

УДК 549.01/549.057

ДЕТАЛИЗАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CaCO_3 С Fe ПРИ 4 ГПа И 1400–1500°C

© 2022 г. Е. И. Жимулев^{1,*}, В. М. Сонин¹, А. А. Чепуров¹,
А. И. Чепуров¹, академик РАН Н. П. Похиленко¹

Поступило 25.04.2022 г.

После доработки 08.05.2022 г.

Принято к публикации 23.05.2022 г.

Актуальными остаются вопросы о стабильности карбонатного вещества (CaCO_3) в зонах субдукции в восстановительных условиях. Кроме того, карбонаты могут являться одним из основных источников углерода в процессах алмазообразования. Исследование проводили на аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) при давлении 4.0 ± 0.2 ГПа и температурах 1400–1500°C. В результате взаимодействия CaCO_3 с Fe образуются CaFe-оксиды (Ca-вюстит), а также углеродсодержащий расплав железа как следствие высвобождения свободного углерода. Появление обособлений металлического расплава является первым и необходимым условием для кристаллизации алмазов в восстановленных доменах мантии.

Ключевые слова: карбонат кальция, расплав железа, высокие давления и температуры, восстановительные условия

DOI: 10.31857/S2686739722600576

Считается, что при субдукции океанической коры исходным источником углерода, поступающим в мантию, является карбонатное вещество, главным образом, CaCO_3 [1, 2]. По оценке [3] доля карбонатного вещества в общем бюджете углерода в зонах субдукции может достигать 80%. Причем карбонаты могут субдуцироваться даже в переходную зону и нижнюю мантию. Это фиксируется по изотопному составу углерода алмазов и карбонатным включениям в алмазах, имеющих сублитосферное происхождение [4, 5].

С другой стороны, имеются неопровержимые данные о кристаллизации алмазов в зонах субдукции в “карманах”, заполненных Fe–Ni–S–C-расплавом, в присутствии H_2 – CH_4 -флюида в глубокой мантии [6]. Теоретически такие условия стабильности металлической FeNi-фазы могут существовать на глубинах более 200 км для перидотитовой ассоциации и более 300 км в эклогитовой системе субдуцирующей океанической плиты [7, 8]. В результате экспериментального моделирования осуществлены синтез и рост алмаза при высоких *PT*-параметрах как в системе Fe–Ni–S–графит, так и в системе Fe–S–графит [9, 10].

Также экспериментально апробирована кристаллизация алмазов из графита в металл–силикатной системе [11]. Имеются экспериментальные данные о возможности появления твердого углерода и карбидов в процессе декарбонатизации CaCO_3 в присутствии металлического Fe [12–14]. Тем не менее актуальными остаются вопросы о возможном участии карбонатного вещества в качестве источника углерода в процессах алмазообразования, о механизме взаимодействия CaCO_3 с Fe при высоких давлениях и температуре в восстановительных условиях. В настоящем сообщении приводится детализация реакций этого процесса.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) при давлении 4.0 ± 0.2 ГПа и температурах 1500°C (эксперимент 4–8 продолжительностью 1 ч) и 1400°C (эксперимент 4–9 продолжительностью 5 ч). Точность определения температуры в экспериментах составляла $\pm 25^\circ\text{C}$. Детали твердофазной ячейки высокого давления (ЯВД) изготавливали из смеси тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO, MgO. Методика экспериментов создана в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН и детально представлена в работах [9–11]. Нагревательная система ЯВД состояла из тонкостенного трубча-

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

*E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

того графитового нагревателя с графитовыми крышками и молибденовыми электродами. В центральную зону внутри нагревателя помещали капсулу из Fe марки ARMCO с толщиной стенки 1 мм, в которую помещали порошок химического чистого реактива CaCO_3 . Сверху капсулу закрывали Fe-крышкой. Использование капсул из Fe определяет стремление системы к равновесию по кислороду на уровне буфера железо-вюстит. Размеры Fe-капсулы: внешний диаметр 8 мм, высота 4 мм, что позволяло детально исследовать образцы после экспериментов. Сбранную таким образом Fe-капсулу с образцом помещали, в свою очередь, в капсулу из прессованного порошка MgO в виде полого цилиндра для изоляции от нагревательного элемента. Охлаждение образцов осуществляли закалкой (2–3 с) – отключением электротока на нагревателе.

После экспериментов Fe-капсулы с образцами распиливали в центральной части вдоль вертикальной оси для изготовления аншлифов. Аншлифы после напыления углеродом исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (“TESCAN” Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа “INCA Energy” 450 + Xmax80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) по стандартной процедуре в ЦКП ИГМ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения образцов после экспериментов. Взаимодействие CaCO_3 с Fe в экспериментах происходило не равномерно: в верхней части образцов зона реакции значительно превышает аналогичную зону в нижней части образцов. В образце 4–8 зона взаимодействия в верхней части образца отчетливо разделяется на три подзоны (рис. 1 а). Толщина всей зоны составляет диапазон 0.7–0.8 мм. Ближайшая к Fe-капсуле подзона (I) состоит из оксидной фазы, по составу отвечающей кальциевому вюститу и выделений Fe–C-сплава. Толщина подзоны I составляет 0.2–0.4 мм. В данной подзоне CaCO_3 не сохранился, что отвечает полному прохождению реакции. Выделения Fe–C-сплава имеют шарообразную форму, что предполагает их нахождение в течение эксперимента в расплавленном состоянии (рис. 1 б). Выделения Fe–C-сплава, присутствующие в интерстициях между зернами Ca-вюстита, отчасти теряют округлые контуры – следствие кристаллизации в тесных условиях (рис. 1 б). Подзона II состоит из относительно многочисленных микрокристаллов Ca-вюстита и непрореагировавшего CaCO_3 . Подзона III состоит в основном из непрореагировавшего CaCO_3 и отдельных выделений Ca-вюстита. Подзона II имеет неравномерное распределение

микрокристаллов Ca-вюстита, ее максимальное распространение – до 0.3 мм. В нижней части образца зона взаимодействия имеет размер порядка 0.15 мм, при этом подзоны II и III отчетливо не проявлены: они выражены только в виде неровной границы с непрореагировавшим CaCO_3 (рис. 1 в). То есть размеры зон взаимодействия сверху и снизу образца отличаются в 5 раз. Наиболее вероятная причина такого различия, по нашему мнению, – влияние силы тяжести.

Химический состав Ca-вюстита соответствует формуле CaFe_4O_5 (CaO 16.02–17.04; FeO 81.01–82.62 мас. %). В анализах присутствовали примеси Cr_2O_3 (0.42–0.57 мас. %) и MnO (0.88–0.98 мас. %). Зафиксировано также присутствие оксида железа с примесью Ca (0.12–0.6 мас. %). Выделения Fe–C-сплава состоят из γ -фазы – твердого раствора углерода в железе (Fe 96.11–97.38 мас. %) и карбида Fe_3C (Fe 92.37–93.65 мас. %). Диагностика проведена по дефициту углерода в анализах.

Взаимодействие CaCO_3 с Fe в эксперименте 4–9 происходило аналогично, но в значительно меньших масштабах. В верхней части образца зона взаимодействия составила около 0.33 мм, в нижней части – до 0.07 мм, т.е. различие также примерно в 5 раз (рис. 1 с). Продуктами реакции также являются FeO (примесь Ca в диапазоне 0.2–0.64 мас. %), Ca-вюстит и Fe–C-сплав. Но химический состав Ca-вюстита отличается от эксперимента 4–8. Содержание CaO 26.6–29.29 мас. %; FeO 72.51–75.18 мас. %. Данный состав отвечает химической формуле CaFe_2O_3 . Выделения Fe–C-сплава также имеют округлые контуры и состоят из γ -Fe и карбида Fe_3C .

В исследовании [13] в продуктах опытов при 6 ГПа и 1273–1873 К также зафиксировано присутствие Ca-вюстита с содержанием Ca в диапазоне 17.7–24.3 мас. %. Судя по приводимой реакции, авторы цитируемой статьи диагностируют данную фазу как CaFe_2O_3 . Кроме того, авторы не зафиксировали различие в степени взаимодействия в зависимости от положения Fe относительно образца карбоната. В исследовании [14], проведенном при более высоких *PT*-параметрах, также диагностирован CaFe_2O_3 ; отличием стало обнаружение карбида Fe_7C_3 -фазы более высокого давления в сравнении с карбидом Fe_3C [15].

Реакция разложения CaCO_3 (декарбонатизация) происходит с выделением газовой (флюидной) фазы. Поэтому при взаимодействии с Fe данный процесс можно представить в общем виде следующим образом:



Это общая формула, описывающая данный процесс, который состоит из нескольких стадий.

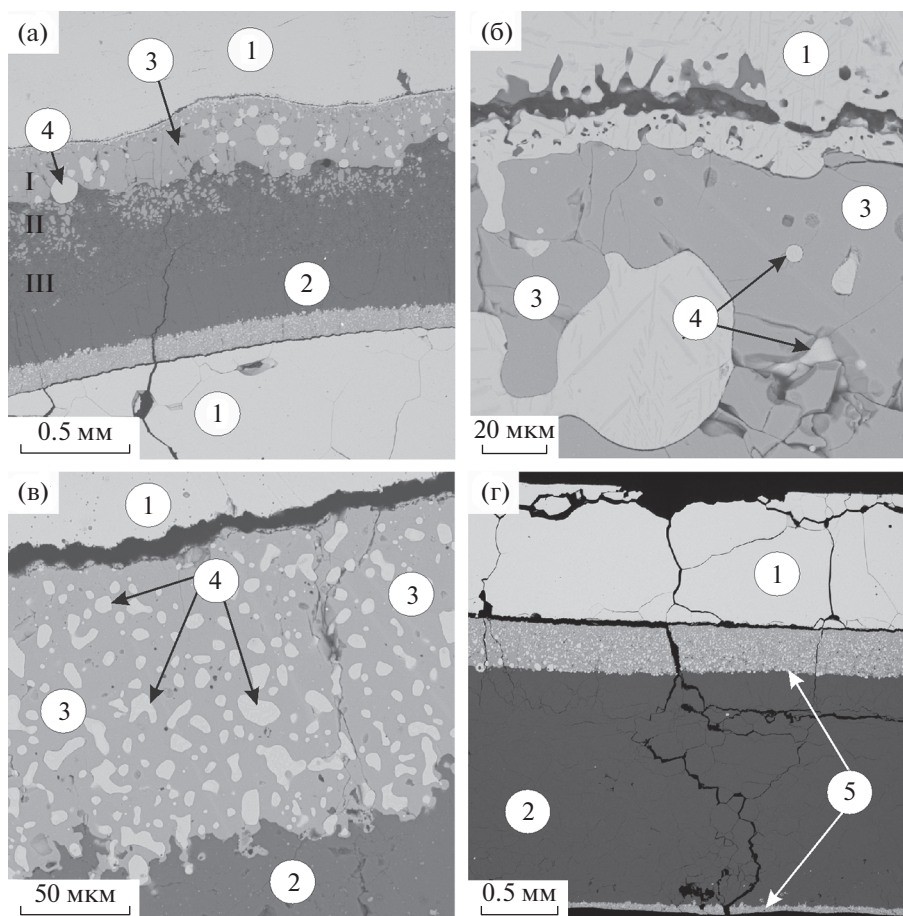
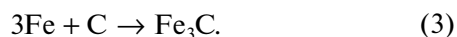


Рис. 1. Микрофотографии образцов после экспериментов; а – общий вид образца из эксперимента 4–8 (4 ГПа, 1500°C, 1 ч); б – увеличенный фрагмент зоны глубокого взаимодействия из верхней части образца из эксперимента 4–8; в – увеличенный фрагмент нижней части образца из эксперимента 4–8; г – общий вид образца из эксперимента 4–9 (4 ГПа, 1400°C, 5 ч). I, II, III – выделенные подзоны взаимодействия (пояснения в тексте). 1 – Fe-капсула; 2 – непрореагировавший CaCO₃; 3 – кальциевый вюстит; 4 – Fe–C сплав; 5 – зоны взаимодействия в образце из опыта 4–9. Стрелками показан вверх образцов. СЭМ-изображения в обратно-рассеянных электронах.

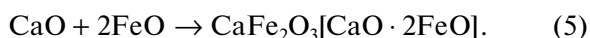
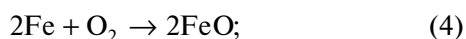
Поскольку в продуктах экспериментов зафиксированы карбид железа и твердый раствор углерода в железе CO должен распасться на углерод и кислород:



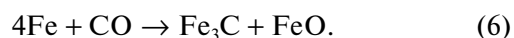
Углерод, растворяясь в металле, образует карбид Fe:



В свою очередь высвобождающийся кислород на фронте реакции взаимодействует с Fe с образованием оксида железа (вюстита) и, соответственно, кальциевого вюстита:



В работе [13] кристаллизация вюстита (по реакции (4)) и карбида Fe представлена также в следующей редакции:



При углублении процесса взаимодействия (как в эксперименте (4)–(8)) происходит увеличение мольной доли FeO в составе кальциевого вюстита:



В экспериментах параллельно с образованием Ca-вюстита имело место плавление Fe на контакте, растворение углерода в металлическом расплаве с кристаллизацией карбида Fe₃C. Температура плавления чистого Fe выше значений температуры в экспериментах. Очевидно, что процесс взаимодействия начинался путем твердофазных реакций, но с появлением свободного углерода происходило его растворение на контакте с Fe-капсулой и, соответственно, плавление. Данное явление связано с тем, что в системе Fe–C эвтектическая температура более низкая по сравнению

с температурой плавления чистого металла: около 1200°C при 4 ГПа [15].

В реальной геологической среде в зонах субдукции CaCO_3 и Fe окружены магнезиальными силикатными минералами. Поэтому с увеличением давления в субдуцирующей плите, очевидно, происходит перераспределение магния и кальция между фазами с образованием магнезиовюстита и фазы CaSiO_3 , являющимися обычными включениями в сублитосферных алмазах [6, 16]. Соединение CaSiO_3 имеет перовскитовую структуру и является фазой сверхвысокого давления, но химизм процесса образования ассоциации CaSiO_3 и магнезиовюстита, по-видимому, определяется сильно восстановительными условиями в среде. Кроме того, в алмазах в виде включений диагностированы самородные металлы и карбиды Fe [16]. Поэтому появление этих фаз является следствием не только сверхвысокого давления, но и сильно восстановительных условий.

Интересным аспектом в рассматриваемой проблеме является выделение большого количества флюида в процессах декарбонатизации. Так, при прямом разложении CaCO_3 на CaO и CO_2 на каждый килограмм карбоната будет выделяться 440 г флюида. В случае взаимодействия с Fe по вышеуказанной реакции (1) с образованием Ca -вюстита и CO будет образовываться 280 г флюида. Следуя реакции (2), возможно образование твердого (аморфизованного) углерода в количестве 120 г. Теоретически для кристаллизации алмаза в системе Fe—C необходимо наличие углерода в количестве больше, чем в эвтектическом составе (>6 мас. % при PT -параметрах термодинамической стабильности алмаза). То есть для кристаллизации алмаза из 120 г углерода масса “капли” Fe-расплава должна быть менее 2 кг, иначе углерод полностью растворится в расплаве. Во-вторых, для создания благоприятных условий кристаллизации алмаза в данной системе должен быть преодолен “карбидный барьер” (Fe_3C , Fe_7C_3) [10]. То есть доля углерода в системе должна превышать содержание углерода в карбидах либо углерод должен постоянно поступать в “карманы”, состоящие из металлического расплава.

Кроме того, определенная доля углерода будет присутствовать во флюидной фазе. В присутствии Fe могут иметь место реакции типа Фишера—Тропша с образованием летучих углеводородных соединений, так как Fe и карбиды Fe — активные катализаторы таких реакций [17]. Действительно, во флюидных включениях в алмазах, выращенных в системе FeNi—графит— CaCO_3 (5.5 ГПа, 1400°C), методом газовой хромато-масс-спектрометрии проанализирован компонентный состав флюида, захваченного алмазами при росте, и обнаружено наличие уг-

леводородов в количестве 27.1 отн. %, а также CO_2 (46.3 отн. %) и H_2O (20.0 отн. %) [18]. В восстановительных условиях (источник углерода — антрацен) содержание CO_2 сильно снижается (до 0.3—0.4 отн. %) [19]. Флюидная фаза по своему компонентному составу соответствует составу флюида из включений в природных алмазах [20]. Этот факт свидетельствует о вероятном участии карбонатного вещества в образовании алмазов в связи с субдукционными процессами.

ВЫВОДЫ

В результате взаимодействия CaCO_3 с Fe при 4 ГПа и 1400 – 1500°C образуются CaFe -оксиды (CaFe_2O_3 , CaFe_4O_5 в зависимости от глубины протекания реакции) и углеродсодержащий расплав железа как следствие высвобождения свободного углерода. Вероятно, под влиянием силы тяжести из-за большого удельного веса Fe-расплава этот процесс ускоряется в пять раз при нижнем расположении CaCO_3 по отношению к Fe. Появление обособлений металлического расплава является первым и необходимым условием, реализующим возможность кристаллизации алмазов. Допустимо участие карбонатного вещества в качестве источника углерода в природном алмазообразовании в субдукционных зонах.

Таким образом, экспериментально подтверждается разложение CaCO_3 в присутствии свободного железа и детализированы особенности реакций этого процесса в условиях мантии Земли в зонах субдукции. Неустойчивость карбоната CaCO_3 в восстановительных условиях с выделением углерода является начальной стадией алмазообразования в субдукционном процессе, причем образующиеся фазы известны во включениях в природных алмазах. Рассмотренный механизм взаимодействия CaCO_3 с расплавом железа заключается в последовательных преобразованиях: карбонат \rightarrow углерод \rightarrow углеродсодержащий расплав железа \rightarrow кристаллизация алмаза в металлуглеродном расплаве.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда (грант № 21-17-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molina J.F., Poli S.* Carbonate Stability and Fluid Composition in Subducted Oceanic Crust: An Experimental Study on H_2O - CO_2 -bearing Basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 176. P. 295–310.
2. *Kerrick D.M., Connolly J.A.D.* Metamorphic Devolatilization of Subducted Oceanic Metabasalts: Implication for Seismicity, Arc Magmatism and Volatile Recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 189. 19–29.

3. Clift P.D. A Revised Budget for Cenozoic Sedimentary Carbon Subduction // *Rev. Geophys.* 2017. 55(1). P. 97–125.
4. Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Jansses K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. Carbonates from the Lower Part of Transition Zone or Even the Lower Mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. 260. P. 1–9.
5. Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral Inclusions in Sublithospheric Diamonds from Collier 4 Kimberlite Pipe, Juina, Brazil: Subducted Protoliths, Carbonated Melts and Primary Kimberlite Magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 160. P. 489–510.
6. Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. Large Gem Diamonds from Metallic Liquid in Earth's Deep Mantle // *Science.* 2016. V. 35. P. 1403–1405.
7. Frost D.J., McCammon C. The Redox State of Earth's Mantle // *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 2008. V. 36. P. 389–420.
8. Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y. The Oxygen Fugacity at which Graphite or Diamond Forms from Carbonate-bearing Melts in Eclogitic Rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. 169:16.
9. Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системах Fe–Co–S–C и Fe–Ni–S–C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов // *Геохимия.* 2012. Т. 50. № 3. С. 227–239.
10. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Миронов А.М., Чепуров А.И. Влияние содержания серы на кристаллизацию алмаза в системе Fe–C–S при 5.3–5.5 ГПа и 1300–1370°C // *Геохимия.* 2016. Т. 54. № 5. С. 439–446.
11. Chepurov A.A., Sonin V.M., Dereppe J.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. How Do Diamonds Grow in Metal Melt together with Silicate Minerals? An Experimental Study of Diamond Morphology // *Eur. J. Mineral.* 2020. V. 32. P. 41–55.
12. Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Об образовании элементного углерода при разложении CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких P–T параметрах // *ДАН.* 2011. Т. 441. № 6. С. 806–809.
13. Мартиросян Н.С., Лутасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э. Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273–1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // *Геология и геофизика* 2015. Т. 56. № 9. С. 1681–1692.
14. Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D. The CaCO₃–Fe Interaction: Kinetic Approach for Carbonate Subduction to the Deep Earth's Mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2016. V. 259. P. 1–9.
15. Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., Zhimulev E., Sukhikh A., Chepurov A., Shcheglov D. Formation of Two Crystal Modifications of Fe₇C_{3–x} at 5.5 GPa // *J. Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 1–7. <https://doi.org/10.1107/S1600576719013347>
16. Kaminsky F. Mineralogy of the Lower Mantle: A Review of 'Super-deep' Mineral Inclusions in Diamond // *Earth-Science Reviews.* 2012. 110 (1–4). P. 127–147.
17. McCollom T.M. Laboratory Simulations of Abiotic Hydrocarbon Formation in Earth's Deep Subsurface // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2013. V. 75. P. 467–494.
18. Сонин В.М., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А., Тимина Т.Ю., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза при высоком давлении: относительная эффективность металл-графитовой и металл-карбонатной систем // *Доклады РАН. Науки о Земле.* 2020. Т. 493. № 1. С. 31–36.
19. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А., Чепуров А.А., Соболев Н.В. Взаимодействие Fe–Ni-расплава с антраценом (C₁₄H₁₀) в присутствии оливина при 3 ГПа: состав флюидной фазы // *Доклады РАН. Науки о Земле.* 2020. Т. 492. № 1. С. 55–60.
20. Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН.* 2018. Т. 481. № 3. С. 310–314.

THE DETAILS OF INTERACTION BETWEEN CaCO₃ AND Fe 4 AT 4 GPa AND 1400–1500°C

E. I. Zhimulev^{a, #}, V. M. Sonin^a, A. A. Chepurov^a,
A. I. Chepurov^a, and Academician of the RAS N. P. Pokhilenko^a

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

The issue of stability of carbonate matter (CaCO₃) in subduction zones under the reduced conditions remains topical. In addition, carbonates can be one of the main sources of carbon in processes of diamond formation. The study was carried out using high-pressure apparatus of the “split sphere” type (BARS) at a pressure of 4.0 ± 0.2 GPa and temperatures of 1400–1500°C. As a result of interaction between CaCO₃ and Fe CaFe-oxides (Ca-wüstite) appear, and a carbon-containing iron melt forms as a consequence release of free carbon. The appearance of drops of metal melt is the first and necessary condition for the crystallization of diamond in the reduced domains of the mantle.

Keywords: calcium carbonate, iron melt, high pressures high temperatures, reducing conditions