АЛМАЗЫ СВИТЫ КЕЙВ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Каржавин В.К.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, karzhavin@geoksc.apatity.ru

Аннотация

В статье показаны условия образования и существования обеих полиморфных модификаций углерода в широком интервале температуры и давления в природных условиях. Образование алмаза и углерода может быть реализовано при наличии углеродсодержащих пород (или определённой концентрации углерода) в близповерхностных и поверхностных восстановительных условиях при низкой величине парциального давления кислорода. Выявлены характерные изменения в составе твёрдой фазы в присутствии восстановленного флюида.

Предполагают, что алмазы образовались на глубинах в пределах 400 километров. Затем, в зависимости от геодинамических условий, быстро выносились магмой к поверхности Земли. Однако после образования алмаза в области высоких P и T , кристалл будет находиться в сверхсжатом состоянии (в виде плотной структуры вещества). Поэтому чтобы этот кристалл оказался на поверхности Земли он должен, как предполагают многие исследователи, перемещаться с глубин с высокой скоростью [14]. Стремительный подъём к земной поверхности по разломам даже со скоростью 30-50 метров в секунду с глубины 200-300 км составит 3.5-4 часа. В результате такой «транспортировки», сопровождаемой резким сбросом давления, кристалл алмаза разуплотняется (дилатансия) и от него ничего не остается, кристалл просто рассыпается. Это закон физики.

Присутствие алмазов в некимберлитовых породах (метаморфических) предложено рассматривать как возможность их генезиса по иному механизму [10, 13, 17]. В качестве подтверждения этому приводят случаи находок **древесины**, замещённой кальцитом, а также частично опалом и халцедоном в кимберлитовых трубках взрыва Якутской, Южно-Африканской и Северо-Русской провинций. Вместе с тем, иногда внутри кристаллов сибирских алмазов находили даже **тонкие веточки растений** [16].

Впервые теоретические результаты определения полей устойчивости полиморфных модификаций углерода термодинамическими расчётами линий фазового равновесия углерод – алмаз были осуществлены О.И. Лейпунским [11]. Предсказанный им переход углерода в алмаз может осуществляться при давлении 60 кбар и температуре 2300 К. Впоследствии появилось ряд уточняющих теоретических работ по определению равновесных условий графит – алмаз [18-20] и др. (рис. 1). Даже было рассчитано, что при космическом абсолютном нуле ($0\text{ K} = -273.16^\circ\text{C}$) это равновесие составляет около 1500 Мн/м^2 (15 кбар) [3]. Это означает, что для метеоритной (межзвёздной) гипотезы образования алмазов также требуются высокие давления (в условиях вакуума!).

Рис. 1. Области существования углерода в различных состояниях (диаграмма состояния): 1 – жидкость; 2 – стабильный алмаз; 3 – стабильный графит; 4 – стабильный алмаз и метастабильный графит; 5 – стабильный графит и метастабильный алмаз; 6 – гипотетическая область существования иных твёрдых состояний углерода; 7 – кружки, соответствующие условиям опытов по прямому превращению графита в алмаз; 8 – область образования алмаза с использованием металлов (как катализаторы); 9 – область экспериментов по образованию алмазов при низком давлении [1, 3].

На рисунке (рис. 2) представлено совмещение P-T диаграммы Al_2SiO_5 с P-T диаграммой фазового равновесия алмаз-углерод. Такое совмещение качественно указывает на некоторые интересные выводы. Из данного рисунка видно, что область существования кианита в системе **Ky-Sill-And** и области метастабильного алмаза, графита и алмаза с метастабильным графитом фазовой диаграммы алмаз-графит имеют аналогичные термодинамические параметры. Это означает, что в P-T области существования кианита в системе **Ky-Sill-And** и области метастабильного алмаза с графитом показана возможность кристаллизации и совместного существования обеих полиморфных модификаций углерода при температуре ниже 1000°C . Поэтому возможная совместная кристаллизация алмаза и графита в алюмосиликатной системе свидетельствует об относительно низкотемпературных условиях их образования. Однако при этих термодинамических параметрах велика вероятность последующего превращения метастабильного алмаза в графит (графитизация). Данный процесс является медленным во времени и сопровождается выделением энергии 2.18 кДж/моль . Именно это явление отмечают многие исследователи алмазов различных месторождений, в которых встречаются кристаллы, покрытые так называемыми графитовыми «рубашками».

Рис. 2. Совмещённая P - T диаграмма Al_2SiO_5 с фазовой P - T диаграммой состояния углерода.

Предварительно были рассмотрены некоторые реакции возможного образования граната (альмандина) в алюмосиликатной системе, которые соответствуют следующим химическим реакциям (с участием сидерита) [7]:

А также граната с кианитом:

Этими реакциями показана возможность совместного существования графита (алмаза), граната, кианита, сидерита, оксидов железа и алюминия в природных равновесных условиях (рис. 3, 4).

Теоретическое физико-химическое моделирование природных процессов осуществляется обычно с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса (программа «Селектор»), совмещенная с базами термоди-

Рис. 3. Образец граната.

Рис. 4. Образец кианита.

намических величин, что позволяет осуществлять расчёт с высокой точностью [8, 9]. «Селектор» является интегрированной модульной системой, включающей список химических элементов и несколько баз исходных термодинамических данных элементов и химических соединений (минералов), для создания которых автор использовал справочную литературу [21] и банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО [6].

Для проведения исследования была создана мультисистема, основой состава которой являются независимые компоненты (элементы). Для создания векторов исследуемой системы

Al-Fe-Mg-Si-Ti-C-S-H-O

были использованы результаты химического анализа образца кианита 352/10 (Тяпшманюку) (табл. 1) [12]. В кианит-силлиманитовых сланцах больших Кейв наряду с оксидами углерода и углеводородными газами парафинового ряда методом ДТА был установлен факт одновременного присутствия двух различных модификаций углерода (аморфная и кристаллическая) до 3.42 масс.% [2, 5]. Тёмный цвет кианитовых сланцев обязан именно присутствию в них тонкодисперсного углеродистого вещества (графитоида).

Таблица 1. Химический состав и созданные для исследования вектора b_i природного образца.

Хим. состав	Мас. %	Вектора			
		b_1	b_2	b_3	b_4
		моль/кг			
SiO ₂	61.89	10.5050	10.3891	10.089	9.96472
TiO ₂	1.75	0.2192	0.21562	0.21461	0.21197
Al ₂ O ₃	28.67	5.6275	5.53291	5.50797	5.44036
Fe ₂ O ₃	0.62	—	—	—	—
FeO	1.25	0.2518	0.24994	0.24642	0.24344
MgO	0.49	0.1217	0.01204	0.1191	0.11761
CaO	0.26	0.0464	0.04530	0.04542	0.04485
Na ₂ O	1.31	0.4229	0.41805	0.4140	0.40894
K ₂ O	1.16	0.2464	0.24168	0.24122	0.23827
ΣH ₂ O	0.06	2.4658	2.44865	2.41384	2.38422
S _{общ.}	0.07	0.0218	0.0193	0.01542	0.02112
CO ₂	0.1	0.0227	0.9032	1.78366	2.76262
Ni	0.01	0.0017	0.0017	0.00167	0.00165
Cu	0.01	0.0025	0.0016	0.00154	0.00152
P ₂ O ₅	0.13	0.0184	0.0180	0.01794	0.00830
П.п.п.	2.16	—	—	—	—
ΣO		30.6593	30.3882	30.3313	30.3174

Физико-химическое моделирование проводилось для $T = 300, 500, 700$ и 900°C и давления $P = 1, 5$ и 10 кбар. Для теоретических расчётов основными компонентами алюмосиликатной системы в составе твердой фазы приняты кианит, силлиманит, андалузит, а также гранат (альмандин, пироп) с углеродом и ряд газообразных соединений системы C-H-O [4].

Предпринятая для проведения исследования область P-T параметров (рис. 2) представляет определённые экспериментальные условия синтеза (образования) алмазов при низком давлении, отличных от высокобарических [15]. Результатами экспериментов в данной области являются, как правило, стабильный графит и метастабильное существование алмаза (рис. 1). Используемое содержание углерода в мультисистемах (векторах) находилось в пределах от 0.9032 до 2.7626 моль/кг (3.42 мас. %). Это позволит оценить роль переменной концентрации углерода (и кислорода) в исследуемых системах. Для проведения исследования были сформированы мультисистемы b_1 - b_4 (табл. 1).

Анализ результатов численного моделирования позволил установить некоторые интересные отличия, которые можно проследить на примере твёрдой фазы и состава флюида. В качестве примера в таблице приведены результаты расчёта, проведённые в области широкого интервала давления и температуры (табл. 2). Действительно, образование алмаза в данной системе возможно, причем совместно с углеродом в восстановительной обстановке. Причём, по результатам расчётов следует, что содержание углерода в исследуемой системе превышает количество образующего алмаза в два и более раза.

В результате проведённого физико-химического моделирования векторов b_2 - b_4 было установлено, что основными компонентами в твёрдой фазе исследуемых систем являются кварц, альмандин и пироп, а кианит, силлиманит, альмандин в соответствии с их полями на P-T диаграмме (рис. 2). Кроме них в составе твёрдой фазы отмечается незначительное содержание ставролита, микроклина, а также титансодержащих минералов: ильменита, сфена, рутила. Установлены практически стабильные содержания кианита, альбита, анортита, ставролита, а также титансодержащих минералов. Вместе с тем прослеживается снижение содержаний биотита, мусковита и хлорита. Из сульфидных минералов более стабильными оказались NiS_2 (в области низких температур) и FeS (в области высоких). Следует отметить характерное влияние содержания углерода на интересные условия образования апатита: при незначительном содержании углерода (вектор b_4) присутствует только гидроксилapatит, а с повышением содержания углерода в системе вместо него появляется карбонатапатит (табл. 2).

Из результатов расчёта следует, что флюидная фаза в исследуемой системе восстановительная в основном водоуглекислая с высокой концентрацией воды и содержит незначительные концентрации CO_2 , CH_4 , H_2S и др.

В качестве примера на рис. 5 представлены в графической форме результаты физико-химического моделирования изменения содержания углерода,

Рис. 5. Распределение концентраций углерода, алмаза и летучих компонентов флюида в зависимости от концентрации кислорода, температуры и разных величин давления.

алмаза и летучих компонентов флюида в зависимости от концентрации кислорода, температуры и разных величин давления в исследуемой системе.

Выводы

В результате проведенного исследования установлены низкотемпературные условия совместной (ассоциация) кристаллизации графита и алмаза при повышенных величинах общего давления (область метастабильного существования алмаза) и низком содержании кислорода в алюмосиликатной системе. В связи с изложенным материалом предлагается считать возможным наличие и других путей синтеза алмаза в природных условиях, отличных от высокобарического. В зависимости от Р-Т параметров исследуемой системы и концентрации углерода нам удалось установить некоторые характерные особенности и прийти к следующему выводу: из полученного расчетного материала следует, что основными компонентами в твердой фазе исследуемых систем являются кианит и гранат. На основании ранее проведенных нами исследований можно считать кристаллы граната (альмандин) наибольшим концентратором наноразмерных алмазов в сложной алюмосиликатной системе Кейв.

Таблица 2. Результаты расчёта компонентов твёрдой фазы и флюида (вектор b_4) при разных величинах давления и температуры.

Состав	300	500	300	500	700	300	500	700	900
	5 кбар		10 кбар			15 кбар			
	Содержание, мас.%								
Углерод	2.20	2.18	2.06	2.06	2.07	1.92	1.95	1.98	2.00
Алмаз	1.10	1.13	1.24	1.23	1.23	1.39	1.34	1.31	1.29
CaCO ₃	—	—	0.08	—	—	сл.	0.001	сл.	—
MgCO ₃	—	—	0.03	—	—	сл.	0.14	0.21	—
CaMg(CO ₃) ₂	—	—	0.08	—	—	сл.	0.002	сл.	—
Кианит	25.58	26.27	25.81	25.62	35.61	34.12	34.22	38.62	38.68
Альбит	10.74	10.89	10.73	10.75	10.76	10.73	10.73	10.73	10.75
Анортит	0.43	0.43	0.08	0.43	0.43	0.43	0.42	0.43	0.42
Микроклин	—	—	—	—	—	—	—	5.66	5.44
Кварц	35.58	36.06	35.64	36.62	34.98	35.02	35.04	33.75	33.79
Магнетит	—	—	—	—	—	0.95	0.17	—	—
Аннит	—	—	—	—	0.40	—	—	0.22	0.21
Флогопит	—	—	—	—	1.64	—	—	1.29	1.64
Мусковит	9.51	9.64	9.50	9.52	7.64	9.50	9.50	сл.	—
Fe —ставролит	9.95	9.70	9.93	9.94	—	—	—	—	—
Mg —ставролит	сл.	сл.	сл.	сл.	—	—	—	—	—
Хлорит	1.46	1.48	1.36	1.46	—	1.46	1.25	—	—
Рутил	1.70	1.72	1.69	1.70	0.09	0.81	сл.	сл.	сл.
Ильменит	—	—	—	—	3.06	1.68	3.22	3.22	3.22
NiS	0.003	0.004	0.004	0.006	0.004	0.004	0.006	0.005	0.004
NiS ₂	0.017	0.001	0.014	0.009	0.001	0.003	0.007	0.004	0.001
Ni ₃ S ₂	сл.	сл.	сл.	0.002	0.009	0.008	0.003	0.006	0.009
FeS	—	0.16	—	сл.	0.17	—	сл.	0.16	0.17
FeS ₂	0.10	—	0.11	0.11	—	0.11	0.11	—	—
Cu ₂ S	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
CO ₃ —Апатит	0.306	0.310	0.307	0.311	0.312	0.303	0.305	.306	—
ОН —Апатит	—	—	—	—	—	—	—	—	0.297
H ₂ O	1.22	—	1.33	1.22	1.60	1.53	1.56	2.09	2
Парциальное давление (P _i), бар									
H ₂	1.0e-1	4.9e-0	4.2e-3	6.7e-1	1.0e+1	3.8e-4	2.4e-2	5.7e-1	4.3e-0
H ₂ O	1.1e-12	4.7e+3	1.7e+3	7.3e+3	7.2e+3	3 3.8e-9	6.9e+2	1.4e+3	2.1e+3
H ₂ S	2.0e-0	8.5e-0	2.9e-2	4.3e-0	1.8e+1	2.6e-4	8.3e-2	1.8e-0	7.7e-0
O ₂	4.3e-37	5.3e-25	3.5e-35	7.0e-24	2.3e-18	3.4e-35	8.8e-24	7.0e-18	5.1e-14
SO ₂	3.1e-8	1.3e-7	7.8e-9	6.3e-6	9.3e-5	7.4e-12	4.1e-6	4.8e-4	7.0e-3
CO	8.9e-3	3.2e-1	2.7e-3	5.1e-1	1.2e+1	9.7e-5	2.7e-1	1.1e+1	1.3e+2
SO ₂	3.1e-8	1.3e-7	7.8e-9	6.3e-6	9.3e-5	7.4e-12	4.1e-6	4.8e-4	7.0e-3
CO	8.9e-3	3.2e-1	2.7e-3	5.1e-1	1.2e+1	9.7e-5	2.7e-1	1.1e+1	1.3e+2
CO ₂	5.0e+3	2.4e+2	3.1e+3	2.7e+3	2.8e+3	2.3e+1	2.6e+3	6.6e+3	1.3e+4
CH ₄	4.6e-0	7.1e+1	1.2e-2	1.7e-0	1.8e+1	3.1e-4	2.7e-3	6.2e-2	4.4e-1
C ₂ H ₆	8.7e-5	1.7e-2	1.6e-8	7.8e-5	55.6e-3	2.3e-11	5.9e-9	1.4e-6	4.1e-5
S ₂	6.3e-10	1.9e-7	2.1e-10	6.1e-6	2.0e-4	6.8e-12	4.5e-6	1.3e-3	—
V _{газ} , см ³	0.72	16.6	70.2	1.62	2.15	92.6	93.2	105.7	0.98
Основной газ	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	H ₂ O	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂

Список литературы

1. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Горохов С.С. Генетическое значение морфологических особенностей синтетических и природных алмазов // Типоморфизм минералов и его практическое значение М.: Недра. 1972. С. 83-86.
2. Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1963. 321 с.
3. Бутузов В.П. Методы получения искусственных алмазов / Исследование природного и технического минералообразования. М.: Наука. 1966.
4. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С-Н-О-S в РТ- условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. № 2. С. 131-145.
5. Гинсбург И.В., Горшков А.И. О графите кианитовых сланцев Кейв (Кольский полуостров) / Тр. Минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. М.: Изд-во АН СССР. 1961. Вып. 12. С. 171-176.
6. ИВТАНТЕРМО, 2006. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv2.pl>.
7. Каржавин В.К. Условия образования алмазов. LAP LAMBERT, Academic Publishing RU. 2018. Р. 111.
8. Карпов И.К., Киселёв А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра. 1976. 256 с.
9. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука. 1981. 248 с.
10. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный мир. 1999. 228 с.
11. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. VIII. Вып. 10. С. 1519-1534.
12. Нерадовский Ю.Н., Войтеховский Ю.Л. Атлас структур и текстур кристаллических сланцев Больших Кейв. Апатиты: Изд-во К&М. 2013. 116 с.
13. Сидоренко А.В., Розен О.М., Теняков В.А., Сидоренко Св.А. Углеродсодержащие метаморфические комплексы докембрия как потенциальный источник алмаза // ДАН СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1433-1436.
14. Соболев В.С., Шацкий Н.В. Некоторые аспекты генезиса алмазов в метаморфических породах // ДАН РАН. 1993. Т. 331. № 2. С. 217-219.
15. Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Зуев В.М. История алмаза. М.: Недра. 1997. 601 с.
16. Шестаков О.В. Образование, свойства и добыча алмазов (<http://bestreferat.ru/referat-178261>).
17. Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: Уро РАН. 2003. 315 с.
18. Berman R.G., Simon F. On the graphite-diamond equilibrium // Zeitschrift fur Electrochemie. 1955. V. 59. N. 5. P. 333-338.
19. Bundy F.P. The P,T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979 // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. P. 6930-6939.
20. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. 1976. V. 8. N 14. P. 2467-2470.
21. Yokokawa H. Tables thermodynamic properties of inorganic components. Kagaku gidziutsu kenkiudze kokaku (Jour. Nat. Chem. Lab. Ind. – Spec. Iss.). V. 83. 1988. 121 p.