

ВОДА И ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗОВ

Показаны условия образования и существования полиморфных модификаций углерода в природных условиях при определённом содержании воды. Алмаз и углерод могут образоваться при наличии углеродсодержащих пород в близповерхностных и поверхностных восстановительных условиях при низком парциальном давлении кислорода. С помощью физико-химического моделирования установлено разнообразие факторов, влияющих на процесс образования и эволюции минералов, минеральных ассоциаций и флюида. В основе проведённых теоретических исследований лежит моделирование физико-химических условий и взаимоотношений между компонентами в сложных природных системах при различных термодинамических параметрах с соответствующей оценкой состава твёрдых компонентов и флюидного режима в целом.

Ключевые слова: математическое моделирование, природная система, восстановительные условия, «концентрационный» барьер, температура, давление, водород, вода, углерод.

Посредством физико-химических исследований пород карбонатитового штока, расположенного в восточной части Хибинского массива, изучена возможность образования алмаза и углерода в карбонат-щелочных многокомпонентных системах [3, 4]. Анализ произведённых расчётов показал, что образование алмазов происходит при определённых параметрах (давление, температура, восстановительные условия среды), причём прослеживается прямая корреляция между содержанием углерода и алмаза в породах. Подбор температуры, давления и концентраций углерода в мультисистемах позволил установить одновременность образования алмаза и кристаллизации свободного углерода из карбонатов. Результаты данного теоретического исследования находятся в соответствии с опубликованным ранее геологическим материалом [8].

При теоретических физико-химических исследованиях в расчёты обычно включают только те химические соединения, которые могут участвовать в реакциях и серьёзно влиять на поведение и концентрацию остальных. Выбор правильного числа компонентов системы дополнит изучение характера химического процесса реакциями, позволяющими получить более полную картину. В частности, в работе предлагается проанализировать возможное влияние переменной концентрации воды в системе C–H–O на процессы образования и роста алмазов [1, 9]. Для проверки этого предположения в качестве объекта исследования был выбран карбонатитовый шток Хибин [3] – уникальное в геологическом, геохимическом и минералогическом аспектах образование. Исходными данными для модельных исследований стали результаты химического анализа образца из керна, взятого с глубины 439 м. Сведения о химическом и минеральном составе изучаемой породы необходимы для оценки поведения её твёрдой и флюидной фаз в зависимости от давления и температуры



**Каржавин
Владимир Константинович**

кандидат химических наук
старший научный сотрудник
karzhavin@geoksc.apatity.ru

ФГБУН Геологический институт
Кольского научного центра РАН,
г. Апатиты



1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ НЕЗАВИСИМЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЕКТОРОВ b_i

Состав	Данные анализа	H ₂ O=+2%	H ₂ O=+4%	Состав	Данные векторов b_i (независимые компоненты)		
	масс. %				моль/кг		
	1	2	3		b_1	b_2	b_3
SiO ₂	40,00	39,4128	38,6510	Si	6,69143	6,5596	6,4328
TiO ₂	1,11	1,0937	1,0726	Ti	0,13969	0,1369	0,1343
Al ₂ O ₃	15,31	15,0852	14,7937	Al	3,01849	2,959	2,9018
Fe ₂ O ₃	2,64	2,6012	2,5510	Σ Fe	1,34105	1,3146	1,3231
FeO	7,21	7,1041	6,9669	Mg	0,91524	0,8972	0,8799
MgO	3,67	3,6161	3,5462	Ca	1,60061	1,5691	1,5387
CaO	8,93	8,7989	8,6289	Na	1,94608	1,9077	1,8709
Na ₂ O	6,00	6,9119	5,7977	K	0,93902	0,9205	0,9037
K ₂ O	4,40	4,3354	4,2516	H	0,11157	2,2972	4,3982
H ₂ O	0,10	2,0692	3,9617	P	0,1133	0,1111	0,1089
P ₂ O ₅	0,80	0,7883	0,7730	C	1,3315	1,3053	1,2800
CO ₂	5,83	5,7444	5,6334	F	0,52904	0,5186	0,5085
F	1,00	0,9853	0,9663	O	27,43901	27,9923	28,5582
O							
Σ	99,49	100	100				

среды. Результаты химического анализа образца карбонатитов Хибин определили исходный состав вектора b_1 (табл. 1), затем они были скорректированы с учётом содержания воды. Это позволило при увеличении содержания воды на 2% получить вектор b_2 , а на 4% – вектор b_3 . Химические составы и векторы мультисистемы, представленные в таблице (см. табл. 1), послужили отправными данными для моделирования физико-химических процессов образования алмазов и оценки роли воды в природном процессе.

Определение векторного состава независимых компонентов мультисистем осуществлялось с помощью пересчёта результатов химического анализа на их мольное содержание в 1 кг (или 10 кг) образца. Далее создавалась мультисистема, в составе которой присутствовали независимые компоненты (элементы): Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, F, H, C, O. В нашем случае расчётная матрица мультисистемы представлена 13 независимыми компонентами, зависимыми компонентами (минералы образца) и флюидной фазой, включающей семь газообразных компонентов: H₂O, H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆.

Оценка компонентного состава твёрдой фазы, летучих компонентов и флюидного режима выполнялась путём минимизации свободной энергии

Гиббса программным комплексом «Селектор» [5, 6]. «Селектор» является интегрированной модульной системой, включающей перечень химических элементов и несколько баз исходных термодинамических данных элементов и химических соединений (минералов) [10]. Физико-химическое моделирование мультисистем проводилось при температуре 500°C и давлении 1000 бар. Для расчётов в мультисистеме вводились переменные мольные концентрации углерода (C) и водорода (H), отличные от исходных значений (см. табл. 1), что позволило выделить поля существования карбонатов, графита и возможного алмаза (рис. 1). На рисунке наблюдается некоторое изменение в расположении указанных полей в зависимости от концентрации воды и углерода, т.е. с повышением концентрации последнего появляется вероятность образования алмаза.

Результаты расчёта минерального состава и состава флюида при температуре 500°C и давлении 1000 бар при мольном содержании водорода (H=2,5 моль/кг) представлены в табл. 2. Анализ расчётных данных позволил установить интересный факт – наличие «концентрационного» барьера между полями существования графита, алмаза и компонентов флюида (H₂, O₂, CH₄, C₂H₆) (рис. 2). В качестве примера на рисунке отображено пове-

дение компонентов при следующих параметрах: исходный состав +4H₂O, T=500°C, P=1000 бар. Дополнительно проведённое физико-химическое моделирование системы при более высоком давлении (5000 и 10 000 бар) выявило, что рост давления практически не влияет на положение «концентрационного» барьера.

Таким образом, результаты теоретического исследования позволяют предположить, что одной из причин отсутствия алмазов в трубках взрыва может быть повышенное содержание воды и окислительные условия среды алмазообразования (см. рис. 2). На графиках отмечено резкое изменение в районе «концентрационного» барьера (при C≈2,3 моль/кг) парциальных давлений H₂, H₂O, O₂, CO, CO₂, CH₄ и содержания алмаза. Смена окис-

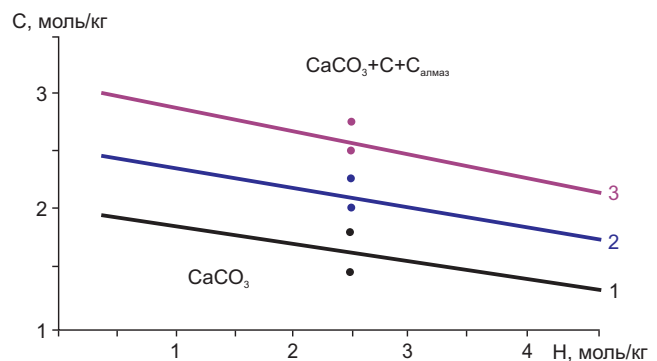


Рис. 1. ПОВЕДЕНИЕ КАРБОНАТА, ГРАФИТА, АЛМАЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА:

1 – исходный состав (карбонатитовый шток); 2 – исходный состав +2H₂O; 3 – исходный состав +4H₂O

2. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ (масс. %) И СОСТАВ ФЛЮИДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ C–H–O ПРИ H=2,5 моль/кг

Состав	b ₁		b ₂		b ₃	
C, моль/кг	1,5	1,8	2,0	2,2	2,5	2,7
Углерод	-	0,177	-	0,115	-	0,135
Алмаз	-	0,081	-	0,053	-	0,062
Карбонат	2,18	3,14	3,58	3,57	3,57	3,56
Магнетит	1,65	-	1,65	-	1,20	-
Альбит	10,48	11,44	11,92	11,90	11,86	11,83
Анортит	24,46	23,78	23,57	23,52	23,49	23,44
Энстатит	9,53	9,48	9,49	9,47	9,46	9,45
Аннит	12,71	14,93	10,70	14,32	12,27	14,89
Эгирин	-	-	сл.	-	сл.	-
Микроклин	20,21	18,85	21,19	19,17	20,28	18,80
Рутил	-	-	-	сл.	-	сл.
Ильменит	0,48	1,66	2,19	2,19	2,18	2,18
Сфен	2,22	0,68	-	сл.	-	-
Фторапатит	1,98	1,97	1,97	1,96	1,96	1,95
Флюорит	1,99	1,98	1,98	1,98	1,98	1,97
Сода	8,58	8,33	8,25	8,23	8,23	8,21
Парциальное давление (P), бар						
H ₂	5,1e-01	3,1e-00	5,1e-01	2,0e-00	5,1e-01	1,5e-00
H ₂ O	6,6e+02	6,3e+02	5,3e+02	4,9e+02	4,1e+02	3,9e+02
O ₂	3,1e-23	7,5e-25	2,0e-23	1,1e-24	1,2e-23	2,3e-24
CO	1,2e-01	7,8e-01	2,1e-01	9,4e-01	3,3e-01	1,0e-00
CO ₂	3,4e+02	3,5e+02	4,7e+02	5,0e+02	5,8e+02	6,0e+02
CH ₄	1,2e-02	1,9e+01	2,7e-02	8,0e-00	5,4e-02	4,2e-00
C ₂ H ₆	4,9e-09	2,0e-03	2,3e-08	5,3e-04	2,6e-08	2,1e-04
ΣV _{общ.} , см ³	377,2	371,1	408,53	411,4	442,4	444,7

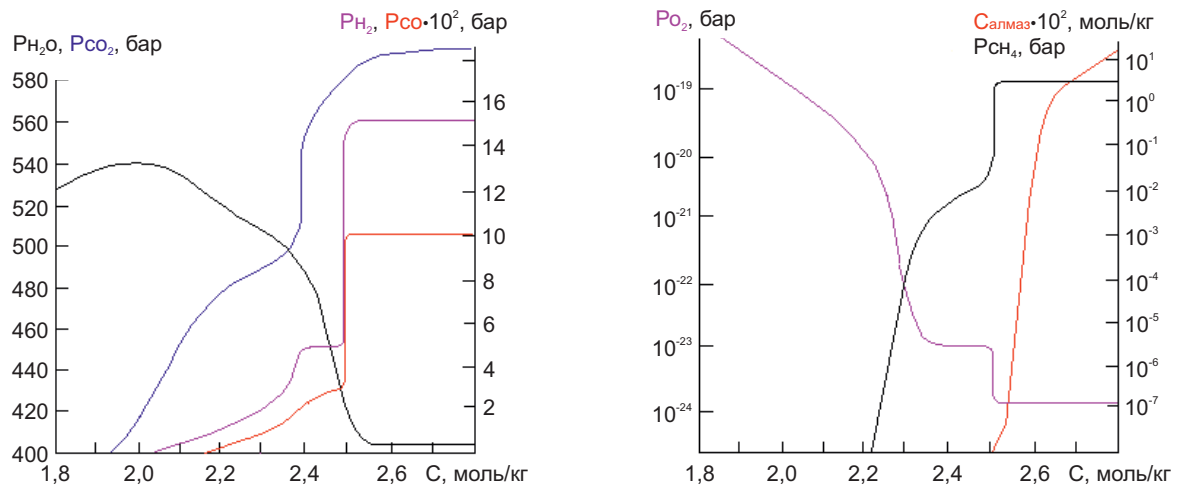


Рис. 2. ПОВЕДЕНИЕ H_2O , CO_2 , CO , O_2 , CH_4 , H_2 И АЛМАЗА В РАЙОНЕ «КОНЦЕНТРАЦИОННОГО» БАРЬЕРА

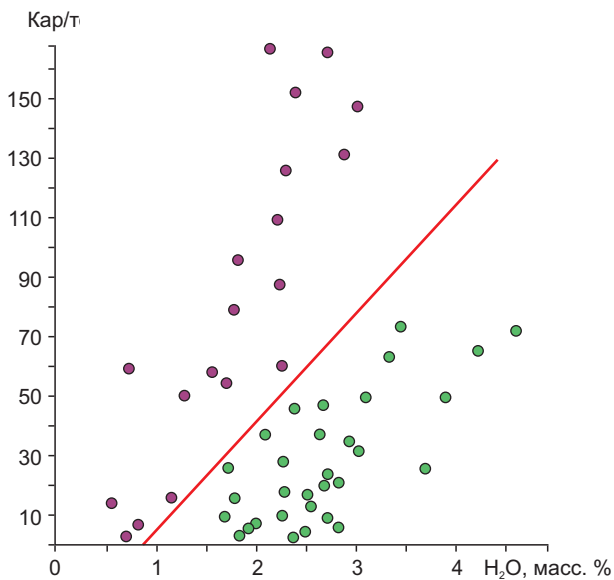


Рис. 3. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЯМИ АЛМАЗОВ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ВОДЫ В ОБРАЗЦАХ КУМДЫКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

лительных условий природной среды на восстановительные сопровождается увеличением содержания H_2 , CO , CO_2 , углеводородных газов и появлением алмаза.

Исходными данными для последующего исследования служили результаты химического анализа образцов метаморфических пород Кумдыкольского месторождения [7]. Высокоалмазоносными считаются руды, содержащие ~40 кар/т. Наибольшее содержание алмазов на территории этого объек-

та – сотни кар/т. Результаты изучения химического состава воды и алмазов из алмазоносных гнейсов месторождения вынесены на график (рис. 3). Действительно, высокое содержание алмаза прослеживается в среде, слабо насыщенной водой. Полученные результаты физико-химического моделирования согласуются с ранее опубликованными материалами [7–9].

Результаты физико-химического моделирования дают возможность объективно оценивать роль воды в природной алмазодержащей среде. Показано, что увеличение содержания воды в исследуемой системе способствует постепенному росту окислительных условий, снижению концентраций H_2 , CO , CO_2 , углеводородных газов и алмаза. Это свидетельствует о том, что образование свободного углерода и алмаза происходит в неравновесной окислительно-восстановительной обстановке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород. – СПб.: Наука, 2006.
2. Карбонатиты Хибин / О.Б.Дудкин, Ф.В.Минаков, М.П.Кравченко и др. – Апатиты: Изд-во КФАН, 1984.
3. Каржавин В.К. Карбонат-силикатные породы как источник алмазообразования в Хибинах // Тр. VI Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты, 2009. С. 168–175.
4. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981.

5. Карпов И.К., Киселёв А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. – М.: Недра, 1976.
6. Никольский Н.С. Флюидный режим эндогенного минералообразования. – М.: Наука, 1987.
7. Новый генетический тип алмазных месторождений / Л.Д.Лаврова, В.А.Печников, А.М.Плешаков и др. – М.: Научный мир, 1999.
8. Новый тип коренных месторождений алмазов / Т.Е.Екимова, Л.Д.Лаврова, Е.Д.Надеждина и др. // Руды и металлы. 1992. № 1. С. 69–80.
9. Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. – Екатеринбург: Уро РАН, 2003.
10. Yokokawa H. Tables thermodynamic properties of inorganic components // Jour. Nat. Chem. Lab. Ind. (Spec. Iss.) Vol. 83. 1988. P. 27–121.

WATER AND DIAMOND FORMATION

V.K.Karzhavin (Geological Institute of Kola Scientific Center RAS, Apatity)

Conditions of polymorphic carbon modification formation and existence in nature at certain water content are shown. Diamond and carbon may form if carbonaceous rocks are present in near-surface and surface reduction conditions at low partial oxygen pressure. Physical and chemical modeling established various factors affecting formation and evolution of minerals, mineral associations and fluid. These theoretical studies are based on modeling physical and chemical conditions and relations of components in complex systems at various thermodynamic parameters combined with proper evaluation of solid composition and fluid regime as a whole.

Keywords: mathematical modeling, natural system, reduction conditions, «concentration» barrier, temperature, pressure, hydrogen, water, carbon.

