

МИНЕРАЛЬНО-ФАЗОВЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС В ЭКСПЛОЗИВНЫХ ПРОДУКТАХ СОВРЕМЕННЫХ ИЗВЕРЖЕНИЙ ВУЛКАНОВ КАМЧАТКИ И КУРИЛ. ЧАСТЬ 1. АЛМАЗЫ, УГЛЕРОДНЫЕ ФАЗЫ, КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ОРГАНОИДЫ

© 2019 г. В. И. Силаев^{1, *}, Г. А. Карпов^{2, **}, Л. П. Аникин², Е. А. Васильев³,
Л. П. Вергасова², И. В. Смолева¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН
683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9

³Санкт-Петербургский горный университет
199106 Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2

*e-mail: silaev@geo.komisc.ru

**e-mail: karpovga@kscnet.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

В продуктах современного вулканизма выявлен углеродный минерально-фазовый парагенезис эксплозивно-атмоэлектрогенного происхождения, включающий алмаз кубооктаэдрического габитуса с неагрегированными азотными дефектами (без признаков мантийного отжига), разупорядоченный графит, шунгитоподобные битумы (керит-антраксолит), углеродные глобулы – кластерный аллотроп диуглеродного состава, металло-углеродные наномикрокомпозиаты – продукт ударно-термического разложения металлоорганических соединений и абиогенные органические соединения. Выявленный углеродный парагенезис рассматривается как уникальный природный феномен, указывающий на существование глобального процесса эндогенной углеродизации земной коры в ходе корово-мантийных взаимодействий.

Ключевые слова: вулканизм, Камчатка, углеродный парагенезис, эксплозивно-атмоэлектрогенное минералообразование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0203-03062019554-67>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы прецизионные минералогеохимические исследования привели к открытию на Камчатке и островах Курильской гряды в связи с современным вулканизмом весьма своеобразного минерально-фазового макропарагенезиса (континуума), образующегося в пеплогазовом облаке в результате атмоэлектрических разрядов. В связи с местом и условиями образования этот парагенезис можно определить как *эксплозивно-атмоэлектрогенный*. Среда такого минерало-фазообразования – эруптивное пеплогазовое облако (рис. 1), давно рассматривается как природный химический реактор, в котором система газ-пепел находится в псевдосжиженном состоянии. Источником энергии в такой среде выступают, во-первых, вулканическая теплота и давление (соответственно до 1000°C и нескольких кбар), а во-вторых, атмосферные электрические разряды – эффективный фактор плазмообразования и генерации сильных удар-

ных и ультразвуковых волн [Руленко, Токарев, 1978; Земцов и др., 1976; Ковалёв, Кутыев, 1977].

Особое место в эксплозивно-атмоэлектрогенном минерально-фазовом континууме занимают углеродные минералы и фазы, представляющие собой уникальный природный феномен, указывающий на процесс эндогенной углеродизации земной коры в ходе корово-мантийных взаимодействий в зонах литосферной субдукции. К этому углеродному парагенезису к настоящему времени отнесены алмаз, графит, шунгитоподобные битумы, глобулярный диуглерод, металло-углеродные наномикрокомпозиаты и абиогенные конденсированные органические соединения [Силаев и др., 2016в; Карпов и др., 2017а; Карпов и др., 2017б; Силаев и др., 2018в].

Алмазы на Камчатке обнаруживались неоднократно. К настоящему времени они установлены в продуктах извержения пяти камчатских и одного курильского вулканов [Кутыев, Кутыева, 1975; Байков и др., 1995; Горшков и др., 1995;

Дунин-Барковский и др., 2013]. Наиболее крупное проявление алмазов было обнаружено в 2013 г. в свежих пузыристых андезибазальтах Трещинного Толбачинского извержения [Гордеев и др., 2014; Карпов и др., 2014], из которых было извлечено до 700 алмазов размером от 250 до 700 мкм и окраской от бесцветных до желтых и зеленоватых (рис. 2). Несколько позже

похожие алмазы были обнаружены на вулкане Корякском в микроассоциации с дельталюмитом [Аникин и др., 2018] и вулкане Ключевском в виде включений в частицах самородного алюминия [Силаев и др., 2016в]. При этом непосредственных сростаний алмазов со стеклофазой и породообразующими минералами в лавах не обнаружено.

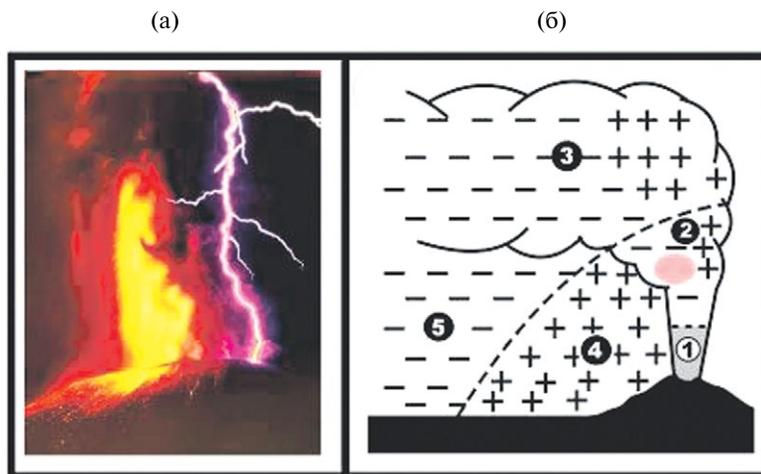


Рис. 1. Пример атмосферической разрядки в формирующийся эруптивный пепло-газовый столб (а, Толбачик, 1975 г.) и схема строения зрелого пепло-газового облака – природного химического реактора (б).

Области на схеме: 1 – квазиламинарного истечения пепло-газовых струй; 2 – разрушения квазиламинарного течения (розовым цветом отмечена зона абиогенного синтеза конденсированных органоидов); 3 – преимущественно горизонтального растекания пепло-газовой тучи; 4, 5 – осаднения соответственно крупной и мелкой фракций пирокластического материала.

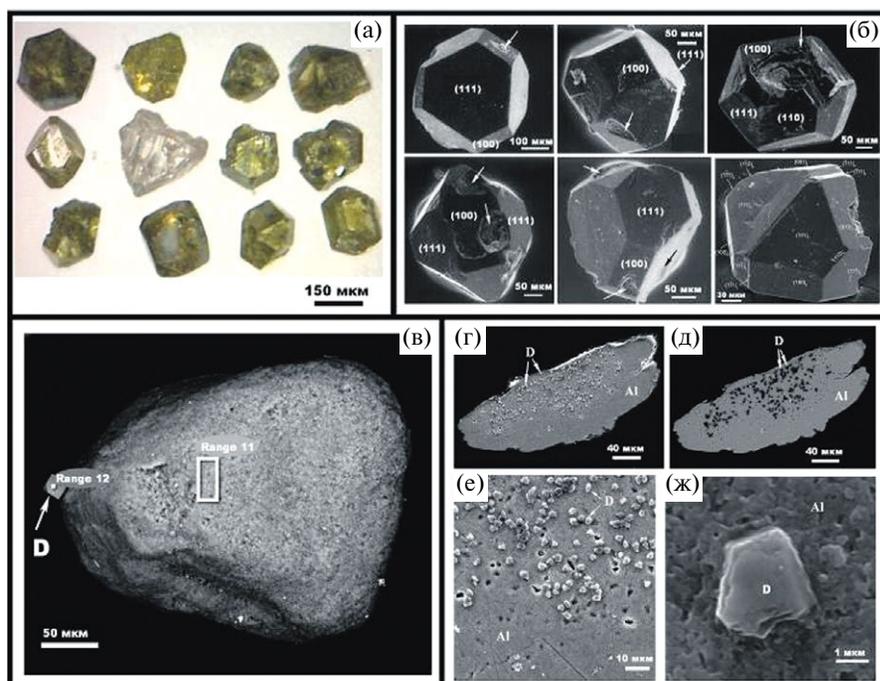


Рис. 2. Облик, габитус и окраска алмазов из продуктов извержения камчатских вулканов. а, б – толбачинские алмазы (стрелками на рис. 2б показаны ямки травления и впадины); в – алмаз (D), нарастающий на поверхность частицы дельталюмита, вулкан Корякский; г–ж – включения алмазов (D) в частице самородного алюминия (Al), вулкан Ключевской.

Выявленные алмазы представляют собой субизометричные хорошо образованные плоскогранно-острореберные кристаллы, чаще всего с примерно равновеликими гранями октаэдра (111) и куба (100), к которым в качестве дополнительных выступают грани (в последовательности встречаемости) ромбододекаэдра {110}, тетрагонтриоктаэдра {131} и тригонтриоктаэдра {332}. Изредка встречаются кристаллы кубического габитуса, но с притупляющими вершины мелкими октаэдрическими гранями. В целом все вариации формы толбачинских алмазов можно отнести к единому комбинаторно варьирующему кубооктаэдрическому габитусу [Степанчиков, 2012].

В режиме катодолюминесценции в толбачинских кристаллах выявляется четкая анатомия, обусловленная комбинацией пирамид нарастания граней октаэдра и куба при том, что зародыши имеют октаэдрический габитус. Это вполне вписывается в онтогенический цикл природного алмаза [Бескрованов, 2012]. Часть толбачинских алмазов представляет собой двойниковые сростки по шпинелевому закону. В центре октаэдрических и кубических граней наблюдаются впадины размером 15–80 мкм, являющиеся, скорее всего, ямками диффузионного голодания. На многих гранях отмечаются пирамидальные ямки травления размером 1–5 мкм, возникающие на местах выхода дислокаций. В углублениях и ямках на гранях кристаллов имеются выделения Mg-Fe- и Fe силикатов, Ca-Mg силикатов, алюмосиликатов, сульфатов, оксидов железа, самородных металлов и сплавов состава Fe, Mn-Ni, Ni-Cu, Cu-Sn-Fe [Силаев и др., 2015].

Фазовая диагностика исследуемых зерен осуществлялась рентгеноструктурным термическим и КР-спектроскопическим методами. Вычисленный по рентгенограмме параметр э. я. составил 0.3556 (3) нм. Термическое окисление толбачинских алмазов начинается при относительно низкой для алмазов температуре 740–750°C, а кульминация достигается при 920–960°C, совпадая с аналогичными данными для кимберлитовых алмазов. КР-спектр (рис. 3а) представлен единственной сильной линией 1332 см⁻¹ с FWHN = 5–7 см⁻¹, отвечающей именно алмазу. В ИК-спектрах (см. рис. 3б) в однофононной области поглощения зарегистрированы только линии при 1345 и 1130 см⁻¹, отвечающие структурным C-дефектам. Часть таких дефектов находится в положительном зарядовом состоянии N⁺ (линия при 1332 см⁻¹). Концентрация структурного азота в исследуемых алмазах при расчете методом С. Р. Бойда составляет для C-дефектов 150–500 ppm, а для дефектов в форме N⁺ – от 10 до 30 ppm.

Таким образом, проведенные исследования показали, что исследованные нами алмазы с Толбачинского и Ключевского вулканов спектроскопически тождественны, характеризуются немалой азотностью, но при этом отличаются от подавляющего большинства кимберлитовых алмазов совершенно не агрегированным состоянием азотных дефектов (см. рис. 3в), что указывает на внемантийное происхождение камчатских алмазов. В рамках международной физической классификации такие алмазы относят к типу Ib, встречаемость которого среди природных алмазов не превышает первых %. Тем не менее, к настоящему времени аналогичные толбачинским алмазам по степени агрегации азотных дефектов и кристалломорфологии установлены в ряде других геологических объектов, например, в тибетских офиолитах [Howell et al., 2015], коматиитах во Французской Гвиане [Capdevila et al., 1999; Гаранин, 2017] и в туффзитоподобных породах на Енисейском Кряже [Силаев и др., 2017], что доказывает факт достаточно устойчивого воспроизводства в природе алмазов “толбачинского” морфолого-физического типа.

В составе толбачинских алмазов установлено около 50 микроэлементов, суммарная концентрация которых составляет (средние ± СКО) 1589 ± 1446 г/т. По этому признаку толбачинские алмазы в 4–5 раз превосходят большинство проанализированных нами ранее кимберлитовых, туффзитовых и россыпных (бразильские, уральские и якутские россыпи) алмазов. Сумма содержаний лантаноидов в толбачинских алмазах достигает 0.138 ± 0.312 г/т, что на порядок превосходит кимберлитовые алмазы, но в 3–30 раз уступает алмазам из уральских туффзитов и уральских, якутских и особенно бразильских россыпей. При этом толбачинские алмазы демонстрируют наиболее пологий ($La_N/Yb_N = 3.04 \pm 1.03$) тренд хондритнормированных концентраций.

Особый интерес представляет факт аномального обогащения исследуемых алмазов в сравнении с кимберлитовыми, туффзитовыми и россыпными алмазами кобальтом (в 5–50 раз), железом (на 1–2 порядка), никелем (на 1–4 порядка) и марганцем (на 3–5 порядков). Известно, что этот факт иногда используется в целях оспаривания природного происхождения толбачинских алмазов. Однако к настоящему времени уже известно, что подобным обогащением Ni и Mn характеризуются не только толбачинские алмазы, но и зеленчатые кубооктаэдрические алмазы в тибетских офиолитах, а также микрополикристаллические алмазы в продуктах извержения Авачинского вулкана на Камчатке. В последних

случаях авторы объясняют обогащение никелем и марганцем присутствием в алмазах наноразмерных включений Mn-Ni сплавов. Недавно аналогичные наноразмерные включения были обнаружены Ф.В. Каминским и Р. Виртом в толбачинских алмазах. Столь необычное обогащение кубооктаэдрических алмазов элементами-примесями может быть объяснено тем, что они кристаллизуются при значительных пересы-

щениях, способствующих поглощению примесей поверхностью растущего алмаза, особенно кубическими гранями.

Следует особо подчеркнуть, что толбачинские алмазы кубооктаэдрического габитуса с неагрегированными азотными дефектами (без признаков мантийного отжига) уже отнесены к одному из генетических типов (12-му) природных алмазов [Гаранин, 2016; Гаранин, 2017], но пока не

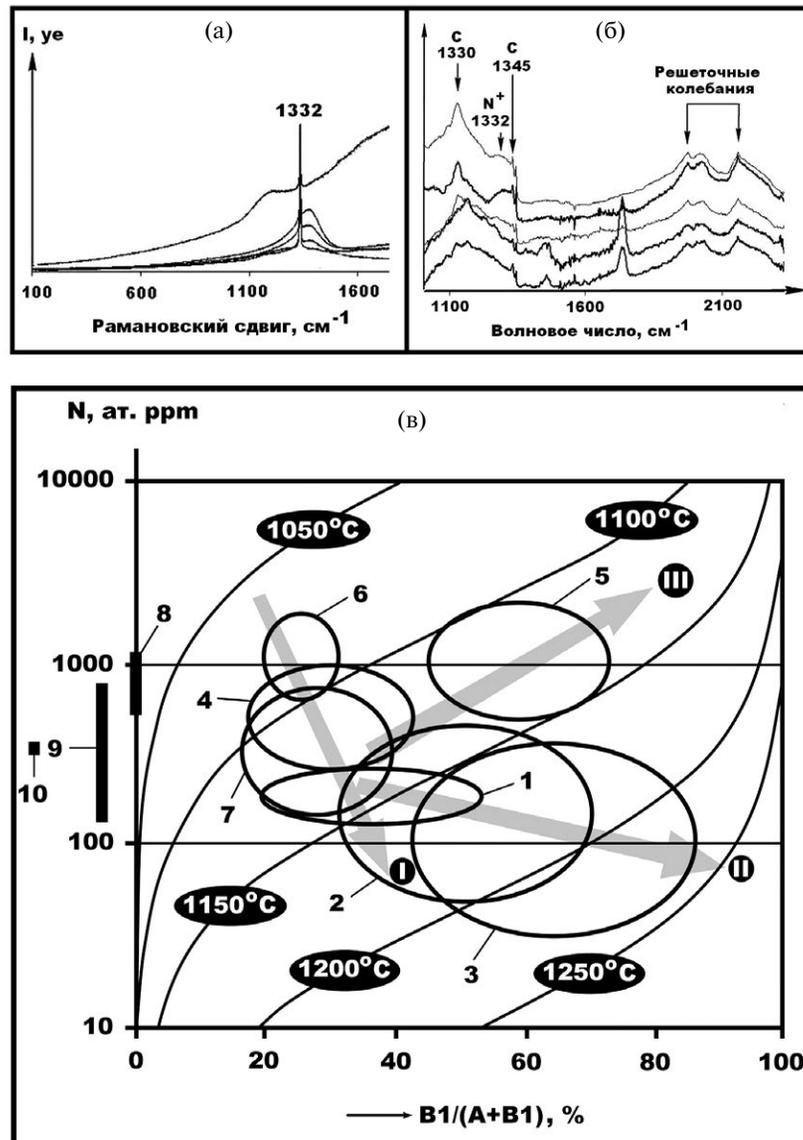


Рис. 3. Спектроскопические свойства алмазов как критерий их фазовой диагностики и геолого-генетической оценки. а, б – спектры соответственно КР и ИК-поглощения в толбачинских алмазах; в – диаграмма У.Р. Тейлора, отражающая корреляцию концентрации структурного азота и степени агрегации азотных дефектов в алмазах с температурой посткристаллизационного отжига последних. Поля на диаграмме: 1 – Южно-Африканская алмазоносная провинция (АП); 2, 3 – Восточно-Бразильская АП, соответственно Минас-Жерайс и Жуина; 4 – Якутская АП; 5 – Рассольнинское туффизитовое месторождение, Северный Урал; 6 – Архангельская АП; 7 – алмазы с Украинского кристаллического щита; 8 – Кумдыкольское месторождение, Северный Казахстан; 9 – толбачинские алмазы; 10 – туффизитовые алмазы с Енисейского кряжа. Тренды на диаграмме: I – североуральский, II – кимберлитовый, III – бразильский.

включены в классификацию Ю.Л. Орлова в качестве отдельной разновидности. Чего в совокупности с вышеупомянутыми алмазами из офиолитов, коматиитов и туффизитов, аналогичными по форме и структурным свойствам, вполне заслуживают.

Графит отмечался в пирокластических продуктах вулканизма на Камчатке неоднократно. Нами был исследован графит с Толбачинского и Ключевского вулканов, представленный черными чешуйчатыми частицами размером до 800 мкм (рис. 4а). Диагностирован рентгеноструктурным методом по серии важнейших отражений как б-графит (см. рис. 4б), рассчитанные параметры э. я. составили (нм): $a_0 = 0.2427 - 0.24324$; $c_0 = 0.6741 - 6751$. Некоторое уширение рефлексов и занижение значения первого параметра могут быть объяснены соответственно внутренней нанодисперсностью частиц и латеральной разупорядоченностью структуры. Кристаллическое несовершенство исследованного графита подтверждается данными КР-спектроскопии – соответствующий спектр образуют несколько уширенная графитовая линия G (E_{2g} -мода колебаний атомов углерода) с $\text{FWHM} = 15-18 \text{ см}^{-1}$, малоинтенсивная линия D (A_{1g} -мода колебаний атомов углерода) и достаточно сильные линии второго порядка (см. рис. 4в). Эти данные отвечают разупорядоченному графиту (disordered of graphite) с размером рассеивающих частиц на уровне 1–2 нм.

Углеродные глобулы обнаружены в продуктах БТТИ (Северный прорыв) и ТТИ-50. Эта фаза представляет собой единичные бесцветные или чуть зеленоватые, полнотельные шарики диаметром 350–600 мкм с однородным внутренним строением (рис. 5а). По составу эти формы на 93–99% состоят из углерода, в качестве элементов-примесей установлены Cu, Mg, Al, Si, Cl, Zn, S. По структуре глобулы – рентгеноаморфные, в КР- и ИК-спектрах полос, характерных для кристаллических форм углерода и органи-

ческих молекул, не обнаружено (см. рис. 5б). Малоинтенсивные полосы ИК-поглощения в области валентных (1650 см^{-1}) и деформационных ($3000-3750 \text{ см}^{-1}$) колебаний ОН-групп можно отнести к субмикронной по толщине эпигенетической пленке на поверхности глобул.

Учитывая сочетание формы, состава и свойств углеродных глобул, мы предполагаем, что они могут оказаться проявлением так называемого кластерного аллотропа диуглеродного состава, не отмечавшегося ранее в природе, но хорошо известного (см. рис. 5в) как продукт диссоциации графита или углеводородных газов под воздействием электрической дуги [Hoffvan, 1995]. В настоящее время считается, что такие формы углерода могут образовываться и в природе, но вследствие метастабильности быстро превращаются в более устойчивые фазы – алмаз, графит, фуллерен. Однако еще никто не проверял, насколько полно это происходит, и как влияет на такое превращение скорость остывания диуглеродной фазы. Не исключено, что в каких-то земных обстановках диуглеродный аллотроп сохраняется и может оказаться весьма ценным индикатором условий природного углеродного фазообразования.

Шунгитоподобное углеродное вещество часто встречается в продуктах современного вулканизма, получая разные определения – “шунгит”, “антраксолит”, “плохо окристаллизованный графит” и т. п. При этом обычно предполагается, что такого рода углеродные фазы имеют ювенильный источник углерода и образуются непосредственно из вулканической газовой фазы. Нами исследовались частицы некристаллического углеродного вещества, отобранные из эксплозивных продуктов извержения Ключевского и Толбачинского вулканитов. Частицы – неправильной формы, черного цвета, варьирующиеся по размеру от 25×10 до 850×350 мкм. Встречаются как на поверхности пирокластов, так и в свободном состоянии. Внутри частиц

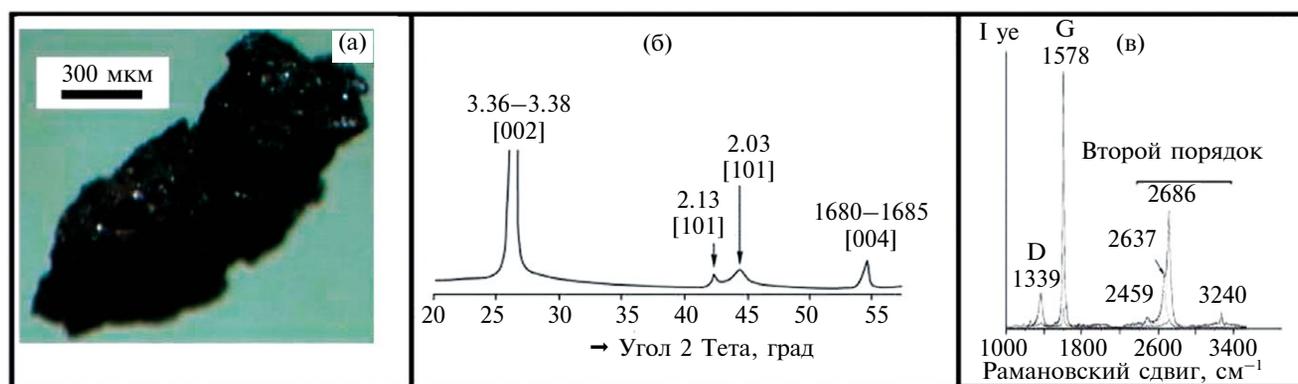


Рис. 4. Типичная частица графита из пеплов ТТИ-50 (а) и данные рентгеноструктурного (б) и КР-спектроскопического (в) анализов.

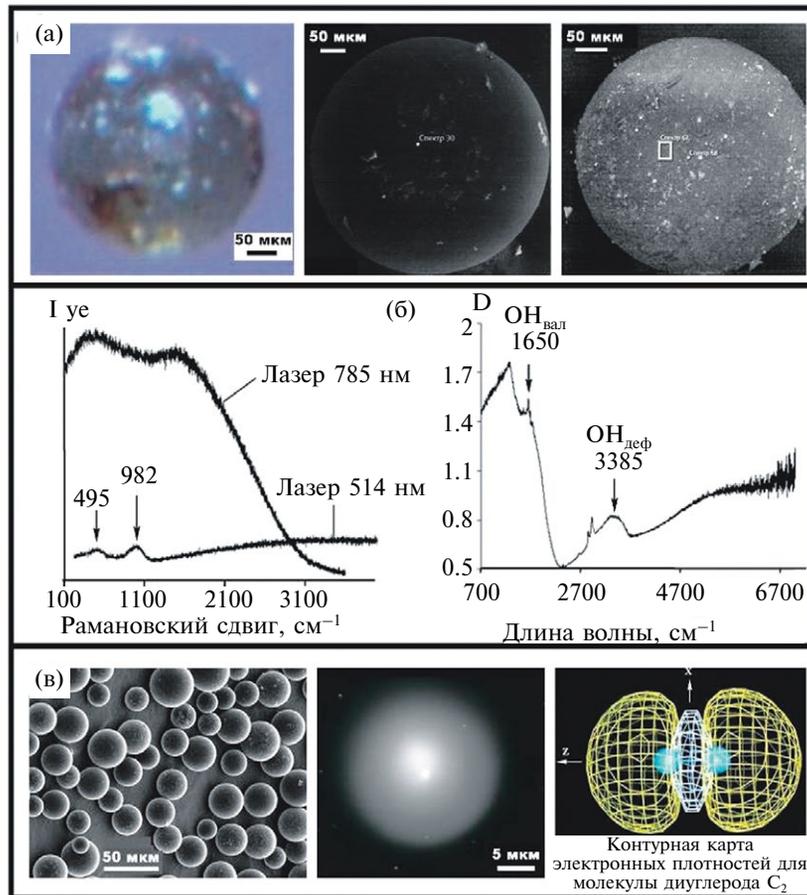


Рис. 5. Глобулы диуглерода из продуктов ТГИ (а), спектры КР (б, слева) и ИК-поглощения (б, справа) в них и синтетические аналоги (в).

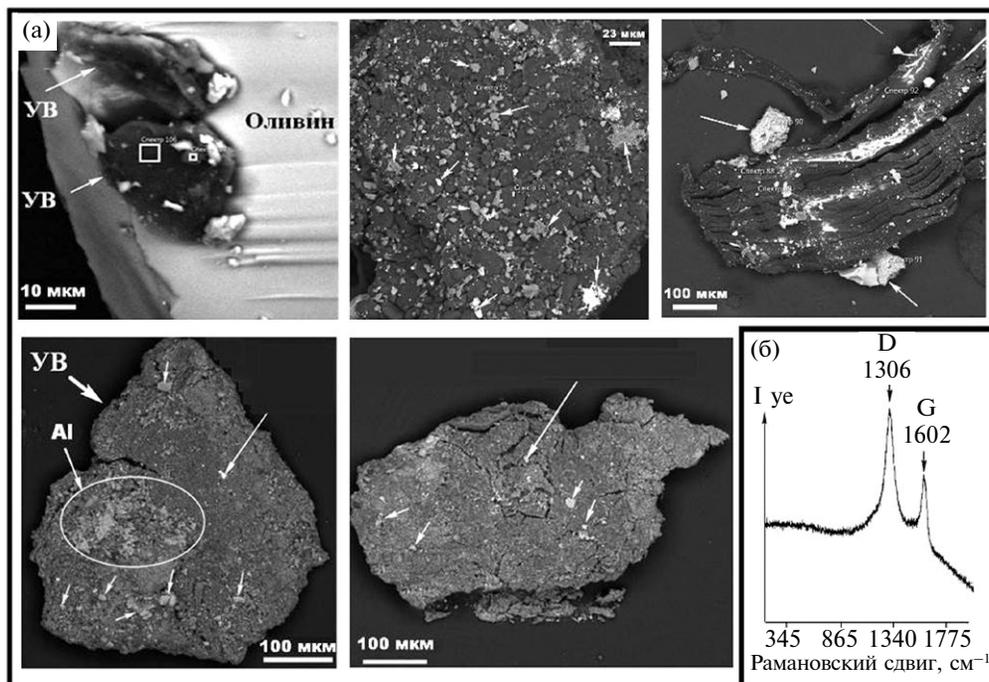


Рис. 6. Частицы шунгитового углеродного вещества из взрывных продуктов извержения вулканов Толбачик и Ключевской (а – СЭМ-изображения в режиме упруго-отраженных электронов, стрелками показаны включения вулканического стекла и самородных металлов) и типичный для них КР-спектр (б).

наблюдалось множество включений вулканического стекла и самородных металлов размером 5–30 мкм (рис. 6а).

На рентгеновских дифрактограммах некристаллического углеродного вещества в областях углов 2θ 29–30° и 40–50° наблюдаются два сильно уширенных пика с максимумами соответственно 0.358–0.342 нм (около отражения 002 в структуре графита) и 0.210–0.208 нм (в области отражений 100 и 101). В КР-спектре (см. рис. 6б) наблюдаются две уширенные полосы первого порядка с максимумами при 1306 см^{-1} (D, FWHM = 95–100 см^{-1}) и при 1602 см^{-1} (G, FWHM = 45–60 см^{-1}). Судя по ширине полосы D, размер рассеивающих частиц в исследуемом углеродном веществе может быть определен в 5–6 нм.

Полученные результаты приводят к выводу о том, что исследованные нами частицы являются самостоятельной углеродной фазой, сопоставимой по спектроскопическим данным с высшим керитом–антраксолитом. Как известно, такие битумы очень устойчивы, не графитизируясь ни при каких РТ-условиях. Среди природных объектов наиболее близкими к исследованным частицам являются углеродистые вещества эндогенного происхождения, в частности из уральских алмазоносных туффизитов и золото-сульфидно-углеродистых руд Западной Калбы [Силаев и др., 2013].

Металло-углеродные композиты, обнаруженные в пеплах камчатских вулканов, представляют собой частицы самородных металлов, насыщенные нанодисперсным рентгеноаморфным углеродным веществом. Эти частицы характеризуются стержневидной, прямоугольной, овальной, субизометричной формой и размером от 10×30 до 15×110 мкм. Коэффициент удлинения частиц колеблется в пределах от 1.06 (субизометричные) до 8 (стержневидные). В отличие от металлических частиц композитные частицы оказались рентгеноаморфными.

К настоящему времени наиболее изученными являются углеродные композиты на основе самородного алюминия и алюмо-оловянных сплавов.

Алюмо-углеродные частицы (рис. 7а, в) характеризуются серой до темно-серой окраской и, как правило, удлиненной формой. Содержание углеродного вещества в них колеблется от 40 до 60%. Строение частиц определяется равномерным распределением в углеродной матрице хаотично-ориентированных линзовидных телец алюминия. Примесь к алюминию в композите выступают единичные овальные тельца Pb-Sn сплава.

Алюмо-олово-углеродные частицы (см. рис. 7б, г) отличаются красновато-рыжим цветом, более сложным составом и неравномерно-мозаичным внутренним строением, обусловленным чередованием участков от почти нацело углеродных до металловидных. В состав последних в по-

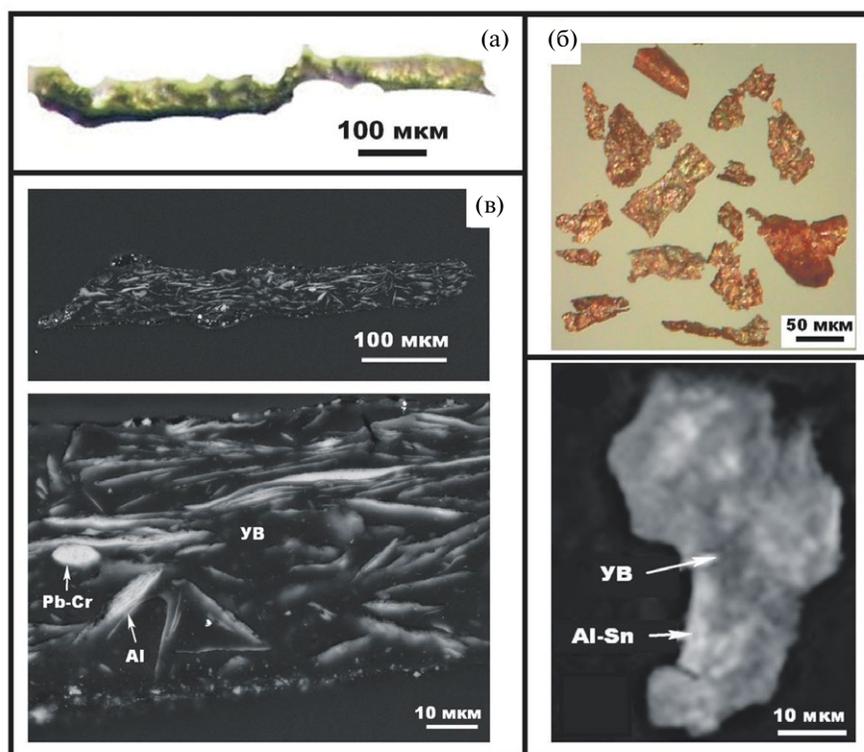


Рис. 7. Фото (а) и СЭМ изображения в режиме упруго-отраженных электронов (б, в) частиц металло-углеродных композитов: УВ – участки почти нацело углеродистые; Al, Al-Sn, Pb-Cr – участки металлические.

следовательности снижения содержаний входят $Al \gg Sn > Cu > Fe > Cr > In > Se > Mn$. При этом примесные к алюминию металлы подразделяются на две конкурирующие друг с другом группы, прямо коррелирующих между собой в группах элементов: 1) $Sn + Fe + Cr + Se$ и 2) $Cu + In$. По характеру распределения металлов соответствующие участки в рассматриваемых частицах подразделяются на шесть разновидностей (в скобках частота встречаемости, %): Al – алюминий (60), AlSn – оловянисто-алюминиевую (11.4), AlCu – медисто-алюминиевую (5.7), AlFe – железисто-алюминиевую (8.6), AlFeCu – железисто-медисто-алюминиевую (2.8), FeSn – олово-железистую (11.5). Суммарное содержание металлов в ряду упомянутых разновидностей колеблется в следующих пределах (среднее \pm СКО, мас. %): Al – 41.91 ± 12.44 ; AlSn – 34.76 ± 13.63 ; AlCu – 16.85 ± 1.0 ; AlFe – 35.33 ± 7.91 ; AlFeCu – 23.25 ; SnFe – 26.23 ± 5.04 . Таким образом, получается, что даже на металлоидных участках частиц алюмо-олово-углеродных композитов содержание металлов не превышает 40–45 мас. %.

В КР-спектре, полученном от углеродной компоненты в исследуемых композитах, наблюдаются уширенные линии первого порядка – D (1362 , $FWHM = 111 \text{ см}^{-1}$) и G (1602 , $FWHM = 78 \text{ см}^{-1}$), а также две размытые линии второго порядка с максимумами при 3000 и 3500 см^{-1} . Судя по этим параметрам, углеродное вещество в композитах может быть сопоставлено со средним керитом. Следовательно, оно заметно уступает по степени карбонизации выше рассмотренным шунгитоподобным частицам.

Образование металло-углеродных композитов можно объяснить ударно-термическим разложением металлоорганических соединений в пепло-газовых облаках [Симакин, Салова, 2016]. Если судить по диаграмме AlSn сплавов, то температура образования такого рода смесей составляла $650\text{--}550^\circ\text{C}$, снижаясь в направлении от алюмо-углеродных к алюмо-олово-углеродным. Насколько нам известно, металло-углеродные композиты природного происхождения еще не описывались в литературе, но хорошо известны как техногенный продукт, образующийся, например, при воздействии микродугового разряда на метан в присутствии алюминия. Очевидно, что получаемая таким образом фаза алюминия в углеродной матрице является синтетическим аналогом металло-углеродных композитов, выявленных нами в продуктах современного камчатского вулканизма.

Обнаружение в взрывных продуктах вулканизма абиогенных конденсированных органоидов представляет собой выдающийся факт,

имеющий, возможно, прямое отношение к решению проблемы возникновения жизни на Земле. [Силаев и др., 2016б; Silaev et al., 2018; Силаев и др., 2018 а, б, в]. Нами были изучены формы органоидов, выявленные в пеплах современных вулканов, расположенных вдоль Камчатско-Филиппинской островодужно-вулканической мегадуги на протяжении более 6000 км . Конденсированные органоиды наблюдаются на поверхности пирокластов или в пустотах пепловых отложений.

По габитусу индивиду органоидов подразделяются на нити и резко преобладающие по встречаемости частицы угловатой, кристаллообразной, округлой (лепешковидной), пластинчатой, эллипсообразной формы. Иногда встречаются сетчатые агрегации (рис. 8). По элементному составу органические нити, и частицы оказались азотосодержащими, распавшись на липидопо- и протеиноподобные. В их составе выявлено 58 элементов-примесей, в том числе 14 эссенциальных, 21 физиологически активных, 23 ксенобиотных. Общее содержание этих элементов превышает 7 мас. %. Расчеты показали, что исследуемые органические нити и частицы проявляют двойственную геохимическую природу – повышенная концентрация эссенциальных элементов относительно базальтоидов сближает их с бактериальным веществом, а повышенная концентрация элементов антибиотнов относительно бактериального вещества – с базальтоидами. Это можно рассматривать как следствие сочетания органического состава нитей и частиц с фактом их образования в среде вулканического пепло-газового облака.

В полученных ИК-спектрах поглощения были зарегистрированы 27 полос, которые отвечают практически всем основным функциональным органическим группам – алифатическим, ароматическим, аминовым, карбонильным, фенольным. Методом газовой хроматографии в составе органоидов установлены 15 аминокислот, две из которых – в-аланин и д-аминовалериановая кислота не являются белковыми, поскольку образуются лишь в ходе химического синтеза. Валовое содержание аминокислот в исследуемых органоидах составляет $30\text{--}91 \text{ мг/г}$. Некоторые аминокислоты (аланин, фенилаланин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты) представлены смесью энантиомеров, валовая доля D-энантиомеров в сумме АК не превышает 0.8%. Значения D/L варьируются в пределах $0.004\text{--}0.04$, что на один-два порядка уступает аналогичным значениям в биогенных органических веществах. По аминокислотному составу вулканические органоиды, с одной стороны, отличаются от органоидов в хондритах более равномерным распределением АК по группам, а, с другой стороны, не корре-

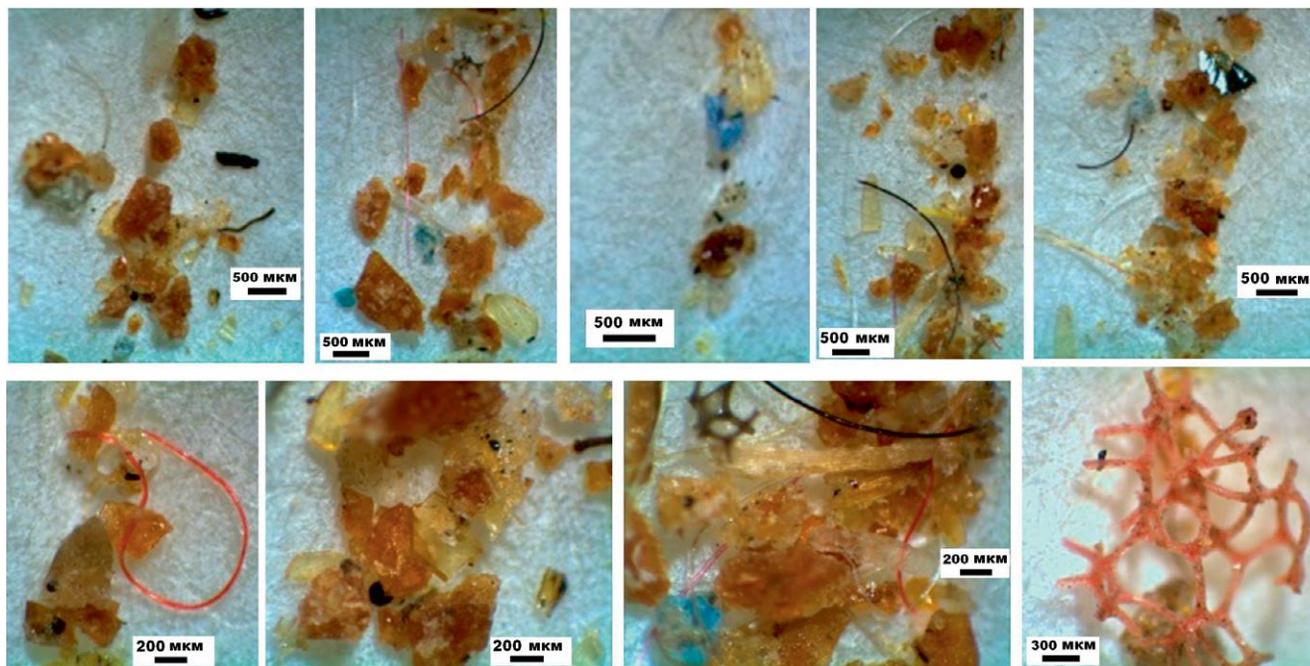


Рис. 8. Разноокрашенные частицы и нити конденсированных органоидов в взрывных продуктах ТТИ-50.

лируются по модальным аминокислотам с биогенными белками.

Обнаружение органоидов в связи с едва остывшими продуктами вулканизма, их приуроченность исключительно к взрывной фации пирокластических вулканитов – бомбам, лапиллям и пеплам; локализация индивидов органоидов на поверхности пепловых частиц или в их интерстициях; парагенезис органоидов с алмазами и частицами самородных металлов, наиболее очевидными результатами непосредственной кристаллизации из горячих вулканических газов; отличия от биогенных аналогов по многим свойствам – все это подтверждает вывод об образовании органоидных нитей и частиц в результате абиогенного синтеза в ходе вулканического извержения, сопровождавшегося воздействием на газо-пепловые тучи атмосферных электрических разрядов.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА

Проведенные масс-спектрометрические исследования показали, что по изотопному составу углерода выявленные в взрывных продуктах современного вулканизма углеродные минералы, некристаллические фазы, карбиды и конденсированные органоиды практически тождественны углероду, эндокриптно-рассеянному в вулканиках, и углероду в вулканических газах (рис. 9). При этом общий диапазон варьирования значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ во всех исследованных нами углеродных фазах и соединениях лежит в узких пределах от -32 до -22‰ . Полученные данные находятся

в пределах значений $\delta^{13}\text{C}$ для мантийного метана [Гуцало, Плотников, 1981], практически совпадают с соответствующими данными для гидротермальных газов Камчатки [Бескровный, Лобков, 1974] и “эндогенной” нефти в кальдере вулкана Узон. Очень симптоматично, что углеродные образования на камчатских вулканах оказались по изотопному составу углерода практически тождественными углеродному веществу в эндогенных конгломератах Витватерсранда (см. рис. 9), алмазам из архейских коматиитов во Французской Гвиане (от -27.17 до -25.45‰) и хромититов в офиолитовых массивах Луобоза, Рай-Из, Хагеншан, Сртхай (в диапазоне -28‰ – -18‰) [Гаранин, 2016].

На основании результатов изотопных исследований мы приходим к выводу о том, что, выявленный в взрывных продуктах извержений камчатских и курильских вулканов парагенезис углеродных минералов, фаз и органических соединений, во-первых, имел единый источник углерода, во-вторых, источник этот был углеводородно-газовым (преимущественно метановым), и, в-третьих, первоисточник углерода был глубинным. На последнее указывают данные геофизиков о расположении под ключевой группой вулканов астеносферного диапира с размахом по глубине по 200 до 70 км [Гонтовая и др., 2017]. Как можно предполагать, этот диапир служит не только вмещателем очагов генерации магматических расплавов, но и является проводником углеводород-содержащих флюидов – продуктов дегазации верхней мантии [Родников и др., 2014].

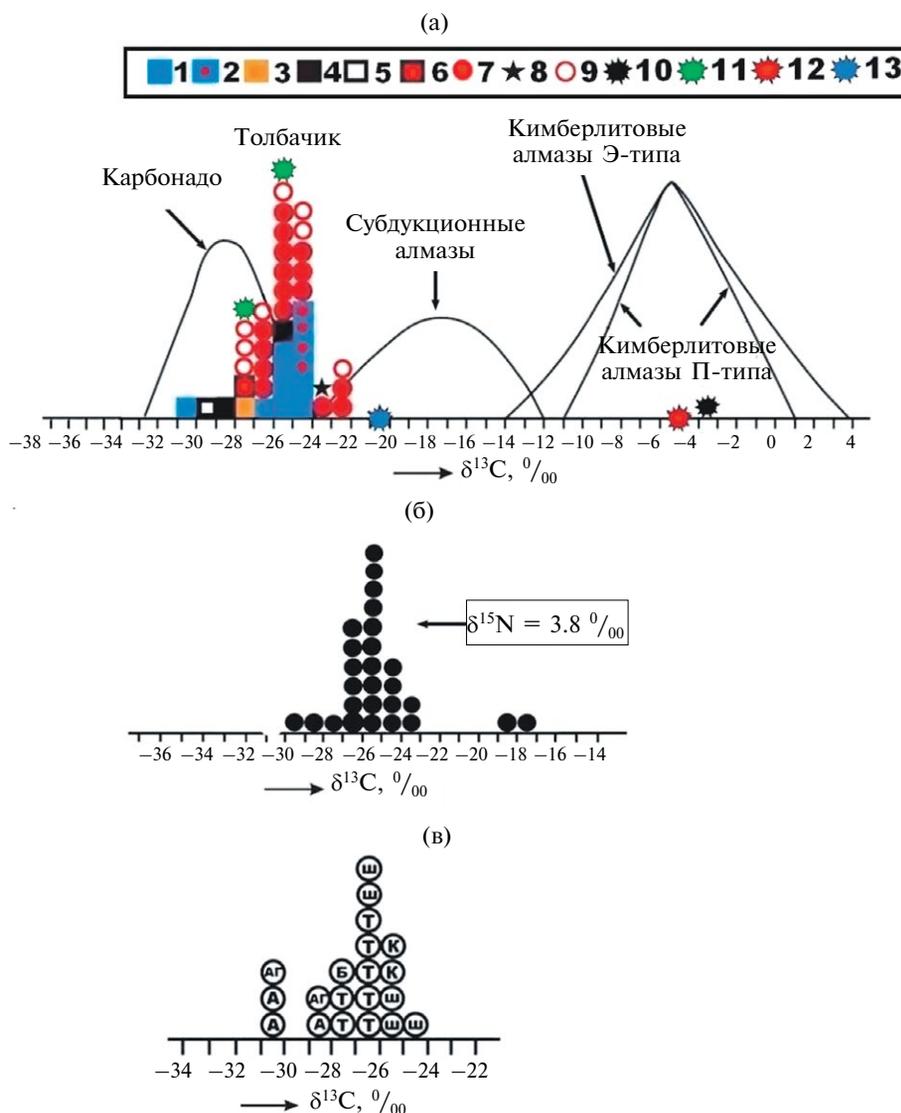


Рис. 9. Изотопный состав углерода в камчатских вулканиках, минералах и фазах (а), абиогенных органоидах (б) и вулканических газах (в – данные Н.Е. Подклётнова).

а – 1 – вулканические лавы с Толбачинского вулкана, 2, 3 – пузыристые лавы с алмазами в пустотах, соответственно с Толбачинского и Ключевского вулканов, 4 – шунгитоподобное углеродное вещество, 5 – то же с включениями частиц самородного алюминия, 6 – частицы самородного алюминия с включениями микроалмазов, 7 – толбачинские алмазы, 8 – углеродные глобулы, 9 – муассанит и квансонгит, 10 – апоалмазный углерод из мантийных перидотитов массива Бени Бушера (Марокко), 11 – углеродистое вещество из золото-алмазного месторождения Витватерсранд, 12 – верхняя мантия Земли, 13 – метеориты; в – вулканы: К – Ключевской, Ш – Шивелуч, А – Алаид (о. Атласова, Курильская гряда), Т – Тятя (о. Кунашир), АГ – Агунг (о. Бали, Индонезия).

Именно мантийное происхождение источника углерода для эксплозивных минерализаций и может быть причиной выявленной однородности изотопного состава углерода в вулканиках, вулканических газах и углеродных минералах, фазах и конденсированных органосоединениях. В последнее время нами установлено, что в тот же диапазон значений изотопного коэффициента $\delta^{13}\text{C} = -31...-22\text{‰}$ группируются данные по изотопному составу углерода в пеплах множества голоценовых вулканов так называемого тихоокеанского огненного (андезитового по

Г. Штилле) кольца. Из всего этого следует, что выявленный на Камчатке и Курильских островах вулкано-углеродный феномен, включая и алмазообразование, может иметь вовсе не локальный, а вполне глобальный масштаб.

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ

Обнаруженный в эксплозивных продуктах современных вулканов углеродный парагенезис, включающий минералы, некристаллические фазы и даже органоиды, феноменален, конечно,

но не настолько, что бы ему отказывать в природном происхождении, как это сделал академик Н.Л. Добрецов в примечании к нашей статье [Карпов и др., 20176]. Такие парагенезисы уже давно получают экспериментально при давлениях не выше 80 кбар и температуре не более 1600°C, а то и вовсе при низких РТ-условиях путем кристаллизации из паро-газовой фазы, что практически не отличается от РТ-условий эксплозивно-атмоэлектрогенного минералообразования (рис. 10а). При этом в упомянутых экспериментах при температуре выше 1100°C получают алмаз, при температуре 1000–1100°C – графит, а в диапазоне 900–1000°C – некристаллическое УВ. То есть все происходит примерно так, как это мы трактуем для случая атмоэлектрических разрядов в эруптивное пепло-газовое облако.

Следует также напомнить, что еще в 1964 г. во Франции был запатентован “метод сыпучки алмазной пыли” (патент Франции № 1367388) – способ получения алмазов путем воздействия на органические газы сильного электрического разряда [Дерягин, Федосеев, 1977]. Очевидно, что французские изобретатели сильно опередили естествознание, и мы теперь лишь обнаружили в природе то, что экспериментаторы научились делать еще полвека назад.

Понятно, что, если источником энергии для нового природного типа алмазов являются высокая температура в среде пепло-газового облака и атмосферные электрические разряды, то источником углерода выступают непосредственно вул-

каногенные газы (см. рис. 10б). О составе этих газов в нашем случае можно судить по законсервированной в вулканических лавах ТТИ-50 газовой фазе. Согласно данным газовой пирохроматографии, средняя валовая концентрация этой фазы в застывших лавах достигает 5900 г/т, т. е. более 0.5%. В ее составе установлены (средние данные по лавам начальной и поздней стадии, мол. %): H₂O 89.83–78.06; CO₂ 4.88–9.45; CO 1.87–4.84; H₂ 2.86–6.71; N₂ 0.29–0.52; CH₄ 0.13–0.22; C₂H₆ 0.02–0.01; C₃H₈ 0.01–0.01; (C₂H₄+C₃H₆) 0.12–0.15; C₄H₁₀ и более сложные – до 0.1 мол. %. Анализ показал, что состав органических газов в литогенной фазе варьируется довольно упорядоченно (см. рис. 10в), что выражается в тенденции роста относительной доли метана в газах, выделяющихся при более высокой (600–900°C) температуре. Как известно из многих экспериментов, именно такие углеводороды, во-первых, содержатся в вулканических газах, а во-вторых, являются оптимальным источником углерода в CVD-синтезах алмазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в последние годы исследования привели к открытию в эксплозивных продуктах современного вулканизма весьма своеобразного минерально-фазового макропарагенезиса (континуума), образующегося в пепло-газовом облаке в значительной степени в результате атмоэлектрических разрядов. В связи с местом

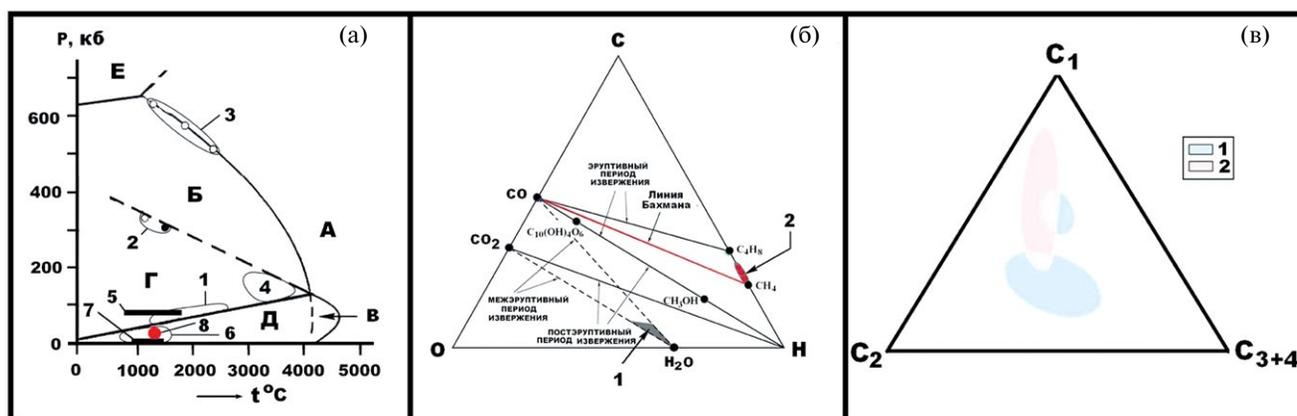


Рис. 10. Диаграмма фазового состояния углерода по Ф. П. Банди [Bundy et al., 1955] (а), валовый состав литогенных газов в привязке к химизму периодов вулканического извержения (б) и состав литогенных органических газов в лавах ТТИ-50 (в – по А.С. Мяндину).

а – области фазовых состояний углерода: А – расплав, Б – стабильный алмаз, В – стабильный графит, Г – сосуществование стабильного алмаза и неустойчивого графита, Д – сосуществование стабильного графита и неустойчивого алмаза, Е – металлический углерод; области синтеза алмазов: 1 – в металлических расплавах, 2 – в результате прямого перехода графита в алмаз при воздействии ударных волн, 3 – за счет углерода карбонатов, 4 – в результате гидролиза галогенидов щелочных металлов, 5 – за счет углеродных наночастиц [Davydov et al., 2011], 6 – CVD-алмазы и алмазные пленки на алмазных затравках, 7 – алмазы, получаемые путем химического напыления, 8 – эксплозивно-атмоэлектрогенные (толбачинские) алмазы; б – 1, 2 – составы соответственно неорганических и органических литогенных газов в продуктах ТТИ-50; в – 1, 2 – составы органических литогенных газов в продуктах ТТИ-50, выделяющихся при нагревании в интервалах соответственно 100–600 и 600–900°C.

и условиями образования этот парагенезис мы определяем как взрывно-атмоэлектрогенный. Источником энергии для такого минералообразования служат вулканическая теплота и давление в облаке (соответственно до 1000°C и нескольких кбар), а также атмосферные электрические разряды. Важное место в взрывно-атмоэлектрогенном парагенезисе занимают углеродные образования – алмазы кубооктаэдрического габитуса с неагрегированными азотными дефектами (без признаков мантийного отжига), разупорядоченный графит, некристаллические углеродные фазы – шунгитоподобной битум (керит-антракосолита), кластерный аллотроп диуглеродного состава, металло-углеродные наномикрокомпозиции – продукт ударно-термического разложения металлоорганических соединений и конденсированные органические соединения абиогенного происхождения. Не исключено, что список выявленных к настоящему времени углеродных фаз не является окончательным, поскольку уже имеются некоторые основания предполагать вероятность образования в взрывных продуктах вулканов и других аллотропов, в частности чаюита, фуллеренов и нанотрубок.

Исходя из результатов изотопных исследований, мы приходим к выводу о том, что выявленный в взрывах камчатских и курильских вулканов углеродный парагенезис имел единый углеводородно-газовый глубинный источник углерода. Выявленный углеродный минерально-фазовый парагенезис представляет собой уникальный природный феномен, непосредственно указывающий на существование глобального процесса эндогенной углеродизации земной коры в ходе корово-мантийных взаимодействий в зонах литосферной субдукции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество и большую помощь в исследованиях кандидатам г.-м.н. Д.В. Киселёвой, С.Н. Шаниной, Б.А. Макееву, В.А. Рашидову и научным сотрудникам В.Н. Филиппову, А.С. Шуйскому, В.М. Чубарову, К.В. Тарасову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникин Л.П., Силаев В.И., Чубаров В.М. и др. Алмаз и другие акцессорные минералы в продуктах извержения 2008–2009 г. Корякского вулкана (Камчатка) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 2. С. 18–27.

Байков А.И., Аникин Л.П., Дунин-Барковский Р.Л. Находки карбонадо в вулканах Камчатки // Доклады РАН. 1995. Т. 343. № 1. С. 72–74.

Бескрованов В.В. Онтогенез алмазов // Наука и техника в Якутии. 2012. № 1(22). С. 89–92.

Бескровный Н.С., Лобков В.А. Изотопный состав углерода гидротермальных газов Камчатки // Доклады АН СССР. 1974. Т. 217. № 3. С. 689–692.

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.

Гаранин В.К. Природный алмаз в пространстве и во времени // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Пермь: Изд-во ПГНИУ, 2016. С. 24–27.

Гонтовая Л.И., Силаев В.И., Вергасова Л.П., Аникин Л.П., Карпов Г.А. К вопросу о глубинности источников флюидо-магматического вещества под Толбачинским и Ключевским вулканами // Вулканизм и связанные с ним процессы: XX ежегодная научная конференция вулканологов. Петропавловск-Камчатский: Изд-во ИВиС, 2017. С. 22–25.

Гордеев Е.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. и др. Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // ДАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 204–206.

Горшков А.И., Селиверстов В.А., Байков А.И. и др. Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтоидов вулкана Авача на Камчатке // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. № 1. С. 54–66.

Гуцало Л.К., Плотников А.М. Изотопный состав углерода системы CO₂–CH₄ как критерий генезиса метана и углекислоты в природных газах Земли // Доклады АН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 470–472.

Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.

Дунин-Барковский Р.Л. Кристаллохимия и генезис карбонадо из меланократовых базальтов вулкана Авача на Камчатке // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. № 1. С. 54–66.

Дунин-Барковский Р.Л., Аникин Л.П., Васильев Г.Ф. Алмазы Камчатки // Горный вестник Камчатки. 2013. Вып. 26. С. 57–61.

Земцов А.Н., Тронь А.А., Мархинин Е.К. Об электрических разрядах в пепло-газовых тучах, возникающих при вулканических извержениях // Бюлл. вулканолог. станций. 1976. № 52. С. 19–23.

Карпов 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.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П. и др. Эксплозивная минерализация // Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017б. С. 241–255.

Карпов 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.

Ковалёв Г.Н., Кутыев Г.Н. Оценка температурных условий в мощных пеплово-газовых струях Толбачин-

- ского извержения 1975 г. (Камчатка) по структуре вулканических бомб // Доклады АН СССР. 1977. Т. 234. № 1. С. 219-222.
- Кутыев Ф.Ш., Кутыева Г.В.* Алмазы в базальтоидах Камчатки // Доклады АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 183-186.
- Родников А.Г., Забаринская Л.П., Сергеева Н.А.* Глубинные очаги генерации углеводородов в верхней мантии региона Охотского моря // Глубинная нефть. 2014. Т. II. № 2. С. 210-214.
- Руленко В.П., Токарев П.И.* Атмосферно-электрические эффекты Большого Трещинного Толбачинского извержения в июне–сентябре 1975 года // Бюлл. вулканолог. станций. 1978. № 56. С. 96-102.
- Силаев В.И., Аникин Л.П., Вергасова Л.П. и др.* Абиогенные органические полимеры в продуктах современного вулканизма // Вестник Пермского университета. Геология. 2016а. Вып. 3. С. 21-33.
- Силаев В.И., Аникин В.П., Кокин А.В. и др.* Абиогенные органополимеры в продуктах современного вулканизма // Вулканизм, биосфера и экологические проблемы // Материалы IX Всероссийской научной конференции с международным участием. Майкоп: Изд-во “Магарин О.Г.”, 2018а. С. 116-120.
- Силаев В.И., Аникин Л.П., Шанина С.Н. и др.* Абиогенные конденсированные органические полимеры в продуктах современного вулканизма в связи с проблемой возникновения жизни на Земле. Сыктывкар: Геопринт, 2018б. 128 с.
- Силаев В.И., Васильев Е.А., Карпов Г.А. и др.* Углеродный парагенезис в эруптивных пеплово-газовых продуктах извержения камчатских вулканов // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2016). Сыктывкар: Геопринт, 2016б. С. 67-68.
- Силаев В.И., Вергасова Л.П., Васильев Е.А. и др.* Микропарагенезис алмаза и самородного алюминия в продуктах современного вулканизма // Вулканология и сейсмология. 2016в. № 1. С. 71-77.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Ракин В.И. и др.* Алмазы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013, Камчатка // Вестник Пермского университета. Геология. 2015. № 1. С. 6-27.
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Петровский В.А., Аникин Л.П., Сухарев А.Е.* Толбачинский углеродно-алмазный феномен. Проблемы некимберлитовой алмазности // Сборник научных трудов XX Международной научно-технической конференции “Высокие технологии в промышленности России”. М., 2018в. С. 87-102.
- Силаев В.И., Кузьмин И.А., Колявкин В.М. и др.* Туффзитовые алмазы на Енисейском Кряже // Вестник Пермского университета. Геология. 2017. Т. 16. № 4. С. 304-329.
- Силаев В.И., Лютое В.П., Петровский В.А., Хазов А.Ф.* Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Минералогический журнал. 2013. Т. 35. № 3. С. 33-47.
- Симакин А.Г., Салова Т.П.* О происхождении алмазов в мантийном клине // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле // Материалы XVII Международной конференции. М., 2016. С. 304-307.
- Степанчиков Д.Г.* Различные представления реальных форм кристаллов // Кристаллические и твердые некристаллические состояния минеральных веществ // Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 64-66.
- Bandy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf Jr.R.J.* Manmade Diamond // Nature. 1955. V. 176. P. 51-54.
- Capdevila R., Arndt N., Letendre J., Sauvage J.-F.* Diamonds in volcanoclastic kamatiite from French Guiana // Nature. 1999. V. 399. № 3. P. 456-458.
- Davydov V.A., Shiryayev A.A., Rakhmanina A.V. et al.* Transformation of polyhedral carbon nanoparticles under high pressures temperatures // Carbon. 2011. V. 49. P. 2389-2401.
- Hoffvan R.* C₂ in All its Guises // Amer. Sci. 1995. V. 83. P. 309-311.
- Howell D., Griffin W.L., Yang J. et al.* Diamonds in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environments? // Earth and Planet. Sci. Lett. 2015. V. 430. P. 284-295.
- Silaev V., Anikin L., Petrovsky V., Karpov G.* A biogenic organopolymers in products of modern volcanism // Уральский геологический журнал. 2018. № 3. С. 40-51.

MINERAL-PHASE PARAGENES IN EXPLOSIVE PRODUCTS OF MODERN EMERGENCIES OF KAMCHATKA AND KURIL VOLCANOES. PART 1. DIAMONDS, CARBON PHASES, CONDENSED ORGANOIDS

V. I. Silaev^{1, *}, G. A. Karpov^{2, **}, L. P. Anikin², E. A. Vasiliev³,
L. P. Vergasova², I. V. Smoleva¹

¹*Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of RAS,
Pervomayckaya str. 54, Syktyvkar, 167982 Russia*

²*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS,
Piip Boulevard 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

³*St. Petersburg Mining University,
Vasil'evskiy ostrov 21 lines, 2, St. Petersburg, 199106 Russia*

*e-mail: silaev@geo.komisc.ru

**e-mail: karpovga@kscnet.ru

Received February 28, 2019

In the products of modern volcanic identified carbonaceous mineral phase paragenes explosive-atmoelectrogenese origin comprising diamond cuboctahedral habitus with non-aggregated nitrogen defects (no signs mantle annealing), disordered graphite, shungito shaped asphalts (kerite-anthraxolite), carbon globules – cluster allotrope diuglerod composition, metallo-carbon nanomicrocomposites – a product of the shock-thermal decomposition of organometallic compounds and a biogenic organic compounds. The identified carbon paragenes is considered as a unique natural phenomenon indicating the existence of a global process of endogenous carbonization of the Earth's crust during the course of the crust-mantle interactions.

Key words: volcanism, Kamchatka, carbon paragenes, explosive atmo-electrogenic mineral formation.