

УДК 549.057

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОД-ПРОДУЦИРУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ КОГЕНИТА И CO₂-ФЛЮИДА В УСЛОВИЯХ СИЛИКАТНОЙ МАНТИИ

© 2018 г. Ю. В. Баталева^{1,2,*}, Ю. Н. Пальянов^{1,2}, Ю. М. Борздов^{1,2},
О. А. Баюков³, академик РАН Н. В. Соболев^{1,2}

Поступило 26.02.2018 г.

Проведены экспериментальные исследования в системе Fe₃C–SiO₂–(Mg,Ca)CO₃ (6,3 ГПа, 1100–1500°C, 20–40 ч). Установлено, что взаимодействие карбид–оксид–карбонат приводит к формированию ферросилита, фаялита, графита, когенита (1100, 1200°C) и расплава Fe–C (1300°C). Установлено, что основные процессы, реализующие в системе – декарбонатизация, редокс реакции когенита и CO₂-флюида, экстракция углерода из карбида и кристаллизация метастабильного графита (± рост алмаза), а также формирование железистых силикатов. Изученное взаимодействие можно рассматривать как упрощенную модель процессов, происходящих при субдукции окисленного корового материала в восстановленные мантийные породы.

DOI: 10.31857/S086956520003417-1

По современным представлениям, карбид Fe (когенит, Fe₃C) может присутствовать в восстановленных мантийных породах с валовыми концентрациями C выше 300 ppm, при значениях фугитивности кислорода на уровне буфера железо–вюстит и ниже [1, 2]. Кроме того, экспериментально продемонстрировано, что когенит может формироваться в условиях глубинной субдукции, в случае погружения окисленного корового материала в металл-содержащую мантию [1, 3]. Находки когенита в ассоциации с алмазом [4] – прямое доказательство присутствия карбида Fe в мантии, свидетельство его участия в глобальном углеродном цикле и потенциальной генетической связи с алмазом. Стабильность карбида Fe определяется реакциями с контрастными по *f*O₂ минералами, которые могут привноситься в процессе субдукции [3, 5], и взаимодействиями с расплавами и флюидами – агентами мантийного метасоматоза. В качестве наиболее вероятных окислительных метасоматических агентов, генерация которых может осуществляться в условиях субдукции, рассматривают CO₂-флюид, а также карбонат-содержащие расплавы [6–8]. Подтверждение возможности редокс взаимодействия карбида Fe с окислительными агентами, потенциально приводящего к образованию

алмаза или графита – данные по включениям в алмазах с составами, варьирующими от сильно восстановленных (Fe⁰, Fe₃C, SiC) [4, 9, 10] до окисленных (CO₂, карбонаты) [10, 11].

Анализ современного состояния проблемы показывает, что экспериментальные исследования, посвященные реконструкции сценариев взаимодействия карбида Fe с мантийными минералами, расплавами и флюидами в различных по *f*O₂ условиях, редки. К настоящему времени проведены эксперименты по моделированию взаимодействий карбида с серосодержащими мантийными флюидами и расплавами [12], а также с контрастными по *f*O₂ фазами – карбонатами и оксидами [3, 5]. Цель нашей работы – экспериментальное моделирование углерод-продуцирующих реакций взаимодействия карбида и CO₂-флюида в присутствии мантийных силикатов – ортопироксена, оливина – и определение потенциальных механизмов образования графита (алмаза) в ходе данного взаимодействия.

Экспериментальные исследования проведены в системе Fe₃C–SiO₂–(Mg,Ca)CO₃ (карбид–оксид–карбонат) на многопуансонном аппарате высокого давления “разрезная сфера” (БАРС) [13] при 6,3 ГПа, 1100–1500°C, длительностью 20–40 ч. В качестве исходных реагентов использовали природные магнезит и доломит (<0,5 мас.% примесей; Саткинское месторождение), а также предварительно синтезированный Fe₃C, SiO₂ (<0,01 мас.% примесей). Массовые пропорции исходных веществ составляли, мг: 30 Fe₃C, 36 SiO₂, 13,4 MgCO₃, 3,4 CaMg(CO₃)₂. Учитывая предшествующий опыт работы с высокожелезистыми фазами при

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

²Новосибирский государственный университет

³Институт физики им. В.Л. Киренского Сибирского отделения
Российской Академии наук, Красноярск

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

Таблица 1. Составы силикатных фаз, полученных в системе карбид–оксид–карбонат при 6,3 ГПа

№ экс-перимента	T, °C	Фаза	NA	Состав, мас. %				n(O)	Формульные единицы				
				SiO ₂	FeO	MgO	CaO		Сумма	Si	Fe	Mg	Ca
OC-19	1100	OPx	15	49 ⁽¹⁾	43 ⁽³⁾	7 ⁽¹⁾	1,0 ⁽⁸⁾	99,7	2,02 ⁽⁵⁾	1,5 ⁽¹⁾	0,4 ⁽¹⁾	0,04 ⁽³⁾	3,98
		OI	15	29,1 ⁽⁵⁾	64,1 ⁽⁵⁾	6,2 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾	99,72	0,96 ⁽¹⁾	1,76 ⁽²⁾	0,31 ⁽⁰⁾	0,01 ⁽¹⁾	3,04
OC-96	1200	OPx	12	48 ⁽²⁾	43 ⁽³⁾	7 ⁽³⁾	1,0 ⁽⁷⁾	99,62	2,01 ⁽²⁾	1,5 ⁽²⁾	0,4 ⁽²⁾	0,03 ⁽²⁾	3,99
		OI	14	30,3 ⁽⁸⁾	63 ⁽³⁾	4 ⁽³⁾	0,8 ⁽⁸⁾	99,62	1,00 ⁽¹⁾	1,7 ⁽¹⁾	0,2 ⁽¹⁾	0,03 ⁽²⁾	3,00
OC-97	1300	OPx	12	49,8 ⁽¹⁾	36,3 ⁽⁹⁾	11,9 ⁽⁸⁾	1,5 ⁽¹⁾	99,6 ⁽²⁾	2,00 ⁽¹⁾	1,22 ⁽⁴⁾	0,72 ⁽⁴⁾	0,06 ⁽⁰⁾	4,00 ⁽¹⁾
		OI	10	32,0 ⁽⁵⁾	56 ⁽¹⁾	11,0 ⁽⁵⁾	0,07 ⁽¹⁾	99,6 ⁽²⁾	1,00 ⁽¹⁾	1,48 ⁽⁴⁾	0,52 ⁽²⁾	-	3,00 ⁽¹⁾
OC-10	1400	OPx	10	49,6 ⁽⁹⁾	36 ⁽²⁾	12 ⁽²⁾	1,5 ⁽¹⁰⁾	99,5 ⁽³⁾	1,99 ⁽¹⁾	1,20 ⁽⁹⁾	0,7 ⁽¹⁾	0,06 ⁽⁴⁾	4,01 ⁽¹⁾
		OI	8	32,1 ⁽³⁾	55,6 ⁽⁶⁾	12,0 ⁽²⁾	-	99,7 ⁽²⁾	1,00 ⁽¹⁾	1,44 ⁽⁰⁾	0,56 ⁽¹⁾	-	3,00 ⁽¹⁾
OC-93	1500	OPx	16	48,9 ⁽⁵⁾	38,8 ⁽⁷⁾	10,3 ⁽⁹⁾	1,6 ⁽⁴⁾	99,6 ⁽³⁾	1,99 ⁽¹⁾	1,32 ⁽⁴⁾	0,63 ⁽⁵⁾	0,07 ⁽²⁾	4,01 ⁽¹⁾
		OI	10	32,3 ⁽¹⁾	55,6 ⁽⁸⁾	11,8 ⁽⁸⁾	-	99,8 ⁽²⁾	1,00 ⁽⁰⁾	1,44 ⁽¹⁾	0,55 ⁽¹⁾	-	2,99 ⁽¹⁾

Примечание. OPx – ортопироксен, OI – олинит, NA – число анализов, n(O) – количество атомов кислорода. В круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака.

мантйных *P*, *T* [5, 12], в качестве оптимального материала ампул был выбран графит. При сборке в графитовые ампулы помещали измельчённые (до 20–30 мкм) и тщательно перемешанные исходные реагенты, однако часть карбида не измельчали, а размещали в ампуле в виде кристаллов размером 300–500 мкм. В реакционный объём ампул были установлены затравочные кристаллы алмаза кубооктаэдрического габитуса (500 мкм) для получения дополнительной информации о возможности кристаллизации алмаза.

Фазовый и химический составы полученных образцов определены методами энергодисперсионной спектроскопии (Tescan MIRA3 LMU сканирующий электронный микроскоп) и микрондового анализа (Camebax-micro). Исследование фазовых взаимоотношений в образцах, а также изучение микроморфологии затравочных кристаллов алмаза проведено методом сканирующей электронной микроскопии. Аналитические исследования выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО

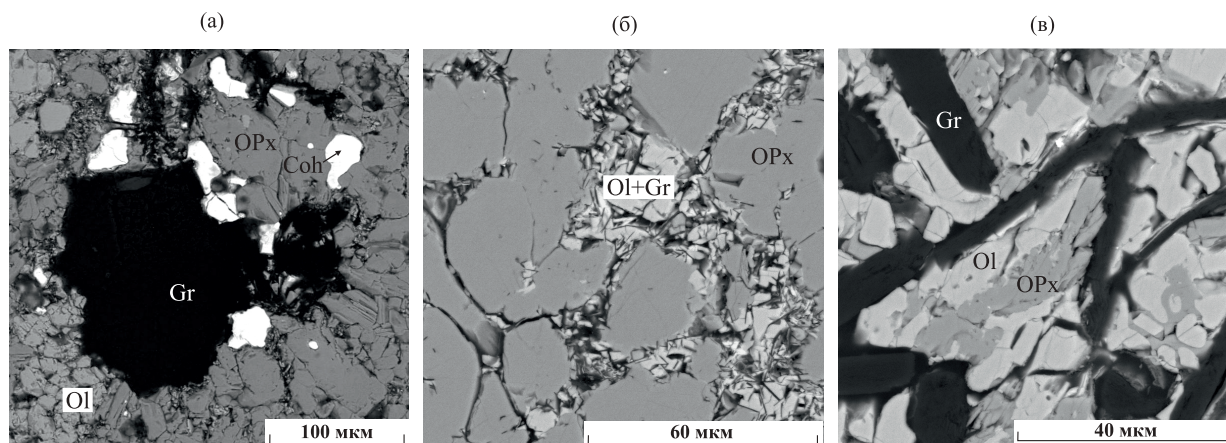


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии пришлифованных фрагментов образцов, полученных в системе карбид–оксид–карбонат (6,3 ГПа, 1100–1500° С): а – графит, когенит в поликристаллическом агрегате ортопироксена, оливина (1200°С); б – агрегат крупных кристаллов ортопироксена с оливином, графитом в интерстициях (1400°С); в – поликристаллический агрегат ортопироксена, оливина, графита (1500°С). Здесь и на рис. 2: OPx – ортопироксен, Ol – оливин, Gr – графит, Coh – когенит.

РАН. Определение состава железосодержащих фаз, валентного состояния Fe в них, а также распределения Fe по фазам, неэквивалентным позициям выполнено методом Мёссбауэровской спектроскопии, измерения проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$.

Параметры проведённых экспериментов и составы полученных фаз представлены в табл. 1. Установлено, что при наиболее низких температурах (1100–1200°С, $t = 30\text{--}40$ ч) в результате взаимодействия карбид–оксид–карбонат происходит формирование графита в ассоциации с ортопироксеном, оливином, когенитом, коэситом. Графит образуется преимущественно на месте исходных крупных кристаллов карбида (рис. 1а), однако он присутствует в небольших количествах в интерстициях силикатного матрикса, представленного поликристаллическим агрегатом ортопироксена, оливина. На затравочных кристаллах алмаза 1100–1400°С отсутствуют видимые изменения (нет следов роста, растворения). Полученные силикаты характеризуются очень высокой железистостью, и представляют собой ферросилит ($\sim\text{Fe}_{1,5}\text{Mg}_{0,4}\text{Ca}_{0,04}\text{Si}_2\text{O}_6$), фаялит ($\sim\text{Fe}_{1,76}\text{Mg}_{0,31}\text{Ca}_{0,01}\text{Si}_2\text{O}_6$). Анализ полученных образцов методом Мёссбауэровской спектроскопии показал, что в ферросилите содержится трёхвалентное Fe, при этом значения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ соответствуют $\sim 0,08$. Распределение Fe между полученными фазами приведено на рисунке 2.

Установлено, что при 1300 и 1400°С в результате взаимодействия карбид–оксид–карбонат образуется графит в ассоциации с ортопироксеном и оливином, а также происходит формирование расплава железо–углерод. Согласно расчетам баланса масс, весовые пропорции ортопироксена, оливина, графита и расплава Fe–C соответствуют 63:31:5:1. В поликристаллическом агрегате пироксена ($\text{Fe}_{1,2}\text{Mg}_{0,7}\text{Ca}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_6$) располагаются единичные микросферы закалённого

расплава Fe–C (размер $\sim 10\text{--}20$ мкм), к которым пространственно приурочены относительно крупные кристаллы графита ($\sim 30\text{--}150$ мкм), оливина ($\sim 30\text{--}50$ мкм), а также мелкокристаллический агрегат графит + оливин (рис. 1б). В кристаллах ортопироксена отмечены включения графита и закалённого расплава Fe–C, представленного агрегатом микродендритов Fe^0 и Fe_3C . Закалённый расплав железо – углерод – агрегат микродендритов Fe^0 ,

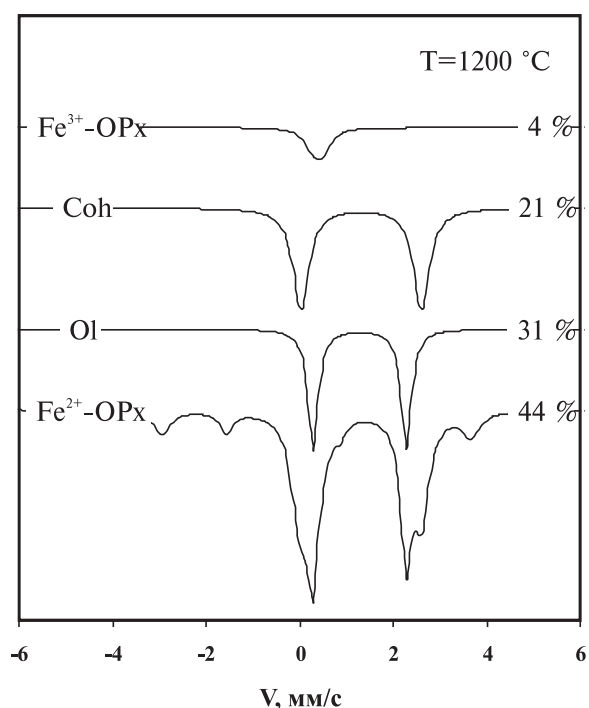
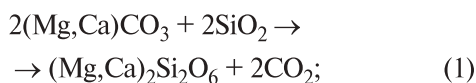


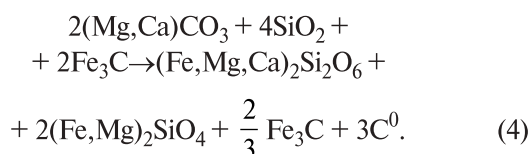
Рис. 2. Мёссбауэровские спектры образца, полученного при 1200°С.

Fe_3C . Валовая концентрация углерода в этом расплаве 4,5–5,5 мас.%. Состав оливина соответствует $\text{Fe}_{1,6}\text{Mg}_{0,4}\text{SiO}_4$ и $(\text{Fe}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_4)$. При 1500°C установлено образование графита в ассоциации с ортопироксеном, оливином (рис.1в), и отмечено образование нарощего слоя на затравочных кристаллах алмаза. Расплав $\text{Fe}-\text{C}$ в реакционном объёме отсутствует. Ортопироксен представлен крупными призматическими кристаллами в 150–200 мкм, его состав соответствует $\text{Fe}_{1,3}\text{Mg}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_6$. Исследование образцов, полученных при $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ методом Мёсбауэровской спектроскопии показывает, что силикатные фазы содержат только двухвалентное Fe. в кристаллах ортопироксена установлены включения закалённого расплава $\text{Fe}-\text{C}$, графита. Как и при более низких температурах, оливин, графит расположены в интерстициях поликристаллического агрегата ортопироксена.

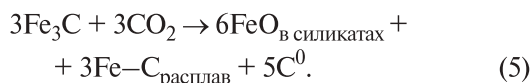
Реконструкция процессов взаимодействия карбид–оксид–карбонат показала, что при 1100 и 1200°C происходит полная декарбонатизация системы, в результате чего образуются ортопироксен, оливин и выделяется CO_2 -флюид (1), (2), который, в свою очередь, вступает в редокс взаимодействие с карбидом Fe (3):



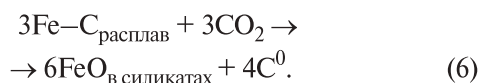
В ходе данного взаимодействия происходит формирование элементарного углерода (графита) и FeO , не образующего самостоятельную фазу, а входящего в состав силикатов по результирующей реакции (приведена схематически):



При более высоких температурах в процессе взаимодействия карбид–оксид–карбонат, помимо реализации реакций (1)–(3) происходит формирование расплава $\text{Fe}-\text{C}$:



Наиболее вероятно, новые порции CO_2 -флюида, образующегося при декарбонатизации системы, вступают в редокс взаимодействие с расплавом $\text{Fe}-\text{C}$, в результате чего происходит его полное окисление, сопровождающееся формированием ассоциации железистого ортопироксена, оливина, графита и рост алмаза на затравочных кристаллах (1500°C):



Экспериментально установлены характерные особенности образования графита, роста алмаза в углерод-продуцирующих процессах, происходящих в результате параллельной реализации реакций декарбонатизации, редокс-взаимодействия CO_2 -флюида и карбида железа. Данное редокс-взаимодействие можно рассматривать как основу для реконструкции механизма образования графита при $1100\text{--}1500^\circ\text{C}$. Установлено, что формирование графита из углерода карбида происходит при окислении когенита до FeO и осуществляется в результате сопутствующей данному процессу экстракции углерода из Fe_3C . Процесс окисления когенита CO_2 -флюидом сопровождается соответственным восстановлением CO_2 до C^0 , приводящим к кристаллизации метастабильного графита, источником которого является карбонат. Наиболее вероятная среда для образования графита по данному механизму – межзерновой CO_2 -флюид. Установлено, что при более высоких температурах в дополнение к вышеописанному механизму образования графита рост алмаза на затравочных кристаллах (1500°C) происходит в результате полного окисления расплава $\text{Fe}-\text{C}$ флюидом, сопровождающегося формированием FeO -компонента в силикатах, и соответственного восстановления CO_2 -флюида до C^0 . Наиболее вероятно, что средами кристаллизации графита и роста алмаза по этому механизму на различных этапах кристаллизации являются как межзерновой флюид, так и расплав $\text{Fe}-\text{C}$, а источниками углерода – карбид, карбонат. Преимущественное образование графита, а не алмаза в указанных средах при параметрах экспериментального исследования может быть связано с различной алмазообразующей способностью флюидов [14] и ингибирующим действием кислородсодержащих примесей в металл-углеродных средах [15].

Изученное взаимодействие карбида железа с оксидами и карбонатами может рассматриваться как упрощенная модель процессов, происходящих при субдукции окисленного корового материала в восстановленные мантийные породы, однако основные установленные закономерности, а также механизмы образования графита (\pm алмаза) применимы и для более сложных природных систем. Как известно, декарбонатизация – один из наиболее распространённых флюид-генерирующих процессов в условиях субдукции, P – T -параметры реализации которого изменяются в очень широких пределах. Установлено, что участие карбида Fe в данных процессах приводит к реализации комплекса углерод-продуцирующих процессов, включающих экстракцию углерода из когенита, и восстановление CO_2 -флюида до C^0 и приводящих к образованию графита (\pm росту алмаза) в ассоциации с железистыми силикатами. Полученные данные расширяют имеющиеся представления о возможных процессах глобального углеродного цикла с участием карбидов Fe, а также о процессах кристаллизации графита (\pm роста алмаза) в условиях субдукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16–35–60024), а также в рамках государственного задания (проект № 0330–2016–0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rohrbach A., Schmidt M.W.* // Nature. 2011. V. 472. P. 209–212.
2. *Marty B.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 2012. V. 313/314. P. 56–66.
3. *Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Borzdov Y.M., et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2013. V. 110. Iss. 51. P. 20408–20413.
4. *Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S.* // Contribs. Mineral. and Petrol. 2004. V. 146. № 5. P. 566–576.
5. *Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М. и др.* // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 1. С. 225–240.
6. *Luth R.W.* Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. L., 2014. P. 355–391.
7. *Рябчиков И.Д.* // ДАН. 2009. Т. 428. № 6. С. 797–800.
8. *Козарко Л.Н.* // Геохимия. 2006. № 1. С. 1–10.
9. *Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Поспелова Л.Н.* // Геология и геофизика. 1981. № 12. С. 25–28.
10. *Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* // Contribs. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. P. 34–47.
11. *Schrauder M., Navon O.* // Nature. 1993. V. 365. P. 42–44.
12. *Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M. et al.* // Lithos. 2017. V. 286–287. P. 151–161.
13. *Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., et al.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3169–3175.
14. *Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков и др.* // ДАН. 2000. Т. 375. № 3. С. 384–388.
15. *Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M., et al.* // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. Iss. 12. P. 5411–5419.