

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГРАФИТА И АЛМАЗА ИЗ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА ПРИ *P*, *T*-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Ю.В. Баталева<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Пальянов<sup>1,2</sup>, Ю.М. Борздов<sup>1,2</sup>, О.А. Баяков<sup>3</sup>, Н.В. Соболев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, Россия

Экспериментальное моделирование редокс-взаимодействия в системах  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ , направленное на оценку условий стабильности карбида железа в окислительных обстановках и определение возможности образования элементарного углерода в результате взаимодействия карбида железа и оксидов, проведено на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» при 6.3 ГПа в интервале 900—1600 °С, длительностью 18—20 ч. Установлено, что при взаимодействии карбид—оксид в системе  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит кристаллизация графита в ассоциации с  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащим вюститом. Основным механизмом образования графита из углерода карбида является окисление когенита по реакциям  $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 9\text{FeO} + \text{C}^0$  и  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O} + \text{C}^0$ . При температурах выше солидуса ( $\geq 1400$  °С) при окислении металл-углеродного расплава вюститом реализуется редокс-механизм кристаллизации графита и алмаза с образованием ассоциации  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащий вюстит + графит/алмаз. Взаимодействие в системе  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  приводит к образованию ассоциации  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащего магнезиовюстита, оливина и графита. При  $T \geq 1500$  °С происходит генерация двух контрастных по  $f_{\text{O}_2}$  расплавов — металл-углеродного и силикатно-оксидного, окислительно-восстановительное взаимодействие которых приводит к кристаллизации графита и росту алмаза. Установлено, что в окислительных условиях карбид железа в присутствии оксидов Fe, Si и Mg неустойчив, даже при относительно низких температурах. Взаимодействие карбида железа с оксидами при мантийных *P*, *T*-параметрах является углеродпродуцирующим процессом, при этом основными механизмами образования графита из углерода карбида являются редокс-реакции когенита (или металл-углеродного расплава) с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и FeO, а также взаимодействие металл-углеродного и силикатно-оксидного расплавов. Полученные результаты позволяют рассматривать когенит в качестве потенциального источника углерода в процессах образования графита (алмаза) в условиях литосферной мантии, а взаимодействие карбида железа с оксидами Fe, Si и Mg, в ходе которого реализуется экстракция углерода, как один из возможных процессов глобального углеродного цикла.

*Карбид железа, вюстит, графит, алмаз, оксиды, оливин, субдукция, редокс-взаимодействие, литосферная мантия, высокобарический эксперимент.*

## CONDITIONS FOR DIAMOND AND GRAPHITE FORMATION FROM IRON CARBIDE AT THE *P-T* PARAMETERS OF LITHOSPHERIC MANTLE

Yu.V. Bataleva, Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, O.A. Bayukov, and N.V. Sobolev

To estimate conditions for the stability of iron carbide under oxidation and to assess the possibility of formation of elemental carbon by interaction between iron carbide and oxides, experimental modeling of redox interaction in the systems  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  was carried out on a “split-sphere” high-pressure multianvil apparatus at 6.3 GPa and 900–1600 °C for 18–20 h. During carbide–oxide interaction in the system  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , graphite crystallizes in assemblage with  $\text{Fe}^{3+}$ -containing wüstite. Graphite forms from carbide carbon mainly by cohenite oxidation:  $\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 9\text{FeO} + \text{C}^0$  and  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O} + \text{C}^0$ . At above-solidus temperatures ( $\geq 1400$  °C), when metal–carbon melt is oxidized by wüstite, graphite and diamond crystallize by the redox mechanism and form the  $\text{Fe}^{3+}$ -containing wüstite + graphite/diamond assemblage. Interaction in the system  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  results in the  $\text{Fe}^{3+}$ -containing magnesiowüstite–olivine–graphite assemblage. At  $\geq 1500$  °C, two melts with contrasting  $f_{\text{O}_2}$  values are generated: metal–carbon and silicate–oxide; their redox interaction leads to graphite crystallization and diamond growth. Under oxidation conditions, iron carbide is unstable in the presence of iron, silicon, and magnesium oxides, even at low temperatures. Iron carbide–oxide interaction at the mantle temperature and pressure leads to the formation of elemental carbon; graphite is produced from carbide carbon mainly by redox reactions of cohenite (or metal–carbon melt) with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and FeO as well as by interaction between metal–carbon and silicate–oxide melts. The results obtained suggest that cohenite is a potential source of carbon during graphite (diamond) formation in the lithospheric mantle and the interaction of iron carbide with iron, silicon, and magnesium oxides, during which carbon is extracted, is a process of the global carbon cycle.

*Iron carbide, wüstite, graphite, diamond, oxides, olivine, subduction, redox interaction, lithospheric mantle, high-pressure experiment*

## ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям, субдукция корового материала в породы литосферной мантии играет ключевую роль в геохимических циклах многих элементов, в частности, в глобальном углеродном цикле [Green et al., 1993; Dobretsov, Shatsky, 2004; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Walter et al., 2011; Harte, Richardson, 2012; Schertl, Sobolev, 2013; Shirey et al., 2013; Evans, Powell, 2015]. В последние годы отдельное внимание уделяется исследованию поведения элементов с переменной валентностью (таких, как Fe, C, S) в условиях субдукции, а также оценке влияния привноса этих элементов на редокс-характеристики мантийных пород [Alt et al., 1993; Lecuyer, Ricard, 1999; Kerrick, Connolly, 2001; Evans, 2012]. Систематические исследования состава океанической коры и осадков из различных зон субдукции, выполненные в работах [Plank, Langmuir, 1998; Lecuyer, Ricard, 1999], показывают, что океанические базальты и осадки при погружении транспортируют в мантию около 5 мас. %  $\text{Fe}^{3+}$ , преимущественно в составе оксидов и гидроксидов железа. На основании современных теоретических расчетов и данных экспериментального моделирования [Ballhaus, 1995; Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007, 2011] установлено, что на глубинах  $\sim 250\text{--}300$  км ( $8 \pm 1$  ГПа) фугитивность кислорода в мантийных породах понижается до значений буфера железо—вюстит ( $\text{O}_2 + 2\text{Fe} \leftrightarrow 2\text{FeO}$ ), при которых становится устойчивым металлическое железо. В качестве одного из основных предположений о поведении окисленных форм железа на мантийных глубинах рассматривается упрощенное редокс-взаимодействие  $\text{Fe}^0 + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  [Shen et al., 1983; Lecuyer, Ricard, 1999; Naavik et al., 2000; Rohrbach et al., 2011; Добрецов, Шацкий, 2012].

Исследование поведения углеродных и углеродсодержащих фаз в различных редокс-обстановках гетерогенной литосферной мантии с учетом процессов субдукции представляет значительный интерес в рамках глобального углеродного цикла и генезиса алмаза. В условиях восстановленной литосферной мантии наиболее вероятными концентраторами углерода являются карбиды или металлические фазы, содержащие углерод в растворенном виде [Luth, 1999, 2014; Рябчиков, 2009; Lord et al., 2009; Kaminsky, 2012; Рябчиков, Каминский, 2014; Rohrbach et al., 2014; Horita, Polyakov, 2015]. Как показано в работах [Frost, McCammon, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Marty, 2012], при валовых концентрациях углерода в мантийных породах на уровне  $\sim 20\text{--}120$  г/т (деплетированная мантия), весь углерод будет растворен в металле, в то время как в неистощенной мантии ( $300\text{--}800$  г/т C) углерод будет находиться в составе карбидов ( $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ). Кроме того, карбиды могут образовываться в результате редокс-реакций карбонатов с железом при субдукции окисленного карбонатного материала на большие глубины [Rohrbach, Schmidt, 2011; Palyanov et al., 2013]. Прямым свидетельством присутствия карбидов и  $\text{Fe}^0$  в литосферной мантии являются находки этих минералов в качестве включений в алмазах [Соболев и др., 1981; Bulanova, 1995; Stachel et al., 1998; Зедгенизов и др., 2001; Jacob et al., 2004; Bulanova et al., 2010; Kaminsky, Wirth, 2011; Smith, Kopylova, 2014], а обнаружение когенита в центральных включениях [Bulanova, 1995] подтверждают генетическую связь карбида и алмаза. Анализ современного состояния проблемы показывает, что экспериментальные исследования по изучению устойчивости карбида в различных по  $f_{\text{O}_2}$  мантийных условиях пока единичны [Palyanov et al., 2013; Баталева и др., 2015б], а вопросы о механизмах его взаимодействия с мантийными минералами, расплавами и флюидами остаются открытыми. Ранее нами были проведены экспериментальные исследования в системе когенит—Mg,Ca-карбонат, моделирующие редокс-взаимодействие субдуцированных карбонатов и пород восстановленной мантии, а также в системе когенит— $\text{S}_2$ , направленные на определение роли серы в процессах экстракции углерода из карбида и оценку стабильности когенита в присутствии S-содержащих расплавов или флюидов [Баталева и др., 2015б]. Настоящая работа посвящена экспериментальному моделированию редокс-взаимодействия карбид—оксид в системах  $\text{Fe}_3\text{C}\text{—Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$  и направлена на изучение поведения карбида в окислительных обстановках, а также определение возможности образования элементарного углерода в результате данного взаимодействия при  $P$ ,  $T$ -параметрах литосферной мантии.

## МЕТОДИКА

Экспериментальное моделирование редокс-взаимодействия карбид—оксид выполнено в системах  $\text{Fe}_3\text{C}\text{—Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$  на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2010] при давлении 6.3 ГПа, в интервале температур  $900\text{--}1600$  °C и длительности 18—20 ч. Методические особенности сборки, схемы ячейки высокого давления, а также данные по особенностям калибровки опубликованы ранее [Pal'yanov et al., 2002; Palyanov, Sokol, 2009; Bataleva et al., 2012]. В качестве исходных реагентов использован карбид железа (когенит,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), синтез которого был предварительно проведен в системе Fe—C при  $P = 5.7$  ГПа и  $T = 1450$  °C, а также синтетические  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и MgO ( $< 0.01$  мас. % примесей). Мольные пропорции исходных веществ для модельной системы  $\text{Fe}_3\text{C}\text{—Fe}_2\text{O}_3$  подобраны таким образом, чтобы при полном прохождении взаимодей-

тивия образовалась ассоциация  $\text{FeO} + \text{C}^0$ , а в случае более сложной системы  $\text{Fe}_3\text{C}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{MgO}—\text{SiO}_2$  — ассоциация магнезиовюститита, оливина и элементарного углерода. Навески исходных веществ для системы  $\text{Fe}_3\text{C}—\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляли 19.8 мг  $\text{Fe}_3\text{C}$  и 52.8 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а для системы  $\text{Fe}_3\text{C}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{MgO}—\text{SiO}_2$  — 6.3 мг  $\text{MgO}$ , 10 мг  $\text{SiO}_2$ , 11 мг  $\text{Fe}_3\text{C}$  и 24 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для создания оптимальных условий образования равновесных ассоциаций оксидных, силикатных и углеродных фаз использована традиционная схема сборки ампул, при которой исходные реагенты измельчаются и гомогенизируются. Однако для реконструкции характера взаимодействия карбида с оксидами часть исходного карбида не измельчали, а добавляли в шихту в виде фрагментов кристаллов размером 300—400 мкм, при этом в системах намеренно создавался небольшой избыток карбида железа по отношению к оксидам. В реакционный объем ампул были установлены затравочные кристаллы алмаза кубооктаэдрического габитуса (размером 500 мкм) для получения дополнительной информации о возможности кристаллизации алмаза. Учитывая предшествующий опыт работы с карбидами и железосодержащими оксидами при мантийных  $P$  и  $T$  [Bataleva et al., 2012; Palyanov et al., 2013; Баталева и др., 2015б], в качестве оптимального материала ампул был выбран графит. Однако, принимая во внимание специфику исследуемых процессов, сопряженных с образованием элементарного углерода, для адекватной оценки возможного влияния материала графитовых ампул на процессы фазообразования была проведена контрольная серия экспериментов с применением альтернативных материалов ампул — тальковой керамики и  $\text{MgO}$ . По результатам этих экспериментов установлено, что продукты взаимодействия карбида и оксидов вступают в реакции как с  $\text{MgO}$ , так и с тальковой керамикой, при этом происходит значительный вынос железа из системы. Несмотря на то, что ампулы из этого материала не обеспечивают стабильность состава и баланс масс, их использование показало эффективность взаимодействия карбид—оксид для образования графита в условиях единственного источника углерода — карбида железа.

Фазовый и химический составы полученных образцов определены методами энергодисперсионной спектроскопии (Tescan MIRA3 LMU сканирующий электронный микроскоп) и микрозондового анализа (приставка Camebax-Micro). Съемка силикатных, оксидных, металлических и карбидных фаз осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, времени счета 10 с на каждой аналитической линии и диаметре зонда из пучка электронов 2—4 мкм. При анализе состава закаленных расплавов — металл-углеродного и силикатно-оксидного, представляющих собой агрегаты микродендритов, диаметр пучка электронов увеличивали до 20—40 мкм. Фазовые взаимоотношения в образцах изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Расчет массовых пропорций полученных фаз выполнен методом баланса масс (метод наименьших квадратов), методика этого расчета детально изложена в работе [Bataleva et al., 2012]. Определение состава железосодержащих фаз, валентного состояния железа в них, а также распределения железа по фазам и неэквивалентным позициям выполнено методом мессбауэровской спектроскопии, измерения проведены при комнатной температуре на спектрометре MC-1104Ем с источником  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$  на порошковых поглотителях толщиной 1—5 мг/см<sup>2</sup>. Методика измерений и расшифровки мессбауэровских спектров детально изложена в работе [Баталева и др., 2015а].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Результаты взаимодействия карбид—оксид в системе  $\text{Fe}_3\text{C}—\text{Fe}_2\text{O}_3$**  представлены в табл. 1. Установлено, что в ходе редокс-взаимодействия когенита и гематита в интервале температур 900—1600 °С и при длительности экспериментов 18 ч образуется ассоциация вюстит + графит (рис. 1). При относительно низких температурах  $\leq 1200$  °С в образцах сохраняется небольшое количество когенита (см. рис. 1, а), при этом на контакте зерен когенита и вюститита образуются реакционные зоны, состоящие из графита (см. рис. 1, а, б). При более высокой температуре когенит полностью расходуется в ходе редокс-взаимодействия карбид—оксид, однако «реликтовые» реакционные зоны из графита в образцах сохраняются (см. рис. 1, в). При  $T \geq 1400$  °С в образцах

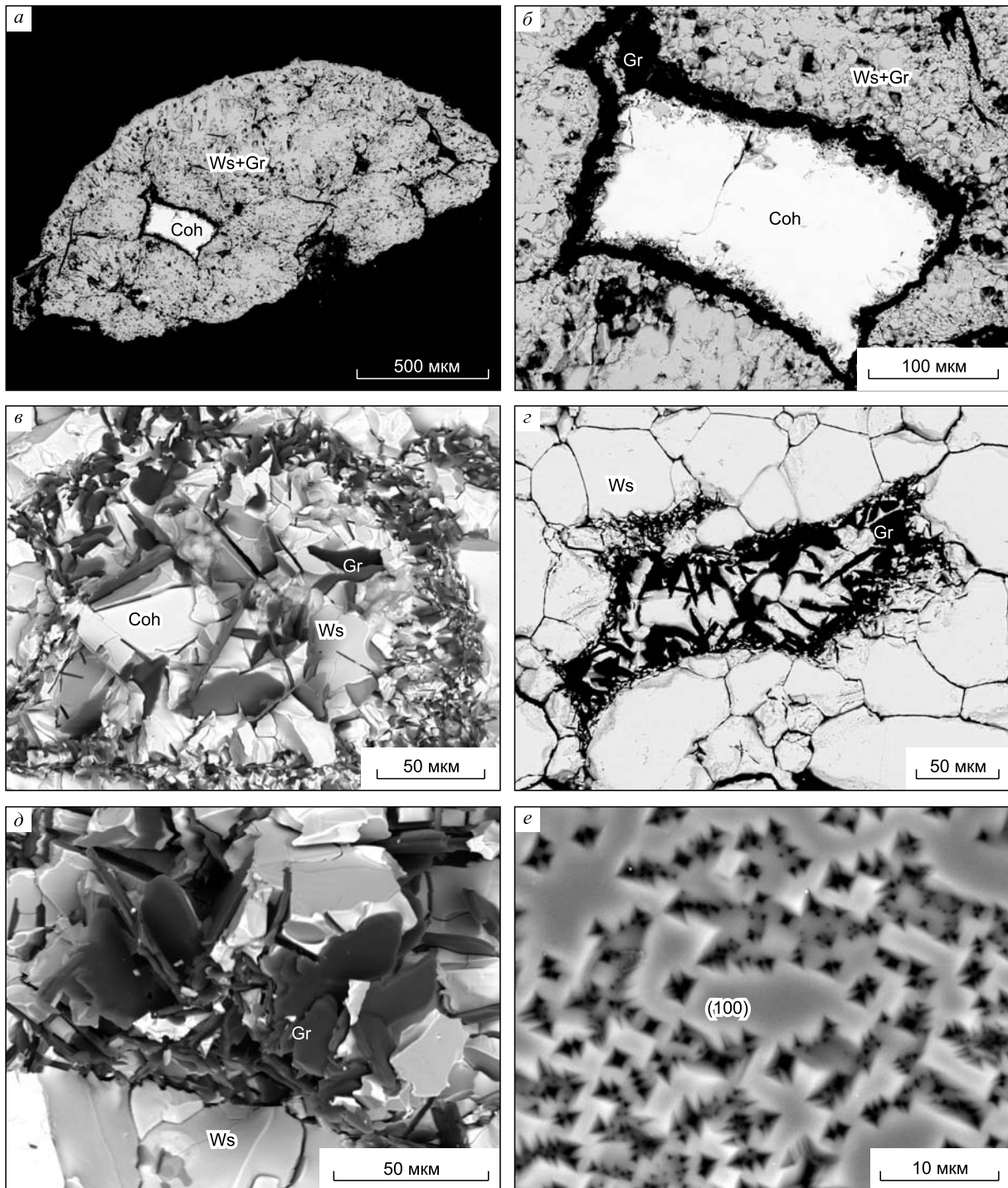
Таблица 1. Результаты экспериментов по кристаллизации углерода при взаимодействии карбид—оксид в системе  $\text{Fe}_3\text{C}—\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $P = 6.3$  ГПа), по данным энергодисперсионной спектроскопии

№ эксп.	$T$ , °С	$t$ , ч	Материал ампулы	Полученная фаза
1623-A4	900	18	Gr	Ws, Gr, Coh*
1603-A4	1000	18	»	»
1620-A4	1100	18	»	»
1619-A4	1200	18	»	»
1599-A4	1300	18	»	Ws, Gr
1618-A4	1400	18	»	Ws, Gr, $[\text{Fe-C}]_L$ , Dm**
1598-H	1500	18	»	»
1602-A4	1600	18	»	»
1593-A4	1100	20	Ta	Mws, Gr, Coh
1592-A4	1200	20	Ta	Mws, Gr
1588-B	1400	18	MgO	»

Примечание. Ws — вюстит, Mws — магнезиовюстит, Coh — когенит, Gr — графит,  $[\text{Fe-C}]_L$  — металл-углеродный расплав, Dm — алмаз, Ta — тальковая керамика.

\* Единичные кристаллы когенита.

\*\* Рост алмаза на затравочных кристаллах.



**Рис. 1.** РЭМ микрофотографии образцов, полученных в системе когенит—гематит.

*a* — шлифованная поверхность крупного участка ампулы, состоящего преимущественно из поликристаллического агрегата вюстит + графит (900 °С, № эксп. 1623-А4); *b* — увеличенный фрагмент части *a*, реакционная зона из графита на контакте когенита и поликристаллического агрегата вюстит + графит (900 °С, № эксп. 1623-А4); *c* — поверхность скола, реакционная зона из графита (1200 °С, № эксп. 1619-А4); *z, d* — кристаллы графита в агрегате вюstitа (1500 °С, № эксп. 1598-Н); *e* — ростовой микрорельеф на грани (100) затравочного кристалла алмаза (1600 °С, № эксп. 1602-А4). Расшифровку минералов и др. см. табл. 1.

образуется небольшое количество (< 5 мас. %) расплава железа, содержащего растворенный углерод. Закалочный агрегат этого расплава состоит из микродендритов железа и когенита. На контакте закаленного расплава и вюstitа обнаружены крупные кристаллы графита (70—100 мкм). Установлено, что в интервале 1400—1600 °С на затравочных кристаллах происходит рост алмаза, при этом толщина наростов

Таблица 2.

## Результаты мессбауэровской спектроскопии

Система	№ эксп.	$T$ , °C	Фаза	$IS$ , мм/с ±0.005	$H$ , кЭ ±5	$QS$ , мм/с ±0.02	$W$ , мм/с ±0.02	$A$ , ±0.03	
$Fe_3C-Fe_2O_3$	1623-A4	900	Вюстит, $Fe^{2+}$	0.964	—	0.38	0.32	0.269	
				0.893	—	0.61	0.41	0.316	
				0.924	—	1.04	0.41	0.266	
				1.143	—	0.38	0.22	0.108	
				0.358	—	1.02	0.21	0.040	
	1620-A4	1100	Вюстит, $Fe^{3+}$ (6) Вюстит, $Fe^{2+}$	0.358	—	1.02	0.21	0.040	
				0.947	—	0.35	0.32	0.302	
				0.905	—	0.64	0.33	0.239	
				0.932	—	1.06	0.37	0.271	
				1.117	—	0.379	0.24	0.145	
	1618-A4	1400	Вюстит, $Fe^{3+}$ (6) Вюстит, $Fe^{2+}$	0.319	—	0.75	0.31	0.042	
				0.958	—	0.31	0.36	0.256	
				0.976	—	0.62	0.38	0.232	
				0.934	—	0.96	0.48	0.404	
				1.088	—	0.31	0.22	0.065	
	1602-A4	1600	Вюстит, $Fe^{3+}$ (6) Вюстит, $Fe^{2+}$	0.172	—	0.58	0.53	0.042	
				0.968	—	0.34	0.36	0.197	
				0.942	—	0.60	0.43	0.382	
				0.937	—	1.02	0.43	0.333	
				1.086	—	0.40	0.24	0.075	
			Вюстит, $Fe^{3+}$ (6)	0.399	—	0.80	0.33	0.020	
$Fe_3C-Fe_2O_3-$ $MgO-SiO_2$	1623-A5	900	Когенит	0.218	210	0	0.24	0.043	
				0.181	158	0.72	0.10	0.015	
				Оливин, $Fe^{2+}$	1.128	—	2.79	0.33	0.185
				Вюстит, $Fe^{2+}$	0.968	—	0.72	0.57	0.689
				Вюстит, $Fe^{3+}$ (4)	0.232	—	0.25	0.28	0.068
	1620-A5	1100	Когенит	0.277	213	0	0.33	0.048	
				0.235	162	0.78	0.19	0.044	
				Оливин, $Fe^{2+}$	1.137	—	2.82	0.30	0.330
				Вюстит, $Fe^{2+}$	1.021	—	0.58	0.50	0.529
				Вюстит, $Fe^{3+}$ (6)	0.318	—	0.21	0.26	0.050
	1618-A5	1400	Когенит	0.271	207	0	0.24	0.032	
				Оливин, $Fe^{2+}$	1.010	—	0.63	0.49	0.532
				Вюстит, $Fe^{2+}$	1.134	—	2.84	0.29	0.400
				Вюстит, $Fe^{3+}$ (6)	0.363	—	0.15	0.21	0.035
				Феррошпинель, $Fe^{2+}$ (4)	0.766	303	-0.29	0.31	0.076
	1602-A5	1600	Оливин, $Fe^{2+}$ Вюстит, $Fe^{2+}$ Железо, $Fe^0$	0.960	—	0.76	0.57	0.394	
				1.145	—	2.80	0.32	0.466	
				0.022	—	0.67	0.20	0.065	

Примечание.  $IS$  — изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe,  $H$  — сверхтонкое поле,  $QS$  — квадрупольное расщепление,  $W$  — ширина линии поглощения,  $A$  — площадь под парциальным спектром (долевая заселенность позиции). В скобках указано координационное число.

шего слоя на гранях (100) с повышением температуры увеличивается от 15—30 мкм до 70 мкм. Размер полученных кристаллов вюстита возрастает при увеличении температуры экспериментов от 10—100 мкм (900 °C) до 0.5 мм (1600 °C). Методом микрозондового анализа установлено, что состав вюстита соответствует  $\sim Fe_{0,95-0,97}O$ , а результаты расчетов, по методике Фингера [Finger, 1972], на основе дефицита сумм показывают, что в полученном вюстите возможно присутствие 3—4 мас. % трехвалентного железа. Однако расчет концентраций  $Fe^{3+}$ , по данным микрозондового анализа, во многих случаях при-

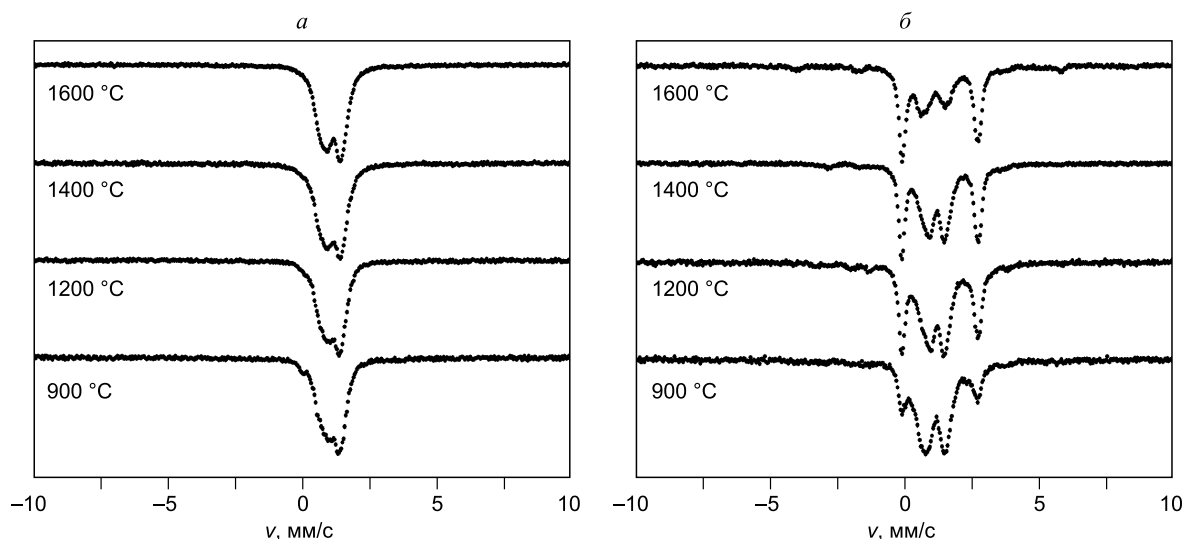


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов, полученных в системах  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  (б).

водит к значительным ошибкам [Sobolev et al., 1999], для исключения которых были проведены исследования полученных образцов методом мессбауэровской спектроскопии. Результаты спектроскопии вюстита представлены в табл. 2 и на рис. 2. Полученные спектры вюстита аналогичны показанным в работах [Greenwood, Howe, 1972; Manning et al., 1980; McCammon, Price, 1985] для  $\text{Fe}_x\text{O}$  с  $x \approx 0.96$ . Четыре различные позиции  $\text{Fe}^{2+}$ , зафиксированные в каждом образце (см. табл. 2), свидетельствуют о непостоянном числе вакансий и неравномерном их распределении в структуре  $\text{Fe}_x\text{O}$ . В частности, высокие значения квадрупольного расщепления ( $QS$ ) на уровне 0.96—1.06, отражающие большое количество катионных вакансий и понижение значений  $x$  в  $\text{Fe}_x\text{O}$ , установлены для вюстита, полученного во всем интервале температур. Одной из важнейших задач, на решение которой направлено исследование вюстита методом мессбауэровской спектроскопии, является определение содержания  $\text{Fe}^{3+}$ . Известно, что трехвалентное железо может входить в структуру вюстита и располагаться как в октаэдрической, так и в тетраэдрической позициях, при этом координационное число определяется по величине изомерного сдвига ( $IS$ ). Установлено, что концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в вюстите практически не зависит от температуры и в среднем составляет 4 ат. % (см. табл. 2). Трехвалентное железо при этом находится преимущественно в октаэдрической координации (с  $IS > 0.3$  мм/с). Таким образом, с применением метода мессбауэровской спектроскопии установлено, что вюстит, полученный при взаимодействии когенит—гематит, характе-

Таблица 3. Результаты экспериментов по кристаллизации углерода при взаимодействии карбид—оксид в системе  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  ( $P = 6.3$  ГПа) по данным энергодисперсионной спектроскопии

№ эксп.	$T$ , °C	$t$ , ч	Материал ампулы	Полученные фазы
1623-A5	900	18	Gr	Ol, Opx, Mws, Coh, Gr, Co
1603-A5	1000	18	»	Mws, Ol, Opx, Coh, Gr, Co
1620-A5	1100	18	»	Ol, Opx, Mws, Gr, Coh
1619-A5	1200	18	»	Ol, Mws, Gr, Coh
1599-A5	1300	18	»	Mws, Ol, Coh, Gr
1618-A5	1400	18	»	Ol, Mws, Gr, $[\text{Fe-C}]_L$ , Dm*
1598-C	1500	18	»	Mws, Ol, $[\text{Fe-C}]_L$ , $[\text{Sil-Ox}]_L$ , Gr, Dm*
1602-A5	1600	18	»	»
1593-A5	1100	20	Ta	Mws, Ol, Coh, Gr
1592-A5	1200	20	Ta	»
1588-C	1400	18	MgO	Mws, Ol, Gr, $[\text{Fe-C}]_L$

Примечание. Co — коэсит,  $[\text{Sil-Ox}]_L$  — силикатно-оксидный расплав.

\* Рост алмаза на затравочных кристаллах.

Таблица 4.

## Составы полученных фаз по данным микрозондового анализа

№ эксп.	T, °C	Фаза	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Сумма	n(O)	Si	Fe	Mg	Сумма	Fe #
			мас. %					ф.ед.				
1623-A5	900	Mws	—	95.81	4.00	99.81	1	—	0.926	0.069	0.995	93
			—	94.21	5.71	99.92	1	—	0.898	0.097	0.995	90
			—	91.05	8.51	99.56	1	—	0.848	0.141	0.989	86
			—	92.23	7.58	99.81	1	—	0.867	0.127	0.994	87
		Средн. (12)	—	93.96	5.80	99.76	—	—	0.895	0.098	0.993	90
			Ст. откл.	—	1.81	1.82	0.11	—	—	0.029	0.029	0.002
		Ol	39.88	12.86	47.51	100.25	4	0.989	0.267	1.756	3.011	13
			35.69	27.53	36.95	100.21	4	0.955	0.616	1.471	3.042	30
			35.86	34.28	29.88	100.03	4	0.99	0.791	1.229	3.010	39
			38.25	21.84	39.98	100.08	4	0.991	0.473	1.544	3.009	23
		Средн. (14)	37.98	21.12	41.02	100.13	—	0.982	0.464	1.573	3.018	23
			Ст. откл.	1.82	8.57	6.90	0.09	—	0.014	0.209	0.205	0.012
		Opх	48.36	41.77	9.58	100.04	6	1.984	1.432	0.586	4.016	71
			51.01	32.77	16.27	100.15	6	1.990	1.069	0.946	4.010	53
			52.57	28.06	19.40	100.16	6	2.000	0.893	1.101	4.000	45
			Средн. (7)	50.65	34.20	15.08	100.12	—	1.991	1.131	0.878	4.009
		Ст. откл.	2.13	6.96	5.01	0.07	—	0.008	0.275	0.264	0.008	20
1603-A5	1000	Ol	33.31	48.43	18.51	100.24	4	0.989	1.198	0.824	3.011	59
			35.16	38.05	26.85	100.06	4	0.988	0.891	1.132	3.012	44
			34.32	41.20	23.94	99.47	4	0.988	0.989	1.034	3.012	49
			34.58	42.15	23.80	100.53	4	0.988	1.004	1.020	3.012	50
		Средн. (9)	34.16	42.97	22.73	99.86	—	0.989	1.038	0.985	3.011	51
			Ст. откл.	0.67	3.50	2.84	0.49	—	0.002	0.104	0.104	0.002
		Opх	47.90	44.26	7.09	99.25	6	2.005	1.544	0.445	3.995	78
			53.35	24.40	21.91	99.67	6	2.002	0.763	1.233	3.998	38
			55.44	14.68	30.02	100.14	6	1.978	0.436	1.607	4.022	21
			47.40	46.96	5.06	99.42	6	2.010	1.659	0.322	3.990	84
		Средн. (6)	51.58	30.38	17.74	99.71	—	1.996	1.007	1.000	4.004	50
			Ст. откл.	3.26	12.79	9.81	0.36	—	0.012	0.491	0.511	0.012
		Mws	—	97.84	2.51	100.35	1	—	0.956	0.044	1.000	96
			—	97.03	2.42	99.45	1	—	0.957	0.043	1.000	96
			—	96.38	3.13	99.51	1	—	0.945	0.055	1.000	94
			—	97.18	2.60	99.78	1	—	0.954	0.046	1.000	95
		Средн. (8)	—	97.18	2.68	99.85	—	—	0.953	0.047	1.000	95
Ст. откл.	—		0.54	0.28	0.40	—	—	0.005	0.005	0.000	1	
1620-A5	1100	Ol	33.78	45.50	20.89	100.17	4	0.988	1.113	0.911	3.012	55
			34.17	42.80	23.14	100.13	4	0.986	1.033	0.995	3.014	51
			35.35	37.84	26.83	100.05	4	0.993	0.889	1.124	3.007	44
			33.83	42.71	23.54	100.09	4	0.977	1.032	1.014	3.023	50
		Средн. (10)	33.99	43.38	22.69	100.07	—	0.984	1.053	0.978	3.016	52
			Ст. откл.	0.94	3.81	2.89	0.06	—	0.008	0.114	0.103	0.008
		Opх	49.53	37.34	12.86	99.97	6	1.985	1.251	0.768	4.015	62
			52.15	27.95	19.94	100.15	6	1.986	0.89	1.132	4.014	44
			48.71	41.28	9.36	99.95	6	1.994	1.414	0.572	4.006	71
			46.02	49.61	4.22	100.03	6	1.972	1.778	0.27	4.028	87
		Средн. (11)	48.29	42.01	9.55	100.07	—	1.982	1.452	0.575	4.018	72
			Ст. откл.	1.76	6.53	4.84	0.09	—	0.010	0.272	0.271	0.010
		Mws	—	95.68	4.07	99.75	1	—	0.923	0.07	0.993	93
			—	94.76	4.99	99.75	1	—	0.909	0.085	0.994	91
			—	94.57	5.39	99.96	1	—	0.904	0.092	0.996	91
			—	93.93	5.87	99.80	1	—	0.895	0.1	0.995	90
		Средн. (13)	—	95.05	4.76	99.81	—	—	0.91	0.08	0.99	92
Ст. откл.	—		0.51	0.54	0.07	—	—	0.01	0.01	0.00	1	

Продолжение табл. 4

№ эксп.	T, °C	Фаза	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Сумма	n(O)	Si	Fe	Mg	Сумма	Fe #
			мас. %					ф.ед.				
1619-A5	1200	Ol	32.16	55.32	12.66	100.14	4	0.994	1.429	0.583	3.006	71
			31.67	56.83	11.54	100.06	4	0.989	1.484	0.538	3.011	73
			31.85	56.57	11.64	100.05	4	0.992	1.474	0.541	3.008	73
			32.25	53.65	14.21	100.12	4	0.988	1.375	0.649	3.012	68
		Средн. (11)	32.16	54.52	13.43	100.12	—	0.990	1.404	0.616	3.010	70
			Ст. откл.	0.35	1.97	1.67	0.06	—	0.004	0.066	0.069	0.004
		Mws	—	95.98	3.72	99.70	1	—	0.927	0.064	0.99	94
			—	96.81	2.83	99.64	1	—	0.942	0.049	0.99	95
		Средн. (10)	—	96.64	2.97	99.61	1	—	0.939	0.051	0.99	95
			—	95.08	4.67	99.75	1	—	0.913	0.08	0.99	92
		Ст. откл.	—	96.19	3.50	99.70	—	—	0.93	0.06	0.99	94
		—	—	0.53	0.54	0.06	—	—	0.01	0.01	0.00	1
		1599-A5	1300	Ol	32.90	48.61	17.60	99.11	4	0.992	1.221	0.796
32.95	49.18				17.62	99.74	4	0.989	1.230	0.793	3.011	61
33.31	46.67				19.34	99.32	4	0.990	1.156	0.863	3.010	57
33.46	47.59				18.75	99.79	4	0.994	1.178	0.835	3.006	59
Средн. (9)	33.05			48.19	18.16	99.41	—	0.990	1.203	0.816	3.010	60
	Ст. откл.			0.26	0.89	0.65	0.30	—	0.003	0.028	0.025	0.003
Mws	—			96.53	3.26	99.79	1	—	0.943	0.057	1.000	94
	—			95.98	3.14	99.12	1	—	0.944	0.056	1.000	94
Средн. (8)	—			96.77	3.29	100.06	1	—	0.942	0.058	1.000	94
	—			96.23	3.31	99.54	1	—	0.942	0.058	1.000	94
Ст. откл.	—			96.48	3.26	99.74	—	—	0.943	0.057	1.000	94
—	—			0.39	0.15	0.35	—	—	0.003	0.003	0.000	0
1618-A5	1400			Ol	33.65	47.45	19.10	100.22	4	0.994	1.172	0.841
		33.85	46.79		19.54	100.17	4	0.996	1.151	0.857	3.004	57
		33.70	48.18		18.25	100.12	4	0.999	1.195	0.807	3.001	60
		33.39	47.88		18.82	100.09	4	0.99	1.188	0.832	3.01	59
		Средн. (12)	33.66	47.33	19.15	100.15	—	0.994	1.169	0.843	3.006	58
			Ст. откл.	0.26	1.08	0.82	0.09	—	0.003	0.033	0.031	0.003
		Mws	—	95.54	4.31	99.84	1	—	0.916	0.074	0.990	93
			—	95.61	4.40	100.01	1	—	0.917	0.075	0.992	92
		Средн. (11)	—	95.72	3.94	99.66	1	—	0.923	0.068	0.991	93
			—	95.55	4.07	99.62	1	—	0.921	0.07	0.991	93
		Ст. откл.	—	95.61	4.16	99.77	—	—	0.920	0.071	0.991	93
		—	—	0.14	0.15	0.11	—	—	0.002	0.002	0.001	0
		1598-C	1500	Ol	34.02	43.22	21.95	99.19	4	0.993	1.052	0.961
34.44	44.08				22.15	100.67	4	0.992	1.058	0.957	3.008	53
34.05	43.23				22.07	99.34	4	0.993	1.050	0.965	3.007	52
34.18	43.69				21.96	99.83	4	0.993	1.058	0.957	3.007	53
Средн. (9)	34.15			43.59	22.07	99.82	—	0.992	1.055	0.961	3.008	52
	Ст. откл.			0.14	0.34	0.11	0.49	—	0.001	0.005	0.004	0.001
Mws	—			95.20	4.58	99.78	1	—	0.920	0.080	1.000	92
	—			94.74	4.54	99.28	1	—	0.921	0.079	1.000	92
Средн. (10)	—			94.47	4.68	99.15	1	—	0.918	0.082	1.000	92
	—			95.45	4.50	99.95	1	—	0.922	0.078	1.000	92
Ст. откл.	—			94.88	4.61	99.49	—	—	0.92	0.08	1.00	92
—	—			0.43	0.10	0.35	—	—	0.00	0.00	0.00	0
[Si-Ox] <sub>L</sub>	25.08			67.24	6.94	99.26	—	—	—	—	—	84
	25.54			67.15	6.74	99.44	—	—	—	—	—	85
Сред. (24)	28.55			61.68	9.68	99.91	—	—	—	—	—	78
	23.43			69.62	6.77	99.82	—	—	—	—	—	85
Ст. откл.	25.55			66.87	7.05	99.47	—	—	—	—	—	84
—	—			1.51	2.46	1.24	0.27	—	—	—	—	3



№ эксп.	T, °C	Фаза	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Сумма	n(O)	Si	Fe	Mg	Сумма	Fe #
			мас. %					ф.ед.				
1602-A5	1600	Ol	36.03	33.32	30.36	99.72	4	0.991	0.764	1.253	3.009	38
			35.91	33.40	29.75	99.06	4	0.996	0.772	1.237	3.004	38
			35.98	33.87	29.98	99.84	4	0.991	0.778	1.239	3.009	39
			36.11	33.58	30.10	99.79	4	0.994	0.770	1.243	3.006	38
		Сред. (9)	35.97	33.49	30.05	99.51	—	0.993	0.770	1.244	3.007	38
		Ст. откл.	0.11	0.25	0.22	0.38	—	0.002	0.005	0.007	0.002	44
		Mws	—	90.55	8.94	99.49	1	—	0.849	0.151	1.000	85
			—	90.17	8.97	99.14	1	—	0.848	0.152	1.000	85
			—	90.62	8.61	99.23	1	—	0.854	0.146	1.000	85
		Средн. (9)	—	90.34	9.17	99.51	1	—	0.846	0.154	1.000	85
			—	90.93	9.02	99.95	1	—	0.848	0.152	1.000	85
			—	90.52	8.94	99.46	—	—	0.85	0.15	1.00	85
		Ст. откл.	—	0.29	0.21	0.32	—	—	0.00	0.00	0.00	50
		[Sil-Ox] <sub>L</sub>	26.59	61.78	11.24	99.61	—	—	—	—	—	75
			26.70	63.25	10.09	100.03	—	—	—	—	—	78
			26.26	64.86	8.86	99.98	—	—	—	—	—	80
			26.34	61.79	11.36	99.49	—	—	—	—	—	75
			Средн. (27)	26.97	63.92	11.59	99.62	—	—	—	—	—
		Ст. откл.	0.26	1.87	1.21	0.24	—	—	—	—	—	2

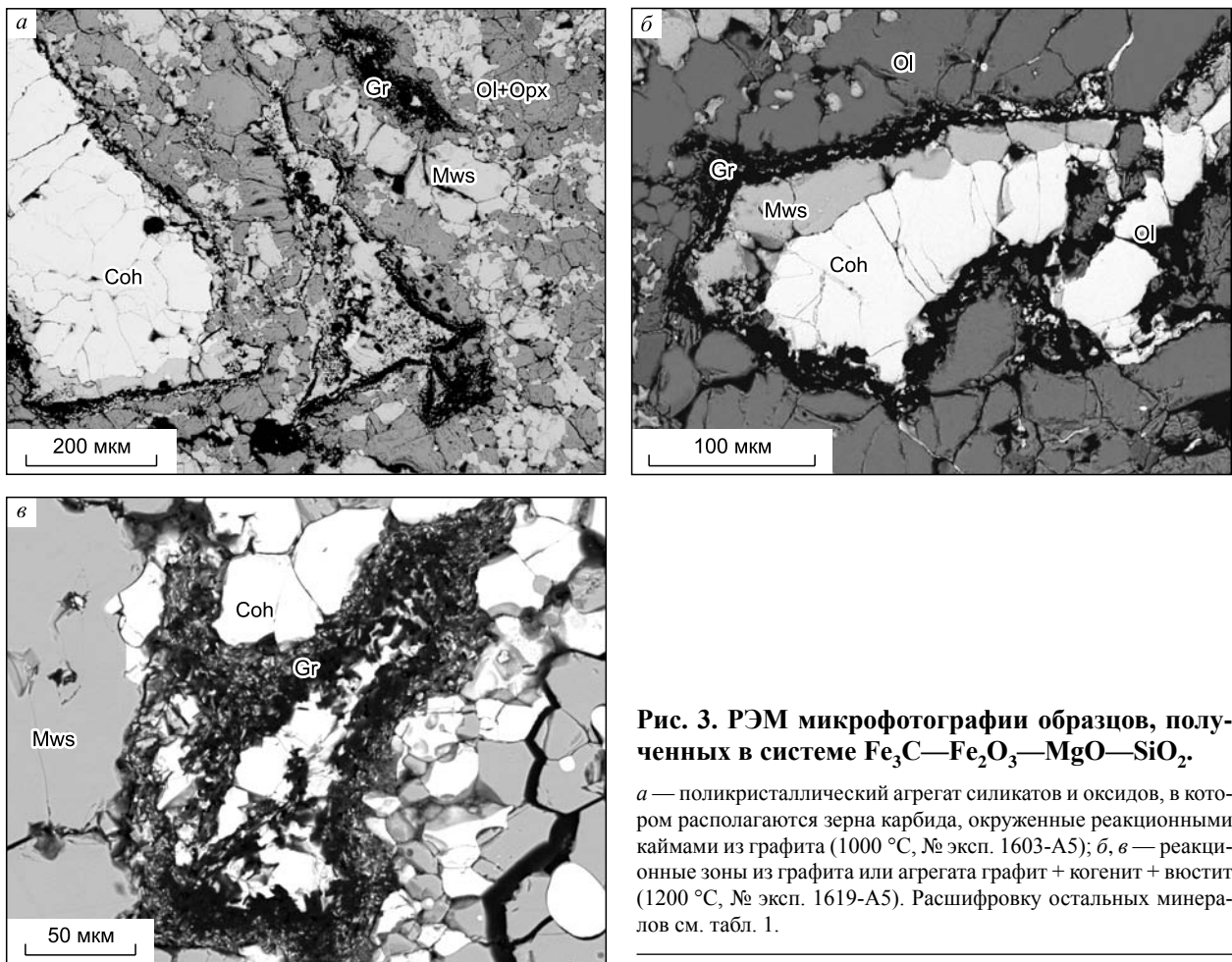
Примечание. Fe# = (Fe/(Fe + Mg)·100). n(O) — количество атомов кислорода. Здесь и в табл. 6: средн. — среднее значение, ст. откл. — стандартное отклонение, в скобках указано количество анализов.

Таблица 5. Пропорции полученных фаз по результатам расчетов баланса масс

№ эксп.	T, °C	Массовые пропорции полученных фаз, мас. %					
		Ol	Mws	Coh	Gr	[Sil-Ox] <sub>L</sub>	[Fe-C] <sub>L</sub>
1619-A5	1200	61	36	2	1	—	—
1599-A5	1300	58	41	—	1	—	—
1618-A5	1400	59	29	—	1	—	11
1598-C	1500	42	33	—	1	20	4
1602-A5	1600	14	27	—	1	55	4

ризуется большим количеством катионных вакансий и достаточно высокими значениями  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+}) \approx 0.04$ .

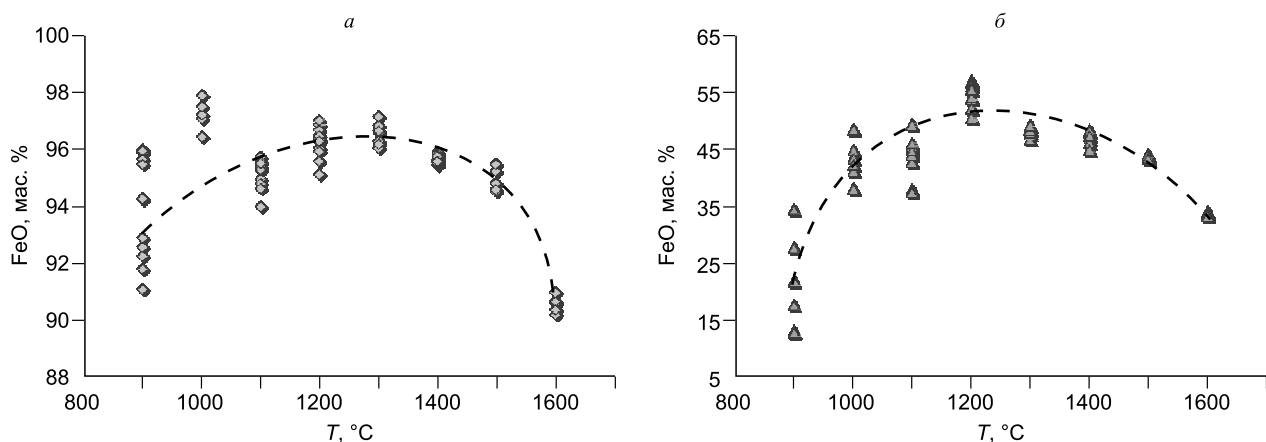
**Результаты взаимодействия карбид—оксид в системе Fe<sub>3</sub>C—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—SiO<sub>2</sub>** представлены в табл. 3—6. При относительно низких температурах (интервал 900—1100 °C) в результате взаимодействия карбид—оксид образуется ассоциация оливин + ортопироксен + магнезиевюстит + графит + когенит ± коэсит. Образцы при этом представляют собой поликристаллический агрегат силикатов и оксидов, в котором располагаются зерна карбида, окруженные реакционными каймами из графита (рис. 3, а). Следует отметить, что составы полученных силикатных и оксидных фаз в пределах образца значительно варьируют по содержанию FeO (см. рис. 4, табл. 4). Установлено, что при температурах 1200 и 1300 °C образуется ассоциация магнезиевюстита, оливина, когенита и графита (см. рис. 3, б, в), при этом составы полученных фаз в пределах образца являются практически постоянными (см. табл. 4). Основной особенностью полученных фаз является очень высокая железистость, значения которой для оливина составляют ~ 70, а для магнезиевюстита ~ 94. Массовые пропорции полученных фаз представлены в табл. 5. При T ≥ 1400 °C в результате взаимодействия карбид—оксид установлено образование ассоциации магнезиевюстита, оливина и графита (рис. 5, а, б), сопровождающееся генерацией металл-углеродного расплава, а также силикатно-оксидного расплава (T ≥ 1500 °C). При закалке металл-углеродный расплав ([Fe-C]<sub>L</sub>) кристаллизуется в виде микродендритов когенита и железа (см. рис. 5, г), а закалочный агрегат силикатно-оксидного расплава ([Sil-Ox]<sub>L</sub>) состоит из фаялита и феррошпинели (см. рис. 5, д, е). Важно отметить, что в интервале 1500—1600 °C установлено образование крупных (до 300 мкм) кристаллов графита в зонах контакта металл-углеродного расплава с поликристаллическим



**Рис. 3.** РЭМ микрофотографии образцов, полученных в системе  $\text{Fe}_3\text{C}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{MgO}—\text{SiO}_2$ .

*a* — поликристаллический агрегат силикатов и оксидов, в котором располагаются зерна карбида, окруженные реакционными каймами из графита (1000 °С, № эксп. 1603-А5); *б, в* — реакционные зоны из графита или агрегата графит + когениит + вюстит (1200 °С, № эксп. 1619-А5). Расшифровку остальных минералов см. табл. 1.

агрегатом оливина и магнезиевюстита. Кроме того, графит образует реакционные зоны на контакте металл-углеродного и силикатно-оксидного расплавов. Кристаллизация алмаза на затравочных кристаллах установлена при температурах  $\geq 1400$  °С. Толщина выросшего слоя на гранях (100) увеличивается от 20 мкм при 1400 °С до 60 мкм при 1600 °С. Ликвидусные кристаллы магнезиевюстита, оливина и графита, образующиеся при этих температурах, достигают 200—300 мкм. В качестве основной особенности химического состава ликвидусных фаз можно отметить снижение их железистости относительно более низкотемпературных экспериментов. Магнезиевюстит по составу отвечает  $\text{Fe}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}$  (1500 °С) и  $\text{Fe}_{0.84}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$  (1600 °С), а оливин соответствует  $\text{Fe}_{1.05}\text{Mg}_{0.96}\text{SiO}_4$  (1500 °С) и  $\text{Mg}_{1.23}\text{Fe}_{0.77}\text{SiO}_4$  (1600 °С). Сосуществующий с этими фазами силикатно-оксидный расплав характеризуется концентрациями  $\text{SiO}_2 \approx$



**Рис. 4.** Зависимость состава полученных магнезиевюстита (*a*) и оливина (*б*) от температуры.

Таблица 6. Составы металл-углеродных расплавов по данным микрозондового анализа и энергодисперсионной спектроскопии

№ эксп.	T, °C	Фаза	Fe	C	Сумма
			мас. %		
1618-A5	1400	[Fe-C] <sub>L</sub>	94.49	5.51	100
			94.43	5.57	100
			94.57	5.43	100
			94.71	5.29	100
		Средн. (14)	94.54	5.46	—
		Ст. откл.	0.13	0.13	—
1598-C	1500	[Fe-C] <sub>L</sub>	94.61	5.39	100
			94.36	5.64	100
			94.10	5.90	100
			94.05	5.95	100
		Средн. (18)	94.64	5.36	—
		Ст. откл.	0.62	0.62	—
1602-A5	1600	[Fe-C] <sub>L</sub>	95.23	4.77	100
			93.85	6.15	100
			94.87	5.13	100
			95.23	4.77	100
		Средн. (17)	94.82	5.23	—
		Ст. откл.	0.68	0.68	—

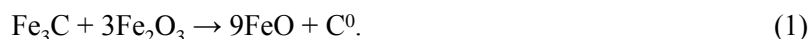
≈ 26 мас. %, и очень высокими содержаниями FeO ≈ 64—67 мас. % (см. табл. 4). Исследование закалочных агрегатов металл-углеродного расплава комплексом методов микрозондового анализа и энергодисперсионной спектроскопии, а также выполнение расчетов на основе площадного анализа показало, что содержание углерода в расплаве [Fe-C]<sub>L</sub> варьирует в пределах 5—6 мас. % (см. табл. 6). Следует отметить, что концентрация углерода в этом расплаве ниже величин, типичных для когенита (6.67 мас. % C).

В результате исследования образцов методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что основными железосодержащими фазами, образующимися в ходе взаимодействия карбид—оксид, являются оливин и Fe<sup>3+</sup>-содержащий магнезиовюстит, а также когенит. В наиболее высокотемпературных экспериментах закалочные фазы металл-углеродного расплава идентифицированы как когенит и металлическое железо, а микродендриты закаленного силикатно-оксидного расплава — как оливин и феррошпинель. По данным мессбауэровской спектроскопии, основной фазой, содержащей трехвалентное железо, образующейся в экспериментах, является магнезиовюстит. При температурах ≤ 1400 °C он характеризруется достаточно высокими величинами Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) ≈ 0.08—0.09, а в более высокотемпературных экспериментах в присутствии силикатно-оксидного расплава в структуре магнезиовюстита установлено только Fe<sup>2+</sup>. Структура феррошпинели, идентифицированной мессбауэровской спектроскопией среди закалочных фаз, подразумевает присутствие Fe<sup>3+</sup> в октаэдрической позиции, но из-за малого объема закалочного агрегата, установить точное количество трехвалентного железа в силикатно-оксидном расплаве не представляется возможным. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что трехвалентное железо не только входит в состав магнезиовюстита (в интервале 900—1400 °C), но и содержится в силикатно-оксидном расплаве (1500—1600 °C), а при закалке входит в состав микродендритов феррошпинели.

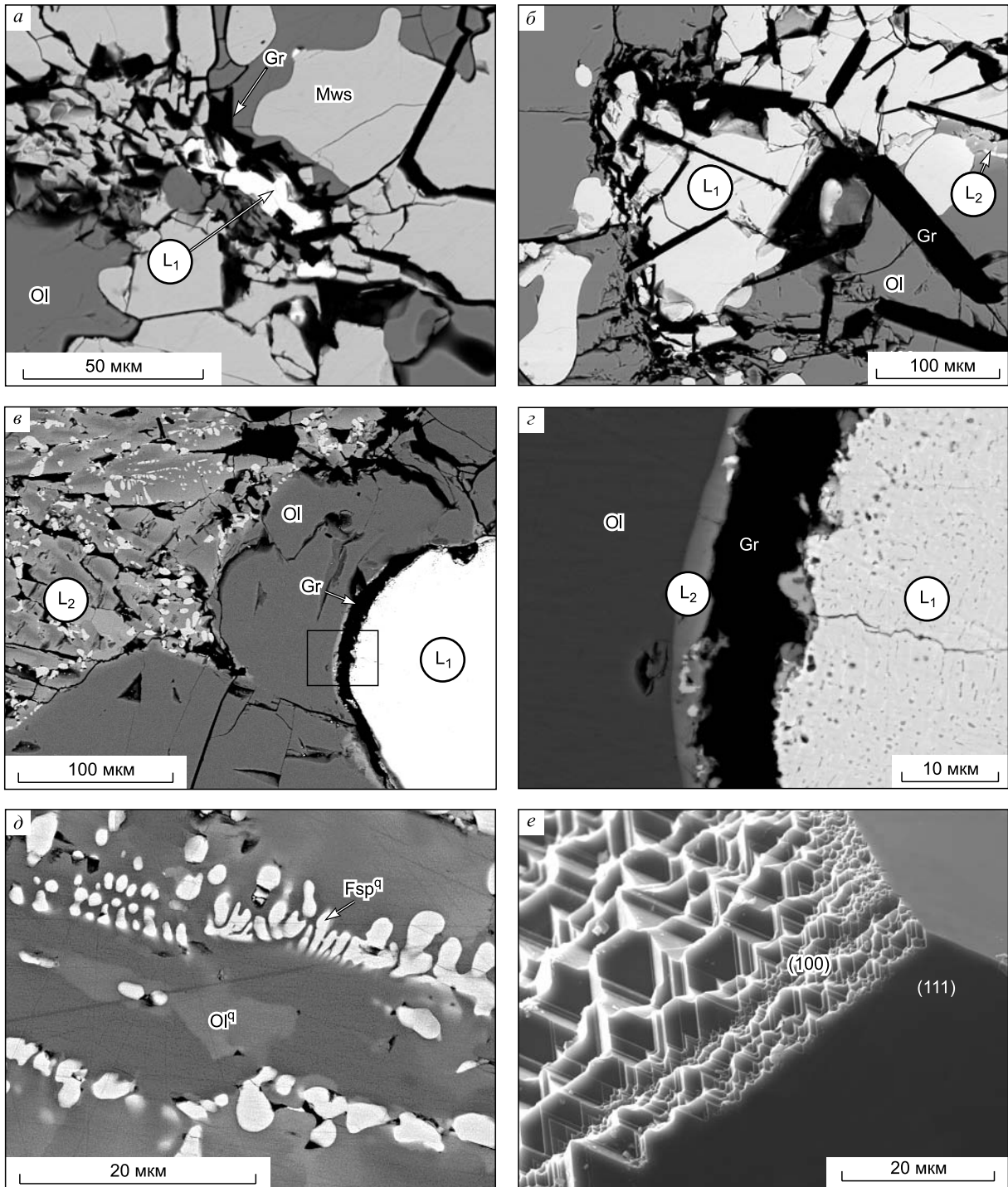
## ОБСУЖДЕНИЕ

### Реконструкция процессов кристаллизации элементарного углерода при взаимодействии карбид—оксид в системе Fe<sub>3</sub>C—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

По данным исследования реакционных структур, сформировавшихся вокруг зерен когенита, установлено, что процессы образования графита из углерода карбида осуществляются по окислительно-восстановительной реакции:



В результате этой реакции, проходящей полностью даже при относительно низкой температуре 900 °C (τ = 18 ч), образуется ассоциация вюстит + графит (рис. 6), при этом в образцах сохраняются единичные кристаллы когенита, что обусловлено небольшим избытком исходного карбида железа. Происходящее в системе взаимодействие новообразованного вюстита с когенитом, как и реакция (1), явля-



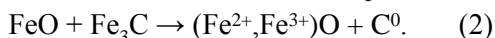
**Рис. 5.** РЭМ микрофотографии образцов, полученных в системе  $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ .

*a, б* — кристаллы графита, образовавшиеся на контакте металл-углеродного расплава с ликвидусными кристаллами магнезиовюстита и оливина (1500 °С, № эксп. 1598-С); *в* — закалочные агрегаты двух расплавов — металл-углеродного и силикатно-оксидного (1500 °С, № эксп. 1598-С); *г* — увеличенный фрагмент части *в*, реакционная зона из графита, возникшая на границе двух расплавов (1500 °С, № эксп. 1598-С); *д* — структура закаленного силикатно-оксидного расплава (1600 °С, № эксп. 1602-А5); *е* — ростовой микрорельеф на грани (100) заправочного кристалла алмаза (1600 °С, № эксп. 1602-А5).  $L_1$  — металл-углеродный расплав,  $L_2$  — силикатно-оксидный расплав, Fsp — феррошпинель, <sup>q</sup> — закалочные фазы. Расшифровку минералов см. табл. 1, рис. 3.

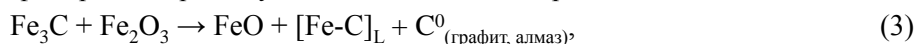
**Рис. 6. Результаты экспериментов по образованию графита и алмаза в ходе взаимодействия карбид—оксид.**

$[\text{Fe-C}]_L$  — металл-углеродный расплав,  $[\text{Sil-Ox}]_L$  — силикатно-оксидный расплав.

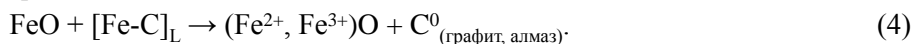
ется углеродпродуцирующим процессом, в ходе которого происходит диспропорционирование железа по схематической реакции:



Образование ассоциации  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащего вюститита и свободного углерода во всем интервале температур подтверждается исследованиями образцов методом мессбауэровской спектроскопии. При температурах  $\geq 1400^\circ\text{C}$  в системе происходит образование металл-углеродного расплава (см. рис. 6), а кристаллизация углеродных фаз при этом реализуется по схематической реакции:



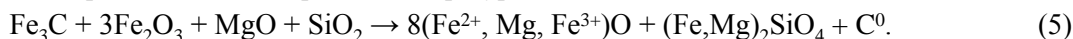
а также при окислительно-восстановительном взаимодействии вюститита с металл-углеродным расплавом с образованием  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащего вюститита:



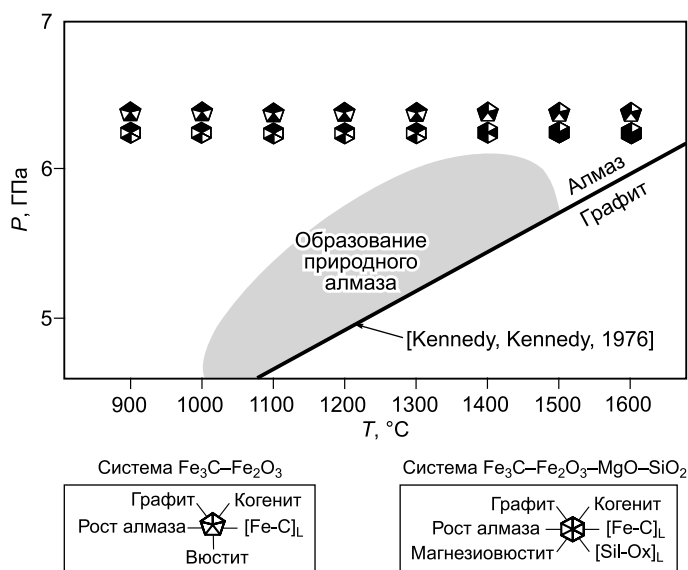
Таким образом, образование графита из углерода когенита реализуется в широком интервале температур  $900\text{—}1600^\circ\text{C}$ . Кристаллизация графита в ходе взаимодействия карбид—оксид при  $T < 1400^\circ\text{C}$  происходит при окислении когенита оксидами железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ ), в результате чего формируется ассоциация  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащий вюститит + графит. При температурах  $\geq 1400^\circ\text{C}$  реализуется редокс-механизм кристаллизации графита и алмаза при окислении расплава металл-углерод гематитом и вюститом с формированием равновесной ассоциации  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащий вюститит + графит/алмаз. Вопрос о закономерной кристаллизации полиморфов углерода в различных экспериментальных исследованиях детально рассмотрен в работе [Пальянов и др., 2015].

### Реконструкция процессов кристаллизации элементарного углерода при взаимодействии карбид—оксид в системе $\text{Fe}_3\text{C—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$

Реконструкция процессов взаимодействия карбида железа с оксидами Mg, Fe и Si показывает, что основной реакцией, проходящей в интервале температур  $900\text{—}1300^\circ\text{C}$ , является:



Как обосновано выше, взаимодействие когенита и гематита (1) при тех же  $P$ ,  $T$ -параметрах приводит к образованию ассоциации вюститит + графит. В более сложной системе новообразованный вюститит взаимодействует с  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ , а также с избыточным  $\text{Fe}_3\text{C}$ , в результате чего кристаллизуется ассоциация  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащего магнезиевюститита, железистого оливина и графита. При температурах выше  $1400^\circ\text{C}$  в системе происходит образование двух контрастных по  $f_{\text{O}_2}$  расплавов — металл-углеродного (содержащего  $\text{Fe}^0$ ) и силикатно-оксидного (обогащенного  $\text{Fe}^{2+}$ ), сосуществующих с магнезиевюститом, оливином и графитом. По-видимому, природа возникновения двух этих расплавов не обусловлена развитием жидкостной несмесимости, так как в образцах присутствуют свидетельства окислительно-восстановительного взаимодействия двух расплавов, что проявляется в образовании графита (в виде реакционных зон на контакте закалочных агрегатов и крупных кристаллов, см. рис. 5, б, з), а также приводит к росту алмаза (см. рис. 5, е). При данном взаимодействии параллельно с образованием графита и алмаза происходит диспропорционирование железа между двумя расплавами, в результате чего часть  $\text{Fe}^{2+}$  из силикатно-оксидного расплава окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, основными механизмами образования графита в системе  $\text{Fe}_3\text{C—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$  при относительно низких температурах ( $900\text{—}1400^\circ\text{C}$ ) являются окислительно-восстановительные реакции когенита и гематита, а также когенита и магнезиевюститита, при этом источником углерода для кристаллизации графита является карбид железа. В интервале  $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$  кристаллизация графита и рост алмаза происходят в результате взаимодействия металл-углеродного и силикатно-оксидного расплавов, а роль источника углерода играет металл-углеродный расплав.



Изученное взаимодействие карбида железа и оксидов Fe, Mg и Si, безусловно, является весьма упрощенной моделью процессов, происходящих при взаимодействии восстановленных мантийных пород с субдуцированным окисленным коровым материалом в глубинных зонах Земли. Однако есть все основания полагать, что основные закономерности продемонстрированного нами окислительно-восстановительного взаимодействия применимы и для более сложных природных систем. Полученные данные о процессах диспропорционирования железа в ходе взаимодействий когенит—вюстит/магнезиовюстит, металл-углеродный расплав—вюстит, а также металл-углеродный расплав — силикатно-оксидный расплав значительно дополняют существующие данные о возможных фазах-концентраторах Fe<sup>3+</sup>, способных находиться в равновесии с металлическим железом на глубинах свыше 250 км. При сопоставлении полученных данных с результатами предшествующих экспериментальных исследований в системе карбид—карбонат [Palyanov et al., 2013] установлено, что взаимодействие когенита с более окисленными фазами — карбонатами или оксидами приводит к образованию графита или алмаза в ассоциации с вюститом (магнезиовюститом). Подтверждением принципиальной возможности реализации подобного редокс-взаимодействия в природе являются включения в природных алмазах, содержащие ассоциации вюстит + графит и карбид + графит [Bulanova, 1995]. Полученные нами данные расширяют имеющиеся представления о возможных процессах глобального углеродного цикла с участием карбидов железа, а также о процессах кристаллизации алмаза и графита в условиях литосферной мантии, в которых когенит может играть роль потенциального источника углерода.

### ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что при взаимодействии карбид—оксид в системе Fe<sub>3</sub>C—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении 6.3 ГПа и в интервале температур 900—1600 °С происходит кристаллизация графита в равновесии с Fe<sup>3+</sup>-содержащим вюститом. Основным механизмом образования графита из углерода карбида является окисление когенита по реакциям Fe<sub>3</sub>C + 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 9FeO + C<sup>0</sup> и FeO + Fe<sub>3</sub>C → (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)O + C<sup>0</sup>. При температурах выше солидуса (≥ 1400 °С) реализуется редокс-механизм кристаллизации графита и алмаза при окислении металл-углеродного расплава вюститом с образованием ассоциации Fe<sup>3+</sup>-содержащий вюстит + графит/алмаз.

Взаимодействие в системе Fe<sub>3</sub>C—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—SiO<sub>2</sub> при 6.3 ГПа и 900—1600 °С приводит к образованию ассоциации Fe<sup>3+</sup>-содержащего магнезиовюстита, оливина и графита по реакции Fe<sub>3</sub>C + 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO + SiO<sub>2</sub> → (Fe,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + 8(Fe<sup>2+</sup>,Mg,Fe<sup>3+</sup>)O + C<sup>0</sup>. При T ≥ 1500 °С происходит генерация двух контрастных по f<sub>O<sub>2</sub></sub> расплавов — металл-углеродного и силикатно-оксидного, в результате окислительно-восстановительного взаимодействия которых реализуется кристаллизация графита и рост алмаза.

Установлено, что взаимодействия карбид железа + вюстит/магнезиовюстит, металл-углеродный расплав + вюстит/магнезиовюстит, а также металл-углеродный расплав + силикатно-оксидный расплав при мантийных P, T-параметрах сопровождаются диспропорционированием железа и являются углерод-продуцирующими процессами.

Экспериментально установлено, что в присутствии оксидов Fe, Si и Mg карбид железа неустойчив даже при относительно низких температурах. Основными механизмами образования графита из углерода карбида являются редокс-реакции когенита с оксидами железа (гематитом и вюститом) и взаимодействие металл-углеродного и силикатно-оксидного расплавов. Полученные результаты позволяют рассматривать когенит в качестве потенциального источника углерода в процессах кристаллизации алмаза и графита в условиях литосферной мантии, а взаимодействие карбида железа с оксидами Fe, Si и Mg, в ходе которого реализуется экстракция углерода, как один из возможных процессов глобального углеродного цикла.

Авторы благодарят М.В. Хлестова, Е.Н. Нигматуллину и С.И. Шабалина за содействие в проведении исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-27-00054).

### ЛИТЕРАТУРА

**Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Баюков О.А.** Роль пород, содержащих самородное железо, в образовании железистых карбонатно-силикатных расплавов: экспериментальное моделирование при P-T параметрах литосферной мантии // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (1—2), с. 188—203.

**Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Баюков О.А., Соболев Н.В.** Взаимодействие карбида железа и серы при P-T параметрах литосферной мантии // ДАН, 2015б, т. 463, № 2, с. 192—196.

**Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф.** Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1455—1475.

**Зедгенизов Д.А., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Шацкий В.С., Соболев Н.В.** Включения ферропериклаза в микроалмазе из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // ДАН, 2001, т. 377, № 3, с. 381—384.

**Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Крук А.Н.** Условия кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве по экспериментальным данным // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 254—272.

**Рябчиков И.Д.** Механизмы алмазообразования — восстановление карбонатов или частичное окисление углеводородов? // ДАН, 2009, т. 428, № 6, с. 797—800.

**Рябчиков И.Д., Каминский Ф.В.** Физико-химические параметры материала мантийных плюмов по данным термодинамического анализа минеральных включений в сублитосферных алмазах // Геохимия, 2014, т. 52, № 11, с. 963—971.

**Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Поспелова Л.Н.** Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика, 1981 (12), с. 25—28.

**Alt J.C., Shanks W.C., Jackson M.C.** Cycling of sulfur in subduction zones — the geochemistry of sulfur in the Mariana-Island Arc and Back-Arc Trough // Earth Planet. Sci. Lett., 1993, v. 119, p. 477—494.

**Ballhaus C.** Is the upper-mantle metal-saturated? // Earth Planet. Sci. Lett., 1995, v. 132, p. 75—86.

**Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Palyanova G.A.** Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: implications for mantle metasomatism and diamond formation // Lithos, 2012, v. 128—131, p. 113—125.

**Bulanova G.P.** The formation of diamond // J. Geochem. Explor., 1995, v. 53, № 1—3, p. 1—23.

**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 // Contr. Miner. Petrol., 2010, v. 159, № 4, p. 489—510.

**Dasgupta R., Hirschmann M.M.** The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 298, p. 1—13.

**Dobretsov N.L., Shatsky V.S.** Exhumation of the high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // Lithos, 2004, v. 78, p. 307—318.

**Evans K.A.** The redox budget of subduction zones // Earth Sci. Rew., 2012, v. 113, p. 11—32.

**Evans K.A., Powell P.** The effect of subduction on the sulphur, carbon and redox budget of lithospheric mantle // J. Metamorph. Geol., 2015, v. 33, № 6, p. 649—670.

**Finger L.W.** The uncertainty in the calculated ferric iron content of a microprobe analysis // Carnegie Institution of Washington Year Book 71, 1972, p. 600—603.

**Frost D.J., McCammon C.A.** The redox state of Earth's mantle // Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 2008, v. 36, p. 389—420.

**Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Trønnes R.G., Rubie D.C.** Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // Nature, 2004, v. 428, p. 409—412.

**Green D.H., Eggins S.M., Yaxley G.** Mantle dynamics — the other carbon-cycle // Nature, 1993, v. 365, p. 210—211.

**Greenwood N.N., Howe A.T.** Mossbauer studies of Fe<sub>1-x</sub>O. Part I. The defect structure of quenched samples // J. Chem. Soc., 1972, p. 110—116.

**Haavik C., Stølen S., Fjellvåg H., Hanfland M., Häusermann D.** Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe—O system at high pressure // Amer. Miner., 2000, v. 85, p. 514—523.

**Harte B., Richardson S.** Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland // Gondwana Res., 2012, v. 21, p. 236—245.

**Horita J., Polyakov V.B.** Carbon-bearing iron phases and the carbon isotope composition of the deep Earth // Proceed. Natl. Acad. Sci. USA, 2015, v. 112, № 1, p. 31—36.

**Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S.** Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // Contr. Miner. Petrol., 2004, v. 146, № 5, p. 566—576.

**Kaminsky F.** Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // Earth Sci. Rew., 2012, v. 110, p. 127—147.

**Kaminsky F.V., Wirth R.** Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // Can. Miner., 2011, v. 49, p. 555—572.

**Kennedy C.S., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res., 1976, v. 81, № 14, p. 2467—2470.

**Kerrick D.M., Connolly J.A.D.** Metamorphic devolatilisation of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle // Nature, 2001, v. 411, p. 293—296.

- Lecuyer C., Ricard Y.** Long-term fluxes and budget of ferric iron: implication for the redox states of the Earth's mantle and atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 165, p. 197—211.
- Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M.** Melting in the Fe—C system to 70 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 284, p. 157—167.
- Luth R.W.** Carbon and carbonates in the mantle // *Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd*, 6 / Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen. The Geochemical Society, 1999, p. 297—316.
- Luth R.W.** Volatiles in Earth's mantle // *Reference module in Earth systems and environmental sciences. Treatise on geochemistry (second edition)*, 2014, p. 355—391.
- Manning P.G., Jones W., Birchall T.** Mossbauer spectral studies of iron-enriched sediments from Hamilton Harbor, Ontario // *Can. Miner.*, 1980, v. 18, p. 291—299.
- Marty B.** The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 313—314, p. 56—66.
- McCammon C.A., Price D.C.** Mossbauer spectra of  $\text{Fe}_x\text{O}$  ( $x > 0.95$ ) // *Phys. Chem. Miner.*, 1985, v. 11, p. 250—254.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 690—700.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F.** Fluid-bearing alkaline—carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 145—159.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G.** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.** Mantle—slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proceed. Natl. Acad. Sci. USA*, 2013, v. 110, № 51, p. 20408—20413.
- Plank T., Langmuir C.H.** The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chem. Geol.*, 1998, v. 145, p. 325—394.
- Rohrbach A., Schmidt M.W.** Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon—iron redox coupling // *Nature*, 2011, v. 472, p. 209—212.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.** Metal saturation in the upper mantle // *Nature*, 2007, v. 449, p. 456—458.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Ulmer P., Golla Schindler U., Schönbohm D.** Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 717—731.
- Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans C.H., Klemme S.** The stability of Fe—Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe—Ni—C melt fraction in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 388, p. 211—221.
- Schertl H.-P., Sobolev N.V.** The Kokchetav Massif, Kazakhstan: «Type locality» of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // *J. Asian Earth Sci.*, 2013, v. 63, p. 5—38.
- Shen P., Bassett W.A., Liu L.-G.** Experimental determination of the effects of pressure and temperature on the stoichiometry and phase relations of wustite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, p. 773—778.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 355—421.
- Smith E.M., Kopylova M.G.** Implications of metallic iron for diamonds and nitrogen in the sublithospheric mantle // *Can. J. Earth Sci.*, 2014, v. 51, № 5, p. 510—516.
- Sobolev V.N., McCammon C.A., Taylor L.A., Snyder G.A., Sobolev N.V.** Precise Mössbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe analysis // *Amer. Miner.*, 1999, v. 84, p. 78—85.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.** Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contr. Miner. Petrol.*, 1998, v. 132, p. 34—47.
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B.** Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*, 2011, v. 333, № 6052, p. 54—57.

*Поступила в редакцию  
13 февраля 2015 г.*