

УДК 549.01/549.057

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-4-491-499

Особенности проникновения Fe в матрицу из $\text{CaCO}_3 \pm$ оливин $\pm$ серпентин при давлении 4 ГПа и температуре 1400–1500°C (экспериментальные данные)

В. М. Сонин, Е. И. Жимулев, А. А. Чепуров, А. И. Туркин, А. И. Чепуров

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3,
e-mail: sonin@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г., принята к печати 16.01.2023 г.

Объект исследований. В представленном сообщении приводятся первые результаты по моделированию при высоких P - T параметрах взаимодействия CaCO_3 с металлическим Fe в присутствии оливина и серпентина в сравнении с системой CaCO_3 -Fe. Это связано с необходимостью изучения реакций декарбонизации при субдукции корового вещества в восстановленную мантию Земли в рамках проблематики глобального цикла углерода. **Методы.** Эксперимент проведен на аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) при давлении 4.0 ГПа и температуре 1400–1500°C с последующим изучением полученных образцов на сканирующем электронном микроскопе, оборудованном системой химического микроанализа. **Результаты.** Установлено, что CaCO_3 неустойчив в реализованных условиях. Продуктами реакций являются карбид железа и Са-вюстит или Са-магнезиевюстит в присутствии силикатных фаз. **Выводы.** Взаимодействие CaCO_3 с металлическим Fe при высоком давлении имеет место, даже если компоненты находятся в твердом состоянии. Высокие скорости реакции при взаимодействии обеспечиваются появлением жидкого металла вследствие относительно низкой температуры плавления эвтектики в системе Fe-C. Установлено влияние силы тяжести на проникновение Fe в карбонатную матрицу, которое заключается в преимущественной инфильтрации жидкого металла между зернами карбоната. Присутствие H_2O значительно снижает температуру плавления карбоната, что приводит к увеличению диффузии компонентов и скорости реакции декарбонизации, при этом влияние силы тяжести также имеет место вследствие разности удельного веса жидкого Fe в сравнении с другими компонентами в сильно флюидизированной среде.

Ключевые слова: карбонат кальция, оливин, серпентин, железо, эксперимент, высокое давление и температура, декарбонизация

Источник финансирования

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

Peculiarities of Fe penetration into the matrix of $\text{CaCO}_3 \pm$ olivine $\pm$ serpentine at a pressure of 4 GPa and temperature of 1400–1500°C (experimental data)

Valery M. Sonin, Egor I. Zhimulev, Alexey A. Chepurov, Aleksandr I. Turkin, Anatoly I. Chepurov

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Academician Koptug av., Novosibirsk 630090, Russia,
e-mail: sonin@igm.nsc.ru

Received 27.10.2022, accepted 16.01.2023

Research subject. We present the first results on modeling of the interaction of CaCO_3 with metallic Fe in the presence of olivine and serpentine at high P - T parameters in comparison with the CaCO_3 -Fe system. The relevance of the study is related to the need to study decarbonization reactions during subduction of crustal matter into the Earth's reduced mantle within the context of the global carbon cycle. **Methods.** The experiment was carried out using a BARS high-pressure apparatus at a pressure of 4.0 GPa and temperatures of 1400–1500°C with a subsequent study of the obtained samples on a scanning electron microscope equipped with a chemical microanalysis system. **Results.** CaCO_3 was found to be unstable un-

Для цитирования: Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Туркин А.И., Чепуров А.И. (2023) Особенности проникновения Fe в матрицу из $\text{CaCO}_3 \pm$ оливин $\pm$ серпентин при давлении 4 ГПа и температуре 1400–1500°C (экспериментальные данные). *Литосфера*, 23(4), 491–499. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-491-499>

For citation: Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Turkin A.I., Chepurov A.I. (2023) Peculiarities of Fe penetration into the matrix of $\text{CaCO}_3 \pm$ olivine $\pm$ serpentine at a pressure of 4 GPa and temperature of 1400–1500°C (experimental data). *Lithosphere (Russia)*, 23(4), 491–499. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-491-499>

© В.М. Сонин, Е.И. Жимулев, А.А. Чепуров, А.И. Туркин, А.И. Чепуров, 2023

der the implemented conditions. The reaction products were iron carbide and Ca-wüstite or Ca-magnesiowüstite in the presence of silicate phases. *Conclusions.* The interaction of CaCO_3 with metallic Fe at high pressure occurs even if the components are in the solid state. High reaction rates during interaction are provided by the appearance of liquid metal due to the relatively low melting temperature of the eutectic in Fe–C systems. The influence of gravity on the penetration of Fe into the carbonate matrix, which consists in the predominant infiltration of liquid metal between carbonate grains, was established. The presence of H_2O significantly reduces the melting point of carbonate, which leads to an increase in the diffusion of components and decarbonization reaction rate, while the effect of gravity also takes place due to the difference in the density of liquid Fe in comparison with other components in a highly fluidized environment.

Keywords: calcium carbonate, olivine, serpentine, iron, experiment, high pressure and temperature, decarbonization

Funding information

The research was supported by the assignment of the Russian Science Foundation (grant No. 21-17-00082)

ВВЕДЕНИЕ

В рамках проблематики глобального цикла углерода одним из основополагающих направлений является изучение реакций декарбонизации при субдукции корового вещества в восстановленную мантию Земли: $\text{MgCO}_3 + 2\text{Fe} = 3(\text{Fe}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\text{O} + \text{C}_{(\text{графит/алмаз})}$ (McCammon et al., 2020). Несмотря на важность тематики, этому направлению уделяется недостаточно внимания (Liu et al., 2019). Восстановление карбоната магния при взаимодействии с металлом в свободном состоянии (Fe, Ni) с образованием оксидной фазы и элементного углерода в виде алмаза экспериментально установлено при сверхвысоких давлениях (14 и 23 ГПа), соответствующих глубокой мантии (Rohrbach, Schmidt, 2011). Подобная реакция карбоната кальция и металлического железа с образованием графита возможна при более низком давлении – 4 ГПа (Чепуров и др., 2011).

В последующие годы данной проблеме было посвящено еще несколько публикаций. Систему $\text{CaCO}_3\text{--Fe}$ при высоких значениях температуры и давления изучали в работе (Мартиросян и др., 2015) при 6 ГПа и обнаружили восстановление карбоната до кальциевого вюстит и карбида Fe_3C . В статье (Martirosyan et al., 2016) при 16 ГПа диагностировали также карбид Fe_7C_3 . Эти же авторы продолжили исследование взаимодействия железа с MgCO_3 и смесью $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ при 6 ГПа (Martirosyan et al., 2015). В продуктах экспериментов диагностировали карбид Fe_3C и магнезиевюстит или Самагнезиевюстит в зависимости от состава системы. Существенно магнезиальный состав карбоната ($\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CO}_3\text{--Fe}$) использовали в работе (Palyanov et al., 2013) при давлении 6.5 и 7.5 ГПа в интервале температур 1000–1650°C. В продуктах экспериментов авторы указывают карбид Fe_3C , графит, магнезиевюстит, арагонит; при температуре выше 1300°C синтезировали алмаз. В статье (Martirosyan et al., 2019) изучали систему $\text{MgCO}_3\text{--Fe}$ в присутствии воды при 6, 8, 16 ГПа и 1100–1200°C.

Как указывают авторы, в продуктах экспериментов присутствовали магнезиевюстит, карбид Fe_7C_3 , графит.

В рамках краткой публикации (Жимулев и др., 2022) при взаимодействии металлического Fe с CaCO_3 (4 ГПа и 1400–1500°C) диагностировали Савюстит и карбид Fe_3C , при этом зафиксировано интересное явление, не указанное в предыдущих публикациях, – пятикратное различие скорости проникновения Fe в верхней и нижней частях образца карбоната. Рассмотрен химизм процесса, но остался не освещенным механизм проникновения Fe в CaCO_3 -матрицу. Было высказано предположение о влиянии силы тяжести на этот процесс.

Таким образом, в экспериментальных исследованиях процесса декарбонизации при взаимодействии с металлическим Fe в качестве исходных веществ использовали как CaCO_3 , так и MgCO_3 . Углерод попадает в зоны субдукции в виде органического или карбонатного вещества, причем последнего много больше (порядка 83%) и в исходном виде он представлен CaCO_3 (Clift, 2017). По современным представлениям, карбонатное вещество находится в виде осадочных отложений или жил в гидротермально измененных породах океанической коры.

В процессе субдукции повышение температуры вызывает дегидратацию водосодержащих минералов в океанической коре (Poli, Schmidt, 1995). Важным компонентом субдуцирующей океанической литосферы является серпентизированный перидотит (Добрецов, 2010). Считается, что именно серпентин служит основным источником воды, поскольку содержит около 13 мас. % воды в виде ОН-группы. Процессу серпентинизации в научной литературе уделяется большое внимание (Whittaker, Zussman, 1956; Wicks, Zussman, 1975; Артемов, Кузнецова, 1976; Варлаков, 1986). По экспериментальным данным, серпентинизация пород перидотитовой ассоциации литосферной мантии может происходить уже при 400–500°C в результате гидротермального преобразования (Huang et al., 2020). Серпентин становится неустойчивым выше 700°C (при

высоком давлении) и разлагается на оливин и ортопироксен с выделением воды (Ulmer, Trommsdorff, 1995; Wunder, Schreyer, 1997). Выделяющаяся вода концентрируется в интерстициях между новообразованными минералами и во флюидных включениях в них (Чепуров и др., 2010). Предполагается высокая сохранность флюидной фазы, законсервированной в виде включений в минералах, при погружении оливинсодержащих пород в мантию (Чепуров и др., 2012). Таким образом, в процессе субдукции H_2O во включениях в минералах могла достигать глубин восстановленной мантии, где имелись условия стабильности металлического железа (Stagno, Frost, 2010; Stagno et al., 2015).

Исходя из изложенного, экспериментальное моделирование процесса декарбонизации целесообразно проводить с CaCO_3 (как исходного карбонатного вещества) в окружении ультрабазитовой ассоциации минералов в среде, содержащей воду. В представленном сообщении приводятся первые результаты по моделированию взаимодействия CaCO_3 с металлическим Fe в присутствии оливина и серпентина в сравнении с системой CaCO_3 –Fe при одинаковом давлении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 4-10 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 (Zhimulev et al., 2018; Chepurov et al., 2021). Нагревательная система ЯВД состояла из тонкостенного трубчатого графитового нагревателя с графитовыми крышками и молибденовыми тоководами.

В центральную зону внутри нагревателя помещали капсулу из Fe марки ARMC0 с толщиной стенок 1 мм, заполненную порошком химического чистого реактива CaCO_3 (эксперимент 4-8). В эксперименте 4-10 Fe-капсулу заполняли карбонатом кальция вместе с несколькими зернами природного оливина размером около 1 мм и тонкоизмельченным природным серпентином. Применяли оливин из нодулей шпинелевых лерцолитов из базальтоидов Монголии (Шаварын-Царан). Химический состав оливина, мас. %: SiO_2 – 40.47; TiO_2 – 0.01; Cr_2O_3 – 0.04; FeO – 9.00; MnO – 0.14; MgO – 49.62; CaO – 0.04; NiO – 0.41; сумма – 99.73. В исследовании использовали природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна. Химический состав сер-

Таблица 1. Условия экспериментов в Fe-капсулах

Table 1. Experimental conditions in Fe-capsules

Опыт	P, ГПа	T, °C	t, ч	Состав образцов, %
4-8	4	1500	1	CaCO_3 – 100
4-10	4	1400	5	CaCO_3 – 50 Оливин – 45 Серпентин – 5

пентина, мас. %: SiO_2 – 41.53; TiO_2 – 0.02; Al_2O_3 – 0.95; Fe_2O_3 – 2.74; MnO – 0.14; MgO – 42.15; CaO – 0.05; Na_2O – 0.30; K_2O – 0.02; P_2O_5 – 0.00; п.п.п. – 12.42; сумма – 100.32 (состав определен методом РФА). Навеска образца в эксперименте 4-10 составляла: 50 мас. % CaCO_3 , 45 мас. % оливина и 5 мас. % серпентина (табл. 1). Сверху капсулу закрывали Fe-крышкой. Использование капсул из Fe задает 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.

Собранную таким образом Fe-капсулу с образцом помещали, в свою очередь, в капсулу из пресованного порошка MgO в виде полого цилиндра для изоляции от нагревательного элемента. Охлаждение образцов осуществляли закалкой – отключением электротока на нагревателе. После охлаждения образцов снимали давление в аппарате высокого давления.

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+ Xmax 80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) по стандартной процедуре в ЦКП ИГМ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии образца CaCO_3 в капсуле из металлического Fe после эксперимента 4-8, проведенного при 4 ГПа, 1500°C . Карбонат кальция присутствует в виде изометричных зерен с неровными контурами. Данная текстура образца – следствие пресовки порошка CaCO_3 при сборке ЯВД. Плавление образца CaCO_3 не зафиксировано, т. е. он в течение эксперимента находился в твердом состоянии.

Температура плавления CaCO_3 , определенная методом ДТА в аппарате высокого давления “поршень–цилиндр”, составляет 1610°C при 3 ГПа (Irving, Wyllie, 1975). Плавление фиксируется также по появлению дендритоподобных выделений, образующихся при закалке карбонатных образцов.

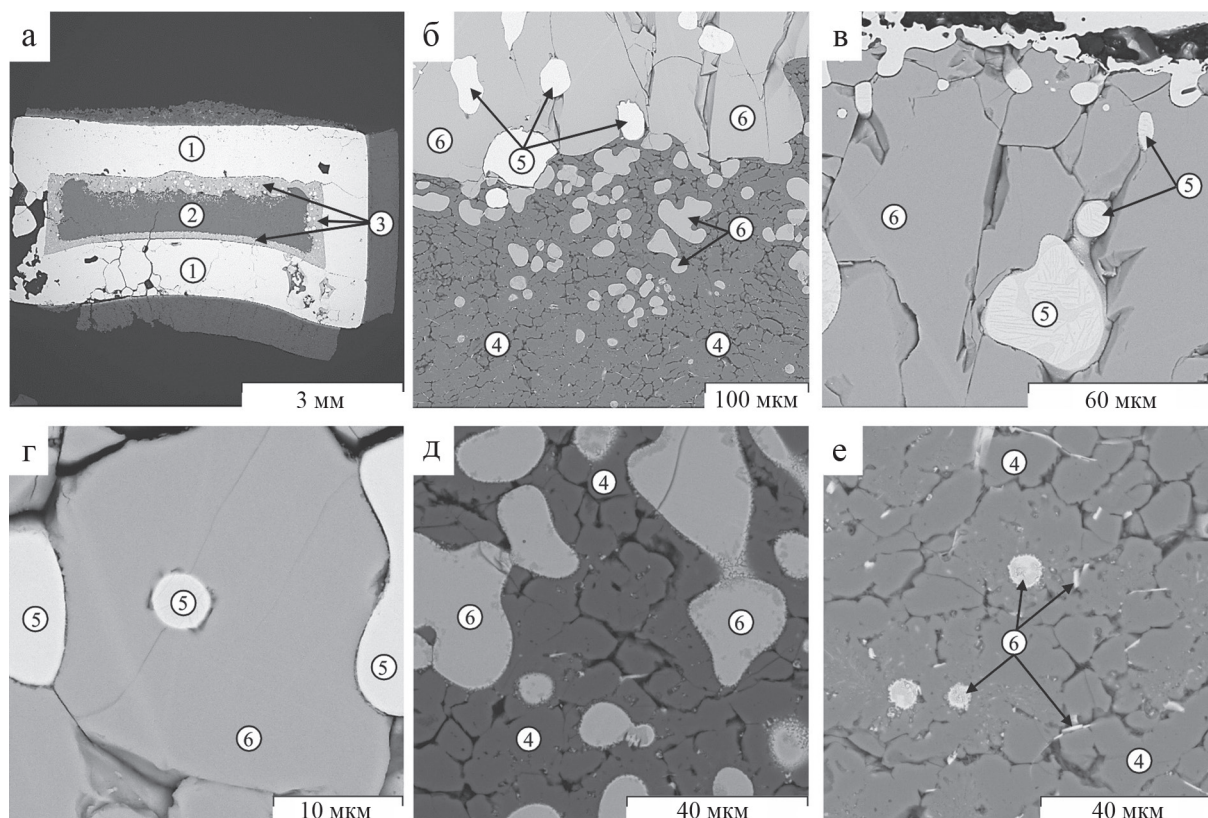


Рис. 1. Образец из эксперимента 4-8 (4 ГПа, 1500°C, 1 ч).

а – общий вид, б–е – фрагменты зоны взаимодействия в верхней части образца. 1 – Fe-капсула; 2 – образец; 3 – зоны взаимодействия; 4 – непрореагировавший CaCO_3 ; 5 – сплав Fe–C; 6 – Fe, Ca-оксид (Ca-вюстит).

Fig. 1. Sample from experiment 4-8 (4 GPa, 1500°C, 1 hour).

а – general view, б–е – fragments of the interaction zone in the upper part of the sample. 1 – Fe-capsule; 2 – sample; 3 – interaction zones; 4 – unreacted CaCO_3 ; 5 – Fe–C alloy; 6 – Fe, Ca-oxide (Ca-wüstite).

Скрупулезное исследование фазовых превращений CaCO_3 проведено в (Suito et al., 2001). Фазовые переходы в CaCO_3 исследовали тремя разными способами: 1) *in situ* рентгеновской дифракцией с использованием СИ до 6 ГПа и 1750°C в кубическом многопуансонном аппарате; 2) методом комбинационного рассеяния до 10 ГПа при комнатной температуре с применением алмазных наковален; 3) рентгеновской дифракцией образцов после опытов при температуре до 2000°C и давлении до 9 ГПа на октаэдрическом многопуансонном аппарате. Установлено, что кривая плавления CaCO_3 возрастает с давлением по следующему отношению: $T_m(^{\circ}\text{C}) = 1338 + 82P - 2.9P^2$ (P – ГПа), т. е. при 4 ГПа составляет порядка 1620°C. В более позднем исследовании (Li et al., 2017) плавление CaCO_3 зафиксировано методом измерения электросопротивления при 1690°C (4.4 ГПа). В статье (Zhao et al., 2019) суммированы экспериментальные данные по плавлению CaCO_3 при высоких температурах и давлениях. Линия ликвидуса уточнена в соответствии с отношением $T_m(\text{K}) = 1578.9 + 139.65 \times P -$

$11.646 \times P^2$, т. е. при 4 ГПа температура плавления определяется в 1678°C. Авторы указанного исследования свидетельствуют, что закалочная текстура образцов характеризуется как волокнистая, состоящая из удлиненных, перообразных (feather-like) выделений.

Текстура непрореагировавшей части образца CaCO_3 на микрофотографиях, представленных на рис. 1, не может характеризоваться как дендрито-подобная или волокнистая. Эксперимент 4-8 проведен при температуре более низкой, чем температуры плавления CaCO_3 и чистого Fe, тем не менее происходило интенсивное взаимодействие между ними с появлением выделений новообразованных фаз округлой формы, свидетельствующей о нахождении в расплавленном состоянии.

Результатом реакции стали новообразованные фазы: Ca-вюстит (по химическому составу – CaFe_4O_5), вюстит (FeO), карбид железа (Fe_3C), металлическое железо (твердый раствор углерода в железе) (Жимулев и др., 2022). Механизм взаимодействия CaCO_3 с Fe можно охарактеризовать как

инфильтрационно-диффузионный. Процесс взаимодействия начинается непосредственно на контакте железа с карбонатом кальция. В результате образуются CaO и FeO и высвобождается твердый углерод в виде графита (Чепуров и др., 2011). При растворении углерода в Fe появляется металлический расплав. Данный эффект связан со значительным снижением температуры эвтектики в системе Fe–C (температура реакции $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C} = \text{жидкость}$ при 4 ГПа – около 1230°C) в сравнении с температурой плавления чистого Fe (Кочержинский и др., 1992; Gromilov et al., 2019). Доказательством служат округлые контуры выделений закаленного сплава Fe–C (см. рис. 1б–г).

Инфильтрация металлического расплава происходила по интерстициям между зернами Са-вюстита и трещинам в них (см. рис. 1в). Самые маленькие выделения металла имеют абсолютно круглую форму и связаны с трещинами в Са-вюстите (см. рис. 1г). Выделения Са-вюстита на фронте взаимодействия также имеют округлые очертания (см.

рис. 1б). Но это связано главным образом с диффузионным механизмом взаимодействия. На микрофотографии (см. рис. 1д) отчетливо прослеживаются дисперсионные контуры вокруг выделений Са-вюстита во все стороны. Маленькие выделения Са-вюстита имеют четко выраженную круглую форму и дисперсионную текстуру, хотя первичные выделения (первые порции металлического расплава) не круглые, а удлинённые, форма которых определялась межфазными границами между зернами карбоната кальция (см. рис. 1е).

В нижней части образца инфильтрация металлического расплава в межзерновом пространстве не прослеживается; взаимодействие происходило только по диффузионному механизму, поэтому зона реакции в 5 раз меньше, чем в верхней части образца.

Ситуация с фазовыми взаимоотношениями в образце 4-10 кардинально отличается от таковой образца 4-8 (рис. 2). Карбонат кальция в образце 4-10 после эксперимента не обнаружен, т. е. он прореа-

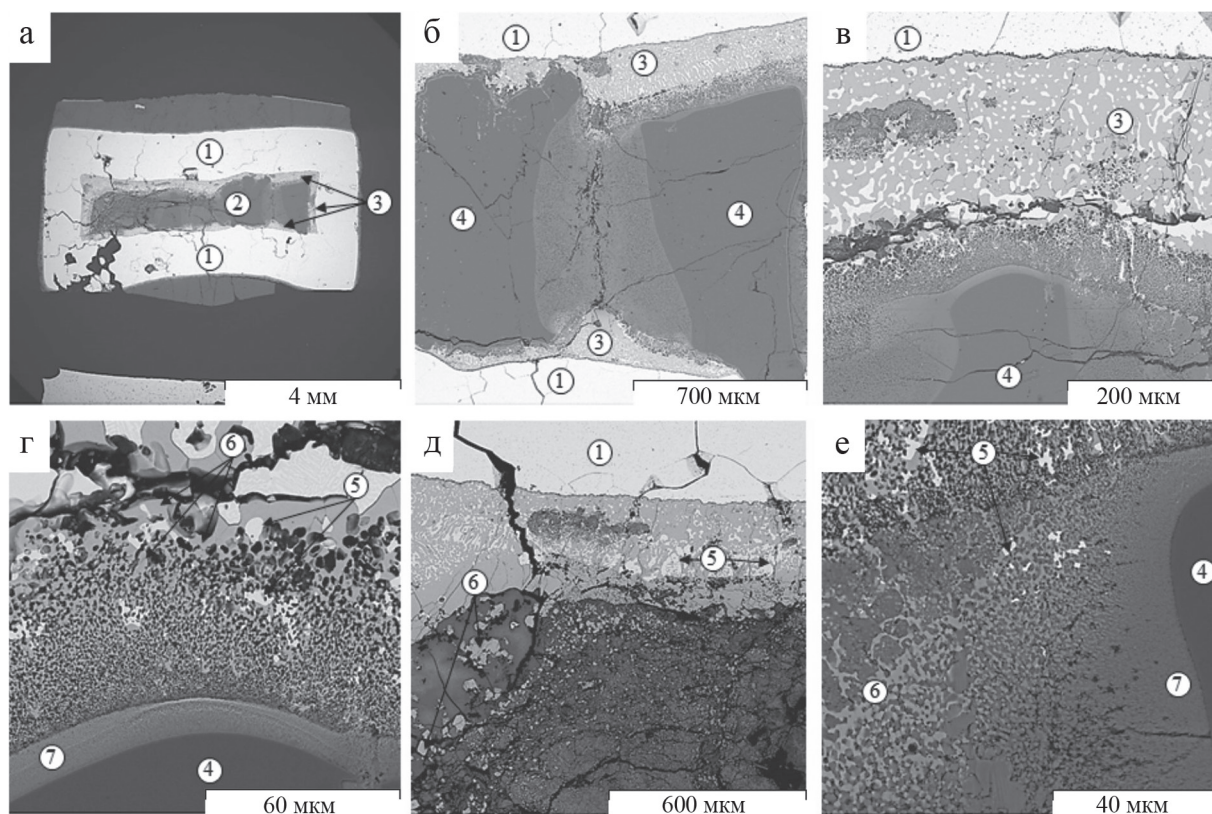


Рис. 2. Образец из эксперимента 4-10 (4 ГПа, 1400°C , 5 ч).

а – общий вид, б–е – фрагменты зоны взаимодействия. 1 – Fe-капсула; 2 – образец; 3 – зоны взаимодействия; 4 – исходный оливин; 5 – сплав Fe–C; 6 – Fe, Mg, Са-оксид (Са-магнезиовюстит); 7 – монтichelлит.

Fig. 2. Sample from experiment 4-10 (4 GPa, 1400°C , 5 hours).

а – general view, б–е – fragments of the interaction zone. 1 – Fe-capsule; 2 – sample; 3 – zones of interaction; 4 – original olivine; 5 – Fe–C alloy; 6 – Fe, Mg, Ca-oxide (Ca-magnesiowüstite); 7 – monticellite.

Таблица 2. Химические составы магнезиовюститита и монтichelлитита из эксперимента 4-10, мас. %**Table 2.** The chemical compositions of magnesio-wüstite and montichellite from experiment 4-10, wt %

Фаза	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	NiO	P ₂ O ₅	Всего
Кальциевый магнезиовюстит	0.73	77.63	20.70	1.87	—	—	100.93
	3.51	73.47	15.55	1.99	—	—	94.52
	1.26	81.80	15.42	1.94	—	—	100.42
	3.51	74.14	16.14	2.06	—	—	95.85
	2.72	75.52	16.05	2.20	—	—	96.45
	1.37	81.55	11.97	4.20	—	0.3	99.39
Монтichelлит	32.45	3.87	11.96	48.40	—	—	96.68
	25.14	14.07	27.84	34.81	—	—	101.86
	24.77	18.42	26.53	34.27	—	—	103.99
	26.64	6.25	32.50	37.18	0.39	—	102.96
	32.15	4.26	17.61	45.74	—	—	99.76
	35.38	2.70	11.67	50.29	—	—	100.04

Примечание. Прочерк – нет данных.

Note. Dash – no data.

гировал полностью, несмотря на более низкую температуру в эксперименте по сравнению с соответствующим показателем в опыте 4-8. Размеры зон взаимодействия в верхней и нижней частях образца сопоставимы (см. рис. 2б). Между зёрнами оливина наблюдается участок с повышенной пористостью, что свидетельствует о присутствии большого количества флюида (см. рис. 2б). Непосредственно около контакта с Fe-капсулой как в верхней части образца, так и в нижней образовалась зона, состоящая из металлической и оксидной фаз (см. рис. 2б, в). Металлическая фаза представлена твердым раствором углерода в железе (Fe – 96.85–97.59 мас. %, γ -фаза) и карбидом Fe₃C (Fe – 92.46–93.73 мас. %). Диагностика проведена по дефициту углерода в анализах. Однако в отличие от эксперимента 4-8 оксидная фаза является магнезиовюститом с небольшой примесью кальция – кальциевым магнезиовюститом (см. табл. 1). Чем ближе к зёрнам оливина, тем выше содержание магния в магнезиовюстите и тем меньше размеры выделений фаз (см. рис. 2г). По контурам исходных зёрен оливина образовалась кайма монтichelлитита (табл. 2), которая сменяется очень тонкозернистым агрегатом магнезиовюститита и монтichelлитита (см. рис. 2г–е). Явно выраженной инфильтрации металла в образец (как в эксперименте 4-8) не прослеживается, хотя частички Fe находятся глубоко от верхнего края образца (см. рис. 2е). Вероятно, это связано с тем, что проникновение Fe в образец из эксперимента 4-8 происходило по межфазным границам в твердой среде, а в образце из эксперимента 4-10 – в сильно флюидизированной среде.

В работе (Wyllie, Boettcher, 1969) методами закалки и ДТА на аппарате высокого давления типа “поршень–цилиндр” определили в P - T координатах моновариантные равновесия: $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$

$= \text{жидкость} + \text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{пар} = \text{жидкость}$. Для первой реакции температура составила 666°C при 4.07 ГПа, а для второй – 524°C при 4.08 ГПа. Здесь наиболее важным моментом выступает эффект снижения температуры появления расплава в присутствии воды. Этот эффект подтвержден в (Koster, Groos, 1982). Он также имеет место в более сложной системе $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, по составу отвечающей ассоциации магнезиальный кальцит + оливин + клинопироксен (Weidendorfer et al., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, взаимодействие карбоната кальция с металлическим железом при высоком давлении имеет место, даже если компоненты находятся в твердом состоянии. Это обусловлено появлением жидкого металла при взаимодействии вследствие растворения углерода (продукта реакции) в железе и низкой температуры плавления эвтектики в системе Fe–C. Влияние силы тяжести заключается в преимущественном проникновении (инфильтрации) жидкого металла между зёрнами карбоната кальция. Если совместно с CaCO_3 присутствуют оливин и серпентин, то температура плавления CaCO_3 снижается вследствие разложения серпентина с выделением воды, что приводит к увеличению диффузии компонентов и скорости реакции декарбонатизации, при этом продуктами реакции выступают Ca-магнезиовюстит и монтichelлит. Влияние силы тяжести также может иметь место вследствие разности удельного веса жидкого металла в сравнении с другими компонентами в сильно флюидизированной среде. Надеемся, что полученные данные будут востребованы при интерпретации процессов в зонах субдукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артемьев В.Р., Кузнецова В.Н. (1976) Классификация серпентинов. *Вопросы методики поисков, разведки и промышленной оценки месторождений хризотил-асбеста*. Свердловск: Уральск. территор. геол. упр., 38-54.
- Варлаков А.С. (1986) Петрология процессов серпентинизации гипербазитов складчатых областей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 224 с.
- Добрецов Н.Л. (2010) Петрологические, геохимические и геодинамические особенности субдукционного магматизма. *Петрология*, **18**(1), 84-106.
- Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. (2022) Детализация взаимодействия CaCO_3 с Fe при 4 ГПа и 1400–1500°C. *Докл. АН*, **506**(1), 38-42. <https://doi.org/10.31857/S2686739722600576>
- Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Туркевич В.З., Иващенко С.А., Чипенко Г.В., Черепенина Е.С., Крючкова А.Р. (1992) Фазовые равновесия в системе железо-углерод при высоких давлениях. *Сверхтвердые материалы*, (6), 3-9.
- Мартirosyan Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э. (2015) 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*, **56**(9), 1681-1692. <https://doi.org/10.15372/GiG20150908>
- Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А. (2011) Об образовании элементного углерода при разложении CaCO_3 в восстановительных условиях при высоких P - T параметрах. *Докл. АН*, **441**(6), 806-809.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Сурков Н.В., Ковязин С.В. (2010) Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита. *Докл. АН*, **434**(3), 391-394.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. (2012) Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких P - T параметрах в процессе разложения антигорита. *Геология и геофизика*, **53**(3), 305-320.
- Chepurov A., Zhimulev E., Chepurov A., Sonin V. (2021) Where did the largest diamonds grow? The experiments on percolation of Fe-Ni melt through olivine matrix in the presence of hydrocarbons. *Lithos*, **404-405**, 106437-10. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106437>
- Clift P.D. (2017) A revised budget for Cenozoic sedimentary carbon subduction. *AGU Rev. Geophys.*, **55**, 97-125. <https://doi.org/10.1002/2016RG000531>
- Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., Zhimulev E., Sukhikh A., Chepurov A., Shcheglov D. (2019) Formation of two crystal modifications of $\text{Fe}_7\text{C}_{3-x}$ at 5.5 GPa. *J. Appl. Cryst.*, **52**, 1378-1384. <https://doi.org/10.1107/S1600576719013347>
- Huang R., Sun W., Ding X., Zhao Y., Song M. (2020) Effect of pressure on the kinetics of peridotite serpentinization. *Phys. Chem. Miner.*, **47**, 33. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01101-x>
- Irving A.J., Wyllie P.J. (1975) Subsolvus and melting relations for calcite, magnesite and join CaCO_3 - MgCO_3 to 36 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**(1), 35-53.
- Koster van Groos A.F. (1982) High pressure differential analysis in the system $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.*, **67**, 234-237.
- Li Z., Li J., Lange R., Liu J., Militzer B. (2017) Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with implication for the deep carbon cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **457**, 395-402. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.027>
- Liu Y., Chen C., He D., Chen W. (2019) Deep carbon cycle in subduction zones. *Sci. China. Earth Sci.*, **62**, 1764-1782. <https://doi.org/10.1007/s11430-018-9426-1>
- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. (2015) The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle. *J. Miner. Petrol. Sci.*, **110**, 49-59. <https://doi.org/10.2465/jmps.141003a>
- Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D. (2016) The CaCO_3 -Fe interaction: Kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **259**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2016.08.008>
- Martirosyan N.S., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D., Podborodnikov I.V., Yoshino T. (2019) Effect of water on magnesite-iron interaction, with implications for the fate of carbonates in the deep mantle. *Lithos*, **326-327**, 435-445. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.01.004>
- McCammon C., Bureau H., Cleaves H.J. II, Cottrell E., Dorfman S.M., Kellogg L.H., Li J., Mikhail S., Mousallam Y., Sanloup C., Thomson A.R., Vitale Brovarone A. (2020) Deep Earth carbon reactions through time and space. *Amer. Miner.*, **105**, 22-27. <https://doi.org/10.2138/am-2020-6888CCBY>
- Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzdov Yu.N., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. (2013) Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation. *PNAS*, **110**(51), 20408-13. <https://doi.org/10.1073/pnas.1313340110>
- Poli S., Schmidt M.W. (1995) H_2O transport and release in subduction zones – experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *J. Geophys. Res.*, **100**, 22299-314.
- Rohrbach A., Schmidt M.W. (2011) Redox freezing and melting in Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, **472**, 209-214. <https://doi.org/10.1038/nature09899>
- Stagno V., Frost D.J. (2010) Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamonds in peridotite assemblages. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **300**, 72-84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.038>
- Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y. (2015) The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks. *Contrib. Miner. Petrol.*, **169**:16. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1111-1>
- Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakura N., Kobayashi M., Onodera A., Shimomura O., Kikegawa T. (2001) Phase relations of CaCO_3 at high pressure and temperature. *Amer. Miner.*, **86**(9), 997-1002.
- Ulmer P., Trommsdorff V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism.

- Science*, **268**, 858-861.
- Weidendorfer D., Manning C.E., Schmidt M.W. (2020) Carbonate melts in the hydrous upper mantle. *Contrib. Miner. Petrol.*, **175**, 72-17. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01708-x>
- Whittaker E.J.W., Zussman J. (1956) The characterization of serpentine minerals X-ray diffraction. *Miner. Mag.*, **31**, 107-126.
- Wicks F.J., Zussman J. (1975) Microbeam X-ray diffraction patterns of the serpentine minerals. *Canad. Miner.*, **13**, 244-258.
- Wunder B., Schreyer W. (1997) Antigorite: high-pressure stability in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH). *Lithos*, **41**, 213-227.
- Wyllie P.J., Boettcher A.L. (1969) Liquidus phase relationships in the system $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ to 40 kilobars pressures with petrological applications. *Amer. J. Sci.*, **267-A**, 489-508.
- Zhao S., Schettino E., Merlini M., Poli S. (2019) The stability and melting of aragonite: An experimental and thermodynamic model for carbonated eclogites in the mantle. *Lithos*, **324-325**, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.11.005>
- Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov A.A. (2018) Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0–5.5 GPa and 1600°C. *High Pressure Res.*, **38**, 153-164. <https://doi.org/10.1080/08957959.2018.1458847>
- ## REFERENCES
- Artemov V.R., Kuznetsova V.N. (1976) Serpentine classification. *Questions of methods of prospecting, exploration and industrial evaluation of chrysotile-asbestos deposits*. Sverdlovsk, Ural. terr. geol. upr. Publ., 38-54. (In Russ.)
- Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Tomilenko A.A. (2011) On the formation of element carbon during decomposition of CaCO_3 at High P - T parameters under reducing conditions. *Dokl. Earth Sci.*, **441**(2), 1738-1741 (translated from *Dokl. Akad. Nauk*, **441**(6), 806-809). <https://doi.org/10.1134/S1028334X11120233>
- Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Surkov N.V., Kovyazin S.V. (2010) Problem of water in the upper mantle: Antigorite breakdown. *Dokl. Earth Sci.*, **434**(1), 1275-1278 (translated from *Dokl. Akad. Nauk*, **434**(3), 391-394). <https://doi.org/10.1134/S1028334X10090291>
- Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Kovyazin S.V., Timina T.Yu., Surkov N.V. (2012) The conservation of an aqueous fluid in inclusions in minerals and their interstices at high pressures and temperatures during the decomposition of antigorite. *Russ. Geol. Geophys.*, **53**, 234-246 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **53**(3), 305-320).
- Chepurov A., Zhimulev E., Chepurov A., Sonin V. (2021) Where did the largest diamonds grow? The experiments on percolation of Fe-Ni melt through olivine matrix in the presence of hydrocarbons. *Lithos*, **404-405**, 106437-10. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106437>
- Clift P.D. (2017) A revised budget for Cenozoic sedimentary carbon subduction. *AGU Rev. Geophys.*, **55**, 97-125. <https://doi.org/10.1002/2016RG000531>
- Dobretsov N.L. (2010) Distinctive petrological, geochemical, and geodynamic features of subduction-related magmatism. *Petrologiya*, **18**(1), 84-106. (In Russ.)
- Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., Zhimulev E., Sukhikh A., Chepurov A., Shcheglov D. (2019) Formation of two crystal modifications of $\text{Fe}_7\text{C}_{3-x}$ at 5.5 GPa. *J. Appl. Cryst.*, **52**, 1378-1384. <https://doi.org/10.1107/S1600576719013347>
- Huang R., Sun W., Ding X., Zhao Y., Song M. (2020) Effect of pressure on the kinetics of peridotite serpentinization. *Phys. Chem. Miner.*, **47**, 33. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01101-x>
- Irving A.J., Wyllie P.J. (1975) Subsolidus and melting relations for calcite, magnesite and join $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ to 36 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**(1), 35-53.
- Kocherzhinsky Yu.A., Kulik O.G., Turkevich V.Z., Ivakhnenko S.A., Chipenko G.V., Cherepenina E.S., Krychkova A.P. (1992) Phase equilibria in the iron-carbon system at high pressures. *Sverkhhtverdye materialy*, **6**, 3-9. (In Russ.)
- Koster van Groos A.F. (1982) High pressure differential analysis in the system $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.*, **67**, 234-237.
- Li Z., Li J., Lange R., Liu J., Militzer B. (2017) Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with implication for the deep carbon cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **457**, 395-402. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.027>
- Liu Y., Chen C., He D., Chen W. (2019) Deep carbon cycle in subduction zones. *Sci. China. Earth Sci.*, **62**, 1764-1782. <https://doi.org/10.1007/s11430-018-9426-1>
- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. (2015) Reactions of iron with calcium carbonate at 6 GPa and 1273–1873 K: Implications for carbonate reduction in the deep mantle. *Russ. Geol. Geophys.*, **56**, 1322-1331 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **56**(9), 1681-1692).
- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. (2015) The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle. *J. Miner. Petrol. Sci.*, **110**, 49-59. <https://doi.org/10.2465/jmps.141003a>
- Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D. (2016) The $\text{CaCO}_3\text{-Fe}$ interaction: Kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **259**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2016.08.008>
- Martirosyan N.S., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D., Podborodnikov I.V., Yoshino T. (2019) Effect of water on magnesite-iron interaction, with implications for the fate of carbonates in the deep mantle. *Lithos*, **326-327**, 435-445. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.01.004>
- McCammon C., Bureau H., Cleaves H.J. II, Cottrell E., Dorfman S.M., Kellogg L.H., Li J., Mikhail S., Mousallam Y., Sanloup C., Thomson A.R., Vitale Brovarone A. (2020) Deep Earth carbon reactions through time and space. *Amer. Miner.*, **105**, 22-27. <https://doi.org/10.2138/am-2020-6888CCBY>
- Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzov Yu.N., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. (2013) Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation. *PNAS*, **110**(51), 20408-13. <https://doi.org/10.1073/pnas.1313340110>

- Poli S., Schmidt M.W. (1995) H_2O transport and release in subduction zones – experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *J. Geophys. Res.*, **100**, 22299-314.
- Rohrbach A., Schmidt M.W. (2011) Redox freezing and melting in Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, **472**, 209-214. <https://doi.org/10.1038/nature09899>
- Stagno V., Frost D.J. (2010) Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamonds in peridotite assemblages. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **300**, 72-84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.038>
- Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y. (2015) The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks. *Contrib. Miner. Petrol.*, **169**:16. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1111-1>
- Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakura N., Kobayashi M., Onodera A., Shimomura O., Kikegawa T. (2001) Phase relations of CaCO_3 at high pressure and temperature. *Amer. Miner.*, **86**(9), 997-1002.
- Ulmer P., Trommsdorff V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858-861.
- Varlakov A.S. (1986) Petrology of serpentization processes in giperbasic folded areas. Sverdlovsk, UNTs AN SSSR Publ., 224 p. (In Russ.)
- Weidendorfer D., Manning C.E., Schmidt M.W. (2020) Carbonate melts in the hydrous upper mantle. *Contrib. Miner. Petrol.*, **175**, 72-17. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01708-x>
- Whittaker E.J.W., Zussman J. (1956) The characterization of serpentine minerals X-ray diffraction. *Miner. Mag.*, **31**, 107-126.
- Wicks F.J., Zussman J. (1975) Microbeam X-ray diffraction patterns of the serpentine minerals. *Canad. Miner.*, **13**, 244-258.
- Wunder B., Schreyer W. (1997) Antigorite: high-pressure stability in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH). *Lithos*, **41**, 213-227.
- Wyllie P.J., Boettcher A.L. (1969) Liquidus phase relationships in the system $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ to 40 kilobars pressures with petrological applications. *Amer. J. Sci.*, **267-A**, 489-508.
- Zhao S., Schettino E., Merlini M., Poli S. (2019) The stability and melting of aragonite: An experimental and thermodynamic model for carbonated eclogites in the mantle. *Lithos*, **324-325**, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.11.005>
- Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov A.A. (2018) Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0–5.5 GPa and 1600°C. *High Pressure Res.*, **38**, 153-164. <https://doi.org/10.1080/08957959.2018.1458847>
- Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Chepurov A.I., Pokhilenko N.P. (2022) Details of interaction between CaCO_3 and Fe at 4 GPa and 1400–1500°C. *Doklady Earth Sci.*, **506**(1), 630-634 (translated from *Dokl. Akad. Nauk*, **506**(1), 38-42). <https://doi.org/10.1134/S1028334X22600268>