных выделений на поверхности исследованных алмазов имеет сходство с акцессорной минерализацией в вулканиках ТТИ-50, но существенно отличается от состава подобных образований на поверхности алмазов из кимберлитовых, лампроитовых и туффитовых месторождений.

Согласно данным ИК и ЭПР спектроскопии исследуемые алмазы являются низкоазотными, с совершенно неагрегированными структурными дефектами, что свидетельствует не только об относительно низкотемпературных условиях кристаллизации, но и об отсутствии в исто-

рии толбачинских алмазов мантийного отжига.

Толбачинские алмазы отличаются необычным для монокристалльных алмазов изотопнолегким углеродом, который ближе всего к углероду в бразильских карбонадо, образование которых в настоящее время связывается с мантийными сильно флюидизированными расплавами или с собственно метансодержащими флюидами.

Вероятно, наиболее близкими по геодинамической позиции к Толбачинскому алмазопроявлению являются алмазосодержащие океанические базальты и кумдыкольские надсубдукционные УНРНТ-метаморфиты. Однако толбачинские алмазы и в таком сравнении весьма контрастно отличаются более крупным на несколько порядков размером, устойчивым кубоктаэдрическим габитусом, низкоазотностью при полном отсутствии признаков агрегации азотных дефектов, существенно более легким изотопным составом углерода.

Таким образом, вся совокупность полученных нами данных свидетельствует о генетическом своеобразии толбачинских алмазов, вследствие чего мы предлагаем выделить Толбачинское алмазопроявление в неизвестный ранее **вулканогенно-эруптивный** или **толбачинский** генетический тип. При этом считаем необходимым сделать следующее замечание. Судя по особенностям локализации в вулканиках, толбачинские алмазы образовались не из расплава, а из вулканических углеводородсодержащих газов в результате шокстимулированной кристаллизации. Можно предположить, что в качестве шок-фактора выступили гроззовые электрические разряды. В этой связи не лишним будет напомнить, что еще в 1964 г. во Франции был запатентован «метод сыпучки алмазной пыли» (патент Франции № 1367388) – способ получения алмазов из газа с использованием сильного электрического разряда [16]. Не исключено, что французские изобретатели сильно опередили естествознание и мы лишь теперь

обнаружили в природе то, что экспериментаторы научились делать еще полвека назад.

*Результаты исследований соответствуют проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.2115.2014/К на 2014-2016 гг.*

### Библиографический список

1. Байков А.И., Стефанов Ю.М., Аникин Л.П. и др. Алмазоносность золото-платиновых россыпей Восточной Камчатки // Россыпи и месторождения кор выветривания – объекты инвестиций на современном этапе: матер. X Междунар. совещания. М., 1994. С. 34–35.
2. Бирюков В.М., Косыгин Ю.А. О находке аксессуарных алмазов в друзит-эклогитах некоторых дайковых комплексов Прибайкалья // Докл. АН СССР. 1989. Т. 36, № 5. С. 1204–1209.
3. Богуш И.Н., Ротман А.Я., Ковальчук О.Е. и др. Физические свойства и примесный состав алмазов: новые возможности углубленного изучения // Геология алмазов – настоящее и будущее. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2005. С. 1499–1520.
4. Боровинская Л.Г. Алмазоносность одного из массивов щелочных ультраосновных пород и карбонатитов // Самородное элементообразование в эндогенных процессах. Ч. III. Якутск, 1985. С. 68–70.
5. Ведерников Н.Н., Ефимов И.А., Розенков В.С. Геологические условия алмазообразования в эклогитовых и гипербазитовых комплексах Казахстана // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Якутск, 1981. С. 141–143.
6. Винс В.Г. Возможные пути дальнейшего развития технологий выращивания и облагораживания алмазов // Новые идеи в науках о Земле: материалы VI Междунар. конф. М., 2003. Т. 2. С. 88.
7. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 489 с.
8. Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // Геохимия. 1984. № 8. С. 1091–1117.
9. Геворкян Р.Г., Каминский Ф.В., Лунев В.С. Новые находки алмазов в ультрамафитах Армении // Докл. АН Армянской ССР. 1976. Т. 63, № 3. С. 176–181.
10. Геворкян Р.Г., Каминский Ф.В., Лунев В.С. О находке и исследовании кристаллов алмаза в Армении // Докл. АН Армянской ССР. 1975. Т. 61, № 3. С. 160–163.
11. Гневушев М.А., Кравцов Я.М. О составе примесей в уральских и якутских алмазах // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130, № 6. С. 517–521.
12. Головкин А.В., Кадецкий А.Ю. Мелкие алмазы в щелочных базальтоидах и пикритах Южного Тянь-Шаня // Узбекский геологический журнал. 1991. № 2. С. 72–75.
13. Гордеев Е.И., Карнов Г.А., Аникин Л.П. и др. Алмазы в лавах трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // Докл. АН. 2014. Т. 454, № 2. С. 204–206.
14. Горшков А.И., Селивестров 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.
15. Горшков А.И., Янь Нань Бао, Титков С.В., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О. Поликристаллический агрегат алмаза – борт из кимберлитовой трубки Шенли (Китай): особенности роста, минеральные включения, генезис // Геохимия. 1999. № 1. С. 82–89.
16. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
17. Добрецов Н.Л., Тениссен К., Смирнова Л.В. Структурная и геодинамическая эволюция алмазосодержащих метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан) // Геология и геофизика. 1998. Т. 39, № 12. С. 1645–1666.
18. Каминский Ф.В. Алмазоносность некимберлитовых магматических пород М.: Недра, 1984. 174 с.
19. Каминский Ф.В. О достоверности и закономерности находок алмазов в щелочно-базальтоидных и ультраосновных (некимберлитовых) породах // Записки ВМО. 1980. Ч. 109, № 4. С. 488–494.
20. Каминский Ф.В., Блинова Г.К., Галимов Э.М. и др. Поликристаллические агрегаты алмаза с лонсдейлитом из россыпей Якутии // Минералогический журнал. 1985. Т. 7, № 1. С. 27–36.
21. Каминский Ф.В., Ключев Ю.А., Константиновский А.А. и др. Признаки алмазоносности щелочных базальтоидов севера

- Русской платформы // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222, № 4. С. 212–216.
22. Каминский Ф.В., Саблуков С.М. Нетрадиционные месторождения алмазов // Наука в России. 2002. № 1. С. 4–12.
23. Каминский Ф.В., Черных И.П., Черный А.В. Находки кристаллов алмаза в щелочных пикритах щелочно-ультраосновной формации // Минералогический журнал. 1986. Т. 8, № 2. С. 39–45.
24. Карнов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др. Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканология и сейсмология. 2014. № 6. С. 3–20.
25. Карнов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др. Новый генетический тип алмазов в ассоциации с самородными металлами в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2014): матер. минералог. сем. с междунар. участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 128–131.
26. Квасница В.Н. Мелкие алмазы. Киев: Наукова думка, 1985. 216 с.
27. Квасница В.Н., Силаев В.И., Смолева И.В. Изотопный состав углерода в алмазах Украины // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013): матер. минералог. сем. с междунар. участием. Сыктывкар: Геопринт, 2013. С. 79–82.
28. Кравцов Я.М., Футергендлер С.И. Некоторые данные об алмазах, встречающихся в виде поликристаллических агрегатов // Записки ВМО. 1960. № 4. С. 464–466.
29. Кукуй А.А., Шафрановский Г.И., Ронина Е.Е. Перспективы алмазоносности «Русской Бразилии» (Южный Урал) // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона: материалы Всерос. совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 106–108.
30. Кутыев Ф.Ш., Кутыева Г.В. Алмазы в базальтоидах Камчатки // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 1. С. 183–186.
31. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный мир, 1999. 221 с.
32. Леммлейн Г.Г. Секториальное строение кристаллов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 40 с.
33. Макеев А.Б. Информационное значение исследований минералов-спутников алмаза // Российский химический журнал. 2010. № 2. С. 62–72.
34. Орлов Ю.Л., Кодочигов П.П., Куринов А.Д. Определение примесей алюминия и кремния нейтронно-активационным методом // Новые данные о минералах СССР. 1972. Вып. 21. С. 168–173.
35. Петровский В.А., Самойлович М.И., Филиппов В.Н., Шилов Ю.А. Пограничный слой в системе алмаз-графит и его роль в процессе алмазообразования // Сыктывкарский минералогический сборник / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 50–65.
36. Петровский В.А., Филоненко В.П., Силаев В.И. и др. Рентгеновский анализ якутитов и оценка содержания в них примеси лонсдейлита // Вестник Пермского университета. Геология. 2013. Вып. 3 (20). С. 43–60.
37. Реутский В.Н. Кристаллохимический контроль вхождения изотопов углерода и атомов азота в кристаллах алмаза // V Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». Черноголовка: Изд-во ИЭМ, 2014. С. 101–103.
38. Саблуков С.М., Саблукова Л.И., Шевырина М.В. Древние изверженные породы некимберлитового типа – новый резерв повышения алмазного потенциала России // Региональная геология и металлогения. 2005. № 26. С. 146–152.
39. Силаев В.И., Меньшикова Е.А., Ковалева О.В. и др. Термическая устойчивость природных углеродистых веществ и их синтетических аналогов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского / Перм гос. ун-т. Пермь, 2009. Вып. 12. С. 3–21.
40. Силаев В.И., Петровский В.А., Сухарев А.Е. Изотопно-углеродная неоднородность космогенных и мантийных производных, включая карбонадо // Уральский геологический журнал. 2008. № 4. С. 3–24.
41. Силаев В.И., Петровский В.А., Сухарев А.Е. и др. Якутиты: минералогическо-геохимические свойства и новая версия происхождения // Изв. вузов. Геология и разведка. 2014. № 4. С. 12–22.
42. Силаев В.И., Чайковский И.И., Ракин В.И. и др. Алмазы из флюидизатно-

- эксплозивных брекчий на Среднем Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 116 с.
43. Силаев В.И., Шанина С.Н., Ракин В.И. и др. Алмазы из туффизитов Урала (кристалломорфология и флюидные включения) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2010. Вып. 13. С. 3–22.
  44. Ситникова Е.С., Шацкий В.С. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов в метаморфических породах Кокчетавского массива по результатам ИК-Фурье спектроскопии // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 10. С. 1095–1103.
  45. Соболев В.С. Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки. М.: Госгеолиздат, 1951. 126 с.
  46. Тейлор С.Р., Леннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 344 с.
  47. Титков С.В., Горшков А.И., Винокуров С.Ф. и др. Геохимия и генезис карбонадо из якутских алмазных месторождений // Геохимия. 2001. № 3. С. 261–270.
  48. Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Коренные месторождения алмазов мира. М.: Недра, 1998. 555 с.
  49. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Образование кристаллов // Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
  50. Шило Н.А., Каминский Ф.А., Лаверова Л.Д. и др. Первые находки алмазов в ультрамафитах Камчатки // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248, № 5. С. 1211–1214.
  51. Шило Н.А., Каминский Ф.А., Паладжеян С.А. и др. Первые находки алмазов в альпинотипных ультрабазитах Северо-Востока СССР // Докл. АН СССР, 1978. Т. 241, № 4. С. 935–936.
  52. Щека С.А. Приморские алмазы – мифы и реальность // Вестник ДВО РАН. 1994. № 4. С. 53–61.
  53. Щека С.А., Игнатьев А.В., Нечаев В.П., Зверева В.П. Первые алмазы из россыпей Приморья // Петрология. 2006. № 2. С. 1–19.
  54. Bai W., Zhou M., Robinson P.T. et al. Origin of podiform chromites, diamonds and associated mineral assemblage in the Luobusha ophiolite, Tibet [M] // Beijing: Seismological Press, 2000. P. 1–98.
  55. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // Philosophical Magazine. 1994. Vol. 69. P. 1149–1153.
  56. Ernst W.G. Metamorphism partial preservation and exhumation of ultra-high-pressure belts // Island Arc. 1999. Vol. 8. P. 125–153.
  57. Kvasnytsya V. Crystal forms of natural microdiamonds // Diamonds and Related Materials. 2013. Vol. 39. P. 89–97.
  58. Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P., Yuryeva O.P. et al. EPR Study of the Transformations in Nickel Containing Centers at Heated Synthetic Diamonds // Applied Magnetic Resonance. 1997. Vol. 12. P. 543–554.
  59. Perraki M., Korsakov A. V., Smith D. C., Mposkosi E. Raman spectroscopic and microscopic criteria for the distinction of microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from diamonds in sample preparation materials // Amer. Mineral. 2009. Vol. 94. P. 546–556.
  60. Rege S., Davies R. M., Griffin W.L. et al. Trace element analysis of diamond by LAM ICP MS: Preliminary results // 8-th Intern. Kimberlitic Conf. Long Abstr. 2003. FLA 0355.
  61. Rino L., Neves A. J., Kanda H. Nickel-nitrogen complex in synthetic diamond: the 1.660 eV luminescence system // Physica B 340–342. 2003. P. 94–98.
  62. Shibata K., Kamioka H., Kaminsky F. V. et al. Rare earth element patterns of carbonado and yakutite: evidence for their crustal origin // Mineral. Mag. 1993. Vol. 57. P. 607–611.
  63. White W.M. Geochemistry of the Solid Earth I. Chapter 11: The Mantle and Core // Geochemistry. 1997. № 25. P. 474–511.
  64. Wirth R., Rocholl A. Nanocrystalline diamond from the Earth's mantle under-neath Hawaii // Earth and Planet. 2003. Vol. 211. P. 357–369.
  65. Yang J., Bai W., Fang Q. et al. Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite ore, Polar Ural // Geology in China. 2007. Vol. 34. P. 950–953.
  66. Yelisseev A., Babich Yu., Nadolinny V., Feigelson B., Fisher D., Lawson S. 2001. Local optical spectroscopy of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500°C // Mat. Sc. in Semicond. Proc. 2001. № 4. P. 273–276. doi: 10.1016/S1369-8001(00)00122-0

## Diamonds in the Products of Tolbachik Fissure Eruption 2012-2013, Kamchatka

V. I. Silaev<sup>a</sup>, G. A. Karpov<sup>b</sup>, V. I. Rakin<sup>a</sup>, L. P. Anikin<sup>b</sup>, E. A. Vasiliev<sup>c</sup>,  
V. N. Filippov<sup>a</sup>, V. A. Petrovskiy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology, Komi Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 54 Pervomayskaya Str., Syktyvkar 167982, Russia. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

<sup>b</sup>Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, 9 Piyp Blvd., Petropavlovsk-Kamchatskiy 683006, Russia. E-mail: karpov@kscnet.ru

<sup>c</sup>National University of Mineral Resources «Gornyy», Line 21, Bld. 2, St. Peterburg 199026, Russia. E-mail: symphy12@mail.ru

*Dedicated to the memory of Farid Shakirovich Kutjev a discoverer of the volcanite diamonds of Kamchatka*

Diamonds were found in porous andesite basalt of the Tolbachik Fissure Eruption 27.12.2012-9.10.2013. They are well-formed, isometric, well-faceted crystals with sharp ribs, of up to 700 microns of size with approximately equal faces of the octahedron and cube. As additional facets (in the order of occurrence), rhombic dodecahedron {110}, tetragontrioctaeder {131}, and trigontrioctaeder {332} are encountered. The cathodoluminescence studies revealed a clear sectorial heterogeneity in crystals caused by a combination of pyramids of growth of the octahedron and cube faces. Partially, the Tolbachik diamonds are presented by the twins grown on the spinel law. In the face pits and cavities, the inclusions of Mg-Fe- and Fe silicates, Ca-Mg silicates, aluminosilicates, sulfates, iron oxides, native metals and alloys of Fe, Ni-Cu, and Cu-Sn-Fe were observed. Study of the grains phase was carried out by X-ray and Raman spectroscopic methods. Calculated from the X-ray unit cell parameter was 0.3556 (3) nm. Raman spectrum is presented by a single strong line of 1332 cm<sup>-1</sup>, with  $\Delta_{1/2}$  (FWHM) = 5–7 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the diamond. The IR absorption spectra showed the only lines at 1345 and 1130 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the C structural defects. Some of these defects are in the positive charge state N<sup>+</sup> (line at 1332 cm<sup>-1</sup>). Thermal oxidation of observed diamonds begins at a relatively low temperature for diamond (740–750 °C), and the culmination starts at 920–960 °C, characteristic for kimberlite diamonds. Poorly differentiated geochemical association of impurities and very stable isotopic composition of carbon, not lower than 27 ... –22 ‰, characterize the studied samples. Uniqueness of crystal morphology, spectroscopic, mineralogical, geochemical and isotopic properties suggest to refer Tolbachik diamonds to a previously unknown volcanic-eruption or Tolbachik genetic type.

Keywords: *Tolbachik Fissure Eruption; diamonds; crystal morphology; spectroscopy; trace elements; carbon isotopes.*

### References

1. Baykov A.I., Stefanov Yu.M., Anikin L.P. et al. 1994. Almazonosnost zoloto-platinovykh rossypey Vostochnoy Kamchatki [Diamond content of gold-platinum placers of Eastern Kamchatka]. Rossypi i mestorozhdeniya kor vyvetrivaniya – obyekty investitsiy na sovremennom etape. Proc. X Intern. Meeting. Moskva, pp. 34–35. (in Russian)

2. *Biryukov V.M., Kosygin Yu.A.* 1989. O nakhodke aktsessornykhalmazov v druziteklogitakh nekotorykh daykovykh kompleksov Pribaykalya [About discovery of accessory diamonds in drusite-eclogites of some dyke complexes of Pribaykalye]. Doklady AN SSSR. 36 (5):1204–1209. (in Russian)
3. *Bogush I.N., Rotman A.Ya., Kovalchuk O.E. et al.* 2005. Fizicheskie svoystva i primesnyy sostavalmazov: novye vozmozhnosti uglublennogo izucheniya [Physical properties and impurities of diamonds: new feasibilities of detail study]. In *Geologiyaalmazov – nastoyashchee i budushchee*. Voronezh Univ. Publishing, Voronezh, pp. 1499–1520. (in Russian)
4. *Borovinskaya L.G.* 1985. Almazonosnost odnogo iz massivov shchelochnykh ultraosnovnykh porod i karbonantitov [Diamond content of a massive of alkaline ultrabasic rocks and carbonatites]. In *Samorodnoe elementoobrazovanie v endogennykh protsessakh*. T. III. Yakutsk, pp. 68–70. (in Russian)
5. *Vedernikov N.N., Efimov I.A., and Rozenkov V.S.* Geologicheskie usloviya almazooobrazovaniya v eklogitakh i giperbasitovykh kompleksakh Kazakhstana [Geological environments of diamond formation in eclogite and Hyperbasic complexes of Kazakhstan]. In *Samorodnoe mineraloobrazovanie v magmaticheskom protsesse*. Yakutsk, pp. 141–143. (in Russian)
6. *Vins V.G.* 2003. Vozmozhnye puti dalneyshego razvitiya tekhnologiy vyrashchivaniya i oblagorazhivaniyaalmazov [Possible ways of further development of technology of diamonds growth and ennoblement]. In *Novye idei v naukakh o Zemle*. Proc. VI Intern. Conf. T. 2. Moskva, p. 88. (in Russian)
7. *Voytkovich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.E., and Prokhorov V.G.* 1990. Spravochnik po khimii [Handbook of Chemistry]. Nedra, Moskva, 489 p. (in Russian)
8. *Galimov E.M.* 1984. Variatsii izotopnogo sostavaalmazov i svyaz ikh s usloviyami almazooobrazovaniya [Variation of isotopic content of diamonds and its relationship with environments of diamond formation]. *Geochemistry*. 8:1091–1117. (in Russian)
9. *Gevorkyan R.G., Kaminskiy F.V., and Lunev V.S.* 1976. Novye nakhodkialmazov v ultramafitakh Armenii [New diamond discoveries in ultramafic rocks of Armenia]. Doklady AN Armyanskoy SSR. 63 (3):176–181. (in Russian)
10. *Gevorkyan R.G., Kaminskiy F.V., and Lunev V.S.* 1975. O nakhodke i issledovanii kristallov almaza v Armenii [About discovery and study of diamond crystals in Armenia]. Doklady AN Armyanskoy SSR, 61 (3): 160–163. (in Russian)
11. *Gnevushev M.A., Kravtsov Ya.M.* 1960. O sostave primesey v uralskikh i yakutskikhalmazakh [About impurities content in Urals and Yakutian diamonds]. Doklady AN SSSR. 130 (6):517–521. (in Russian)
12. *Golovko A.V., Kadetskiy A.Yu.* 1991. Melkie almazy v shchelochnykh bazaltoidakh I pikritakh Yuzhnogo Tyan-Shanya [Fine diamonds in alkaline basaltoid and picrite of Tyan Shan]. *Uzbekskiy geologicheskii zhurnal*, 2:72–75. (in Russian)
13. *Gordeev E.I., Karpov G.A., Anikin L.P., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Antonov A.V., and Ovsyannikov A.A.* 2014. Diamonds in lavas of the Tolbachik fissure eruption in Kamchatka. *Doklady Earth Sciences*, 454 (1): 47–49. doi: 10.1134/S1028334X14010097
14. *Gorshkov A.I., Selivestrov V.A., Baykov A.I., Anikin L.P., Sivtsov A.V., and Dunin-Barkovskiy R.L.* 1995. Kristallokhimiya i genesis karbonado iz melanokratovykh bazaltoidov vulkana Avacha na Kamchatke [Crystallochemistry and genesis of carbonado from the melanocratic basaltoids of Avacha volcano in Kamchatka]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*. 37(1):54–66. (in Russian)
15. *Gorshkov A.I., Yan Nan Bao, Titkov S.V., Ryabchikov I.D., and Magazina L.O.* 1999. Polikristallicheskiy agregat almaza – bort iz kimberlitovoy trubki Shenli (Kitay): osobennosti rosta, mineralnye vklucheniya, genesis [Polycrystalline diamond aggregate – bort from the kimberlite pipe Shenli (China): growth specifics, mineral impurities, and genesis]. *Geokhimiya*. 1: 82–89. (in Russian)
16. *Deryagin B.V., Fedoseev D.V.* 1977. Rost almaza i grafita iz gazovoy fazy [Growth of diamond and graphite from the gas phase]. Nauka, Moskva, 116 p. (in Russian)
17. *Dobretsov N.L., Tenissen K., Smirnova L.A.* 1998. Strukturnaya i geodinamicheskaya evolutsiya almazosoderzhashchikh metamorficheskikh porod Kokchetavskogo massiva (Kazakhstan) [Structural and geodynamic evolution of diamond bearing metamorphic rocks of Kokchetav massif (Kazakhstan)]

- stan)]. *Geologiya i geofizika*. 39(12):1645–1666. (in Russian)
18. *Kaminskiy F.V.* 1984. Almazonosnost nek Kimberlitovykh magmaticheskikh porod [Diamond content of the non-kimberlitic magmatic rocks]. Nedra, Moskva, 174 p.
  19. *Kaminskiy F.V.* 1980. O dostovernosti i zakonmernosti nakhodok almazov v shchelochno-bazaltoidnykh i ultraosnovnykh (nek Kimberlitovykh) porodakh [About reliability and regularity of diamond findings in the alkaline-basaltoid and ultrabasic (non-kimberlitic) rocks]. *Zapiski VMO*. 109(4): 488–494. (in Russian)
  20. *Kaminskiy F.V., Blinova G.K., Galimov E.M., Gurkina G.A., Klyuev Yu.A., Kodina L.A., Koptil V.I., Krivonos V.F., Frolova L.N., Khrenov A.Ya.* 1985. Polikristallicheskie almazy s lonsdeylitom iz possypey Yakutii [Polycrystalline diamonds with lonsdaleite from the Yakutian placers]. *Mineralogicheskiy zhurnal*. 7(1):27–36. (in Russian)
  21. *Kaminskiy F.V., Klyuev Yu.A., Konstantinovskiy A.A. et al.* 1975. Priznaki almazonosnosti shchelochnykh bazaltoidov severa Russkoy platformy [Criteria of diamond content of the alkaline basaltoids of northern part of the Russian platform]. *Doklady AN SSSR*. 222(4): 212–216. (in Russian)
  22. *Kaminskiy F.V., Sablukov S.M.* 2002. Netraditsionnye mestorozhdeniya almazov [Unconventional diamond deposits]. *Nauka v Rossii*. 1: 4–12. (in Russian)
  23. *Kaminskiy F.V., Chernykh I.P., Chernyy A.V.* 1986. Nakhodka kristallov almaza v shchelochnykh pikritakh shchelochno-ultraosnovnoy formatsii [Finding the diamond crystals in alkaline picrites of alkaline-ultrabasic formation]. *Mineralogicheskiy zhurnal*. 8(2): 39–45. (in Russian)
  24. *Karpov G.A., Silaev V.I., Anikin L.P., Rakin V.I., Vasil'ev E.A., Filatov S.K., Petrovskii V.A., Flerov G.B.*, 2014. Diamonds and accessory minerals in products of the 2012–2013 Tolbachik Fissure Eruption. *Journal of Volcanology and Seismology*. 8 (6): 323–339. doi: 10.1134/S0742046314060049
  25. *Karpov G.A., Silaev V.I., Anikin L.P. et al.* 2014. Novyy geneticheskiy tip almazov v asotsiatsii s samorodnymi metallami v produktakh treshchinogo Tolbachinskogo izverzheniya 2012-2013 gg [New genetic type of diamonds associated with natural metals in products of the Tolbachik fissure eruption in 2012-2013]. *In Sovremennye problem teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii (Yushkinskie chteniya-2014)*. Proc. Mineralogicheskogo seminar. Geoprint, Syktyvkar, pp. 128–131. (in Russian)
  26. *Kvasnitsa V.N.* 1985. Melkie almazy [Fine diamonds]. *Naukova Dumka*, Kiev, 216 p.
  27. *Kvasnitsa V.N., Silaev V.I., Smoleva I.V.* 2013. Izotopnyy sostav ugleroda v almazakh Ukrainy [Isotopic content of carbon in the Ukrainian diamonds]. *In Sovremennye problemy teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii (Yushkinskie chteniya-2013)*. Proc. Mineralogicheskogo seminar. Geoprint, Syktyvkar, pp. 79–82. (in Russian)
  28. *Kravtsov Ya.M., Futergendler S.I.* 1960. Nekotorye dannye ob almazakh, vstrechayushchikhsya v vide polikristallicheskiy agregatov [Some information about diamonds encountered in the form of polycrystalline aggregates]. *Zapiski VMO*. 4: 464–466. (in Russian)
  29. *Kukuy A.A., Shafranovskiy G.I., Ronina E.E.* 2001. Perspektivy almazonosnosti “Russkoy Brazii” (Yuzhnyy Ural) [Prospects of diamond content of the “Russian Brazil” (South Urals)]. *In Almazy i almazonosnost Timano-Uralskogo regiona*. Proc. All-Russian Meeting. Geoprint, Syktyvkar, pp. 106–108. (in Russian)
  30. *Kutyev F.Sh., Kutyeva G.V.* 1975. Almazy v bazaltoidakh Kamchatki [Diamonds in the basaltoids of Kamchatka]. *Doklady AN SSSR*. 221(1): 183–186. (in Russian)
  31. *Lavrova L.D., Pechnikov V.A., Pleshakov A.M., Nadezhkina E.D., Shukolyukov E.A.* 1999. Novyy geneticheskiy tip almaznykh mestorozhdeniy [New genetic type of the diamond deposits]. *Nauchnyy Mir*, Moskva, 221 p.
  32. *Lemmleyn G.G.* 1948. Sektorialnoe stroenie kristallov [Sectorial structure of crystals]. *Izd. AN SSSR. Moskva-Leningrad*. 40 p. (in Russian)
  33. *Makeev A.B.* 2010. Informatsionnoe znachenie issledovaniy mineralov sputnikov almazov [Informative value of study of diamond trace minerals]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2: 62–72. (in Russian)
  34. *Orlov Yu.V., Kodochigov P.P., Kurinov A.D.* 1972. Opredelenie primesey aluminiya i kremniya neytronno-aktivatsionnym metodom [Identification of impurities of aluminum and silicon by neutron activation

- method]. *Novye dannye o mineralakh SSSR*. 21: 168–173. (in Russian)
35. *Petrovskiy V.A., Samoylovich M.I., Filippov V.N., Shilov Yu.A.* 2001. Pogranichnyy sloy v sistemealmaz-grafit i ego rol v protsessealmazoobrazovaniya [Boundary layer in system diamond-graphite and its role in the diamond formation process]. *Syktvykarskiy mineralogicheskiy sbornik*. 30:50–65. (in Russian)
  36. *Petrovskiy V.A., Silaev V.I., Filonenko V.P., Zibrov I.N., Sukharev A.E., Zemnukhov A.P., Nomazanskiy B.S.* 2013. Rentgenovskiy analiz yakutitov i otsenka sodержaniya v nikh primesi lonsdeylita [X-Ray analysis of yakutites and assessment of their lonsdaleite impurity content]. *Bulletin of Perm University. Geology*. 3(20): 43–60. (in Russian)
  37. *Reutskiy V.N.* 2014. Kristallokhimicheskiy kontrol vkhozheniya isotopov ugleroda i atomov azota v kristallakh almaza [Crystallochemical control of occurrence of carbon isotopes and nitrogen atoms in the diamond crystals]. V *Vserossiyskaya shkola molodykh uchenykh “Eksperimentalnaya mineralogiya, petrologiya i geokhimiya”*. Izd. IEM. Chernogolovka, pp. 101–103. (in Russian)
  38. *Sablukov S.M., Sablukova L.I., Shevyrina M.V.* 2005. Drevnie izverzhennyye porodyy nekimberlitovogo tipa – novyy rezerv povysheniya almaznogo potentsiala Rossii [Ancient effusive non-kimberlitic rocks are a new reserve of increase of diamond potential of Russia]. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*. 26: 146–152. (in Russian)
  39. *Silaev V.I., Menshikova E.A., Kovaleva O.V. et al.* 2009. Termicheskaya ustoychivost prirodnykh uglerodistykh veshchestv i ikh sinteticheskikh analogov [Thermostability of the natural carbon substances and their synthetic analogs]. In *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii*. Mat. Conf. in memoriam of P.N. Chirvinskiy. Izd. PGU. Perm, 12: 3–21. (in Russian)
  40. *Silaev V.I., Petrovskiy V.A., Sukharev A.E.* 2008. Izotopno-uglerodnaya neodnorodnost kosmogennykh I mantiynykh proizvodnykh, vklyuchaya karbonado [Isotopic carbon inhomogeneity of the cosmogenic and mantle products including carbonado]. *Uralskiy geologicheskiy zhurnal*. 4: 3–24. (in Russian)
  41. *Silaev V.I., Petrovskiy V.A., Sukharev A.E., Smoleva I.V., Pomazanskiy B.S., Zemnukhov A.L.* 2014. Yakutity: mineralogogeochemicheskie svoystva i novaya versiya proiskhozheniya. Statya 2 [Yakutites: mineralogogeochemical properties and new version of origin. Paper 2]. *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka*. 4: 12–22. (in Russian)
  42. *Silaev V.I., Chaykovskiy I.I., Rakin V.I. et al.* 2004. Almazy iz flyuidizatsionno-eksplozivnykh brekchiy na Srednem Urale [Diamonds from the fluid-explosive breccia at the Middle Urals]. *Geoprint. Syktvykar*. 116 p. (in Russian)
  43. *Silaev V.I., Shanina S.N., Rakin V.I. et al.* 2010. Almazy iz tuffizitov Urala (kristallomorfologiya i flyuidnye vklucheniya) [Diamonds from Urals tuffisites (crystal morphology and fluid inclusions)]. In *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii*. Mat. Conf. in memoriam of P.N. Chirvinskiy. Izd. PGU. Perm, 13: 3–22. (in Russian)
  44. *Sitnikova E.S., Shatskiy V.S.* 2009. Novye dannye o sostave sredey kristallizatsii almazov v metamorficheskikh porodakh Kokchetavskogo massiva po rezultatam IK-Furye spektroskopii [New data about the content of diamond crystallization environment in metamorphic rocks of the Kokchetav massif according to results of the IR spectroscopy]. *Geologiya i geofizika*. 50(10): 1095–1103. (in Russian)
  45. *Sobolev V.S.* 1951. Geologiya mestorozhdeniy almazov Afriki, Avstralii, ostrova Borneo i Severnoy Ameriki [Geology of diamond deposits of Africa, Australia, Borneo island, and North America]. *Gosgeolizdat. Moskva*, 126 p. (in Russian)
  46. *Taylor, S.R., Mc Lennan, S.M.* 1985. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. *Blackwell Science Publications*, 312 p.
  47. *Titkov S.V., Gorshkov A.I., Vinokurov S.F., Bershov L.V., Solodov D.I., Sivtsov A.V.* 2001. Geokhimiya i genezis karbonado iz yakutskikh almaznykh mestorozhdeniy [Geochemistry and genesis of carbonado from the Yakutian diamond deposits]. *Geokhimiya*. 3: 261–270. (in Russian)
  48. *Kharkiv A.D., Zinchuk N.N., Kryuchkov A.I.* 1998. Korennyye mestorozhdeniya almazov mira [Primary world diamond deposits]. *Nedra, Moskva*, 555 p. (in Russian)
  49. *Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov Kh.S.* 1980. Obrazovanie kristallov [Crystal formation]. *Sovremennaya kristallografiya*. T.3. *Nauka, Moskva*, 408 p. (in Russian)

50. Shilo N.A., Kaminskiy F.A., Lavrova L.D., Dolmatov B.K., Pleshakov A.P., Tkachenko L.A., Shepeleva K.A. 1979. Pervye nakhodki almazov v ultramafitakh Kamchatki [First diamond findings in the Kamchatka's ultramafites]. Doklady AN SSSR. 248(5): 1211–1214. (in Russian)
51. Shilo N.A., Kaminskiy F.A., Paladzhyan S.A., Tilman S.M., Tkachenko L.A., Lavrova L.D., Shepeleva K.A. 1978. Pervye nakhodki almazov v alpinotipnykh ultrabazitakh Severo-Vostoka SSSR [First findings of diamonds in the alpine type ultrabasic rock of the North-East USSR]. Doklady AN SSSR. 241(4): 935–936. (in Russian)
52. Shcheka S.A. 1994. Primorskie almazy – mify i realnost [Primorskie diamonds – myths and reality]. Vestnik DVO RAN. 4: 53–61. (in Russian)
53. Shcheka S.A., Ignatyev A.N., Nechaev V.P., Zvereva V.P. 2006. Pervye almazy iz rossyey Primorya [First diamonds from Primorye placers]. Petrologiya. 2: 1–19. (in Russian)
54. Bai W., Zhou M., Robinson P.T., Fang Q., Zhang Zh., Yan B., Wu X., Yang Y. 2000. Origin of podiform chromites, diamonds and associated mineral assemblage in the Luobusha ophiolite, Tibet. Seismological Press. Beijing, pp. 1–98.
55. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. 1994. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. Philosophical Magazine. 69: 1149–1153. doi: 10.1080/01418639408240185
56. Ernst W. G. 1999. Metamorphism partial preservation and exhumation of ultrahigh-pressure belts. Island Arc. 8(2): 125–153. doi: 10.1046/j.1440-1738.1999.00227.x
57. Kvasnytsya V. 2013. Crystal forms of natural microdiamonds. Diamonds and Related Materials. 39: 89–97. doi: 10.1016/j.diamond.2013.08.005
58. Nadolnny V. A., Yelisseyev A. P., Yuryeva O. P., Feygelson B.N. 1997. EPR Study of the Transformations in Nickel Containing Centers at Heated Synthetic Diamonds. Applied Magnetic Resonance. 12(4): 543–554. doi: 10.1007/BF03164134
59. Perraki M., Korsakov A. V., Smith D. C., Mposkosi E. 2009. Raman spectroscopic and microscopic criteria for the distinction of microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from diamonds in sample preparation materials. Amer. Mineral. 94: 546–556. doi: 10.2138/am.2009.2973
60. Rege S., Davies R. M., Griffin W.L., Jackson S., O'Reilly S.Y. 2003. Trace element analysis of diamond by LAM ICP MS: Preliminary results. In Proceedings of the 8th International Kimberlite Conference, p. FLA\_0087. Mineralogical Society of America.
61. Rino L., Neves A. J., Kanda H. 2003. Nickel-nitrogen complex in synthetic diamond: the 1.660 eV luminescence system. Physica. 340–342: 94–98. doi: 10.1016/j.physb.2003.09.007
62. Shibata K., Kamioka H., Kaminsky F. V., Koptil V.I., Svisero D.P. 1993. Rare earth element patterns of carbonado and yakutite: evidence for their crustal origin. Mineral. Mag. 57: 607–611.
63. White W. M. 1997. Geochemistry of the Solid Earth I. Chapter 11: The Mantle and Core. Geochemistry. 25: 474–511.
64. Wirth R., Rocholl A. 2003. Nanocrystalline diamond from the Earth's mantle underneath Hawaii. Earth and Planet. Sci. Lett. 211: 357–369. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00204-8
65. Yang J., Bai W., Fang Q., Meng F., Chen S., Zhang Zh., Rong H. 2007. Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite ore, Polar Ural. Geology in China. 34: 950–953.
66. Yelisseev A., Babich Yu., Nadolnny V., Feygelson B., Fisher D., Lawson S. 2001. Local optical spectroscopy of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500°C. Mat. Sc. in Semicond. Proc. 4:273–276. doi: 10.1016/S1369-8001(00)00122-0