

На правах рукописи



МАРТИРОСЯН Наира Седраковна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ
ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ МАНТИИ
ЗЕМЛИ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск, 2017 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный руководитель:

Литасов Константин Дмитриевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретических и экспериментальных исследований высокобарического минералообразования (№452) ИГМ СО РАН

Официальные оппоненты:

Бобров Андрей Викторович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва)

Дорогокупец Петр Иванович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией петрологии, геохимии и рудогенеза Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Защита состоится 19 декабря 2017 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д003.067.02, созданного на базе ИГМ СО РАН, в конференц-зале. Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга 3; факс: (383) 333-21-30; e-mail: gaskova@igm.nsc.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИГМ СО РАН. Адрес сайта: <http://www.igm.nsc.ru>, раздел «Образование».

Автореферат разослан 10 ноября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Совокупность природных и экспериментальных данных указывает на активное участие карбонатов в мантийных процессах, связанных с зарождением и миграцией расплавов, метасоматозом и образованием алмаза (Dasgupta, Hirschmann, 2010; Litasov et al., 2013; Luth 2014; Palyanov et al., 1999; Похиленко и др., 2015; Соболев, 1974; Соболев и др., 1997). Поэтому важное значение имеет исследование стабильности карбонатов при высоких давлениях и температурах.

Для большей части мантии характерны восстановительные условия с фугитивностью кислорода, понижающейся с глубиной до буфера железо–вюстит (IW) (Frost, McCammon, 2008). Согласно экспериментальным данным, с глубины 250–300 км мантийные перидотиты могут содержать металлическое железо, образующееся вследствие диспропорционирования Fe^{2+} в силикатах (гранаты и пироксены в верхней мантии и бриджманит в нижней мантии) (Frost et al., 2004a; Rohrbach et al., 2007).

Область значений фугитивности кислорода, при которой в силикатных системах стабильны карбонаты располагается на 2–4 логарифмические единицы выше буфера IW в зависимости от давления (Luth 1993; Stagno, Frost, 2011, 2013). Поэтому при мантийных P – T параметрах на глубинах свыше 250 км в присутствии Fe^0 карбонаты должны восстанавливаться с образованием алмаза или карбида (Palyanov et al., 2013; Stagno et al., 2011, 2013).

Цель работы

Установить особенности реакционных взаимодействий металлического железа с карбонатами кальция и магния при мантийных P – T параметрах на основании экспериментов при высоких давлениях и температурах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) Изучить реакционное взаимодействие в системах MgCO_3 – Fe^0 и CaCO_3 – Fe^0 при 6 и 16 ГПа и температуре 923–1873 К.

2) Исследовать систему гидромагнетит– Fe^0 при давлениях 6 и 16 ГПа в диапазоне температур 923–1473 К.

3) На основании экспериментальных данных, полученных в алмазной ячейке при 70–150 ГПа на примере системы MgCO_3 – Fe^0 , определить относительную стабильность алмаза и карбонатов при P – T параметрах нижней мантии и границы ядро–мантия.

4) На основании результатов закалочных экспериментов при 6 ГПа и 923–1673 К рассчитать кинетические параметры реакций в системах CaCO_3 – Fe^0 , MgCO_3 – Fe^0 и гидромагнетит– Fe^0 , определить процессы, лимитирующие скорость протекания этих реакций.

Научная новизна

Первое экспериментальное исследование реакций MgCO_3 – Fe^0 и CaCO_3 – Fe^0 проведено в широком диапазоне давлений и температур 6–150 ГПа и 800–

2600 К, что позволяет моделировать окислительно-восстановительное взаимодействие карбонат– Fe^0 до глубин границы ядро–мантия. Опыты в системе гидромагнетит– Fe^0 также не имеют аналогов. Впервые рассчитаны кинетические параметры реакций карбонат– Fe^0 .

Теоретическая и практическая значимость работы

1) Полученные экспериментальные данные в системах карбонат– Fe^0 могут быть использованы для построения моделей окислительно-восстановительного взаимодействия, происходящего в погружающейся плите на контакте с восстановленной мантией, а также на границе ядро – мантия.

2) Результаты исследований позволяют говорить, о том, что карбонаты кальция и магния не стабильны в присутствии металлического железа во всем диапазоне мантийных давлений вплоть до давлений характерных для границы ядро – мантия.

3) Эксперименты в системе гидромагнетит– Fe^0 имеют важное значение для понимания влияния водного флюида на окислительно-восстановительные реакции и на стабильность карбонатных фаз в системах карбонат-железо.

Методология, методы исследования и личный вклад автора

Работа основана на результатах экспериментов, выполненных автором на многопуансонных аппаратах высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями. Серии закалочных экспериментов при 6 и 16 ГПа были проведены в лабораториях университета Тохоку (Сэндай, Япония) и университета Окаяма (Мисаса, Тоттори, Япония). Было получено 72 образца, которые анализировались методами рентгеновской дифрактометрии, электроннозондового анализа и рамановской спектроскопии. Эксперименты с использованием алмазных ячеек в диапазоне давлений 70–150 ГПа проводили методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). После закалки образцы были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

Основные защищаемые положения

1) При давлениях верхней мантии (6 ГПа) и переходной зоны (16 ГПа) в интервале температур 1073-1473 К арагонит реагирует с металлическим железом с образованием кальциевого вюститита и карбида железа. Взаимодействие магнетита и металлического железа при 6 ГПа и 1273-1473 К сопровождается образованием магнизовюститита, карбида железа и графита. В случае CaCO_3 карбид образуется на контакте с карбонатом в условиях избытка углерода и представлен Fe_7C_3 . В случае магнетита карбид образуется на контакте с железом и представлен Fe_3C .

2) Кинетика реакции арагонита с металлическим железом при параметрах верхней мантии (6 ГПа) лимитируется скоростью диффузии, на что указывает параболическая зависимости толщины реакционной зоны (Δx) на границе CaCO_3 – Fe^0 от времени. Константы скорости реакций Fe^0 с арагонитом и магнетитом имеют экспоненциальную зависимость от температуры и возрастают от 10^{-15} до 10^{-13} м²/сек при 1073-1473 К для CaCO_3 – Fe^0 , и от 10^{-13} до 10^{-11} м²/сек

при 1273–1673 К для $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$. Это соответствует толщине реакционной зоны на контакте карбонат-железо 2 м для $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и 6 м для $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ за миллион лет при $P\text{--}T$ параметрах горячей субдукционной геотермы (6 ГПа, 1373 К).

3) При взаимодействии карбоната магния и металлического железа при 70–150 ГПа и 800–2600 К образуются ферропериклаз ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$), вюстит FeO , карбид Fe_7C_3 и алмаз. Таким образом, карбонат магния не стабилен в присутствии металлического железа в диапазоне мантийных давлений до 135 ГПа. Погружение карбонатов на глубину слоя D'' будет неизбежно приводить к их восстановлению до карбида Fe_7C_3 и/или алмаза.

По теме диссертации было опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты исследований представлены в тезисах, докладах и материалах ряда международных и всероссийских конференций. В том числе на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ–2013) (Москва, 2013 г.); III-ей международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия" (Новосибирск, 2013); Всероссийской ежегодной конференции "Науки о Земле. Современное состояние" (Шира, Республика Хакасия, 2014); трех международных симпозиумах «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014–2016 г.); Сибирской научно-практической конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2014, 2016); ежегодной конференции Геологического общества Америки (GSA) (Балтимор, США, 2015); ежегодной конференции Американского Геофизического Союза (AGU) (Сан-Франциско, 2015, 2016); Международной школе по Наукам о Земле (Москва, 2016).

Структура и объем диссертации

Диссертация включает 140 страницы текста и состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 37 рисунков и 9 таблиц. Список литературы насчитывает 401 наименование.

Благодарности

Работа начата в лаборатории экспериментального исследования вещества при сверхвысоких давлениях (№455) и завершена в лаборатории экспериментальной петрологии и геодинамики (№449) ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н., профессора РАН К.Д. Литасова, которому автор выражает свою глубокую признательность. За помощь в проведении отдельных блоков экспериментальных работ автор благодарит коллектив лабораторий профессора Э. Отани (Университет Тохоку, Сендай, Япония), профессора Т. Йошино (Университет Окаяма, Мисаса, Япония), профессора А.Ф. Гончарова (Геофизическая лаборатория, Институт Карнеги, Вашингтон, США), коллектив станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). За содействие в проведении аналитических работ автор благодарит к.г.-м.н. Н.С. Карманова (ИГМ СО РАН) и профессора Х. Офудзи (Университет Эхиме, Матсуяма, Япония). Автор выражает

свою признательность д.г.-м.н. А.В. Корсакову, Ю.Н. Пальянову, А.И. Чепурову, В.М. Сонину, Д.А. Зедгенизову и А.Г Соколу за критический анализ рукописи и конструктивные замечания к работе. Автор искренне благодарит своих коллег и соавторов д.г.-м.н. А.Ф. Шацкого, к.г.-м.н. А.Д. Чанышева, С.С. Лобанова, А.М. Дымшиц, П.Н. Гаврюшкина за помощь в экспериментах, плодотворные дискуссии и обсуждение различных аспектов диссертации. Особую благодарность за поддержку в процессе написания диссертации автор выражает родителям Э.Э. Мартиросян, С.Ш. Мартиросян и друзьям М. В. Колесниченко, О.А Гаврюшкиной, О.В. Ильиной, А.Н Пашковичу.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда (№ 14-17-00601, 14-17-00609 и 17-17-01177) и Министерства образования и науки РФ (№ 14.В25.31.0032).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Стабильность карбонатов в мантии Земли

Глава 1 включает обзор литературы, посвященной стабильности карбонатов при высоких P - T параметрах и их роли в мантийных процессах. В ней рассмотрены оценки привноса карбонатов в мантию через зоны субдукции, свидетельства наличия карбонатов в мантии и их роль в процессах алмазообразования. Также приведены сведения о физико-химических особенностях карбонатных систем, а также известные экспериментальные данные по реакциям в системах карбонат-железо.

Субдукция океанических плит, содержащих существенные количество Са- и Mg-карбонатов, считается основным механизмом привноса окисленных форм углерода в мантию (Alt, Teagle, 1999). Сравнение современных субдукционных геотерм (Sygacuse et al., 2010) с P - T условиями декарбонатизации и плавления в метабазальтах и морских осадках показывает, что 20–80% от первоначальной массы карбонатов могут погружаться в мантию на глубины ниже зон плавления под островными дугами (Kerrick, Connolly, 2001a, b).

Минеральные включения $MgCO_3$, $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ в алмазах из кимберлитов (Bulanova et al., 2010; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 1998, 2000; Wang et al., 1996; Буланова, Павлова, 1987), а также алмазоносные пироксен-карбонатные породы Кокчетавского массива (Dobretsov, Shatsky, 2004; Shatsky et al., 1995; Sobolev, Shatsky, 1990; Шацкий и др., 2006) являются прямым доказательством присутствия карбонатов в мантии на глубинах 200–250 км. Более того, известны находки алмазов и более глубинного происхождения, содержащих карбонатные микровключения (Brenker et al., 2007; Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2013; Stachel et al., 2000; Zedgenizov et al., 2014 a, b).

Экспериментальные и теоретические исследования подтверждают стабильность $MgCO_3$ и $CaCO_3$ при P - T параметрах верхней и нижней мантии (Boulard et al., 2011, 2012; Katsura, Ito, 1990; Ono et al., 2005, 2007). Однако, устойчи-

вость карбонатов могут ограничивать окислительно-восстановительные условия. Для большей части верхней мантии характерны восстановленные условия с фугитивностью кислорода монотонно понижающейся с глубиной до буфера железо-вюстит (Frost, McCammon, 2008). Ниже 250–300 км мантийные породы могут содержать Fe^0 (Frost, McCammon, 2008). Карбонаты, поступающие в мантию в процессе субдукции, будут вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с насыщенными Fe^0 мантийными перидотитами. Взаимодействие карбонатов с Fe^0 в первом приближении описывает механизм окислительно-восстановительной реакции между карбонатами субдукционной плиты и восстановленными породами окружающей мантии (Palyanov et al., 2013; Rohrbach, Schmidt, 2011). Ранее реакционное взаимодействие $CaCO_3$ – Fe^0 было изучено при 3–5.5 ГПа (Чепуров и др., 2011), $(Ca,Mg)CO_3$ – Fe^0 при 6.5–7.5 ГПа (Palyanov et al., 2013) и $MgCO_3$ – Fe^0 при 14–25 ГПа (Gao et al., 2016; Rohrbach, Schmidt, 2011).

Глава 2. Методика исследования

2.1. Эксперименты с использованием многопуансонных аппаратов

В экспериментах при 6 и 16 ГПа использовали одноосные гидравлические прессы, которые применяли для сжатия кубического восьми-пуансонного блока. Пуансоны из карбида вольфрама имели рабочие площадки треугольной формы, между которыми устанавливали ячейку высокого давления.

В работе использовали два типа ячеек. Первая представляла собой октаэдр (Рис. 1) с длиной ребра (OEL) 14 или 18 мм, изготовленный из MgO , допированного 5 мас. % Cr_2O_3 . Ячейку сжимали площадками пуансонов с длиной ребра (TEL) 8 и 11 мм, соответственно. Для нагрева использовали цилиндрический нагреватели из графита (6 ГПа) или TiB_2 (16 ГПа), который помещали в теплоизолирующую втулку из ZrO_2 (Рис. 1). Образцы в капсулах из Fe^0

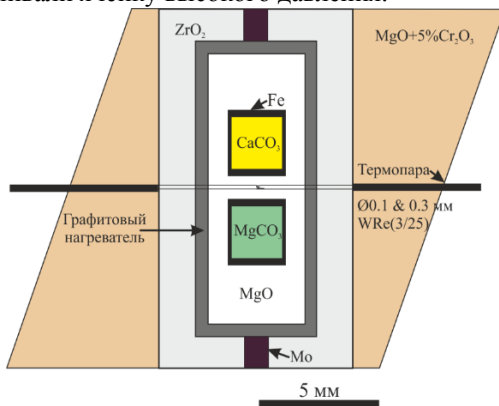


Рис. 1. Схема ячейки из $MgO+5$ мас. % Cr_2O_3 (OEL/TEL = 18/11 мм).

(99.9%) размещали симметрично относительно центра ячейки. Капсулы изолировали втулками из MgO . Второй тип ячеек представлял собой октаэдр из ZrO_2 со сточенными ребрами и вершинами (OEL = 20.5 мм). В ячейке размещали 12 образцов в капсулах из BN, MgO и Fe^0 симметрично относительно спая термопары. Температуру в экспериментах контролировали с помощью $W_{97\%}Re_{3\%}$ – $W_{75\%}Re_{25\%}$ термопары.

Эксперименты проводили в следующей последовательности: компрессия в течении 2-3 ч, нагрев до 923–1873 К, выдержка 1–720 мин., закалка образца, и затем постепенное снижение давления. Нагрузку пресса для заданного давления выбирали на основании калибровочных графиков для соответствующих ячеек и площадок пуансонов, опубликованных ранее (Frost et al., 2004b; Shatskiy et al., 2013). Градиент температур, возникающий в объеме образца в сборке 20.5/12 не превышает 10 К/мм при 1673 К (Shatskiy et al., 2013). Для сборок 14/8 и 18/11 при нагреве до 1373 К не превышает 20–40 К/мм.

Образцы анализировали с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM 5410 с энергодисперсионным спектрометром (EDS) Oxford Instruments Link ISIS Series 300 (Университет Тохоку, Сендай, Япония) и MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа Inca – Energy 450 XMax 80 Oxford Instruments (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Фазовый состав определяли методом микрофокусной рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/max – Rapid II (CuK_{α1,2}-излучения, 40кВ, 35 мА) и Рамановской спектроскопии с использованием спектрометра Horiba J.Y. LabRAM HR800 с 514 нм аргоновым лазером (ИГМ СО РАН, Новосибирск).

Ширину реакционной зоны на границе карбонат–Fe⁰ измеряли с использованием изображений в обратно-рассеянных электронах (BSE) на крышке железной капсулы, прилегающей к термопаре. Каждый образец измерялся как минимум в 5–6 различных точках.

2.2. Эксперименты *in situ* в ячейке с алмазными наковальнями

Эксперименты при 70–150 ГПа проводили с использованием алмазной ячейки и *in situ* синхротронного излучения на станции 13ID-D ускорителя APS (Чикаго, США). В опытах применяли симметричные ячейки винтового типа с двухсторонним лазерным нагревом (Рис. 2) (Mao et al., 1994; Prakapenka et al., 2008). Для генерации давления использовали алмазные наковальни с плоскими калеттами диаметром 200 и 300 мкм до 100 ГПа, и с двухступенчатой огранкой калетты и диаметром площадки 100 мкм при 100–150 ГПа.

В качестве деформируемого уплотнения (прокладки) использовали рениевый диск, предварительно сдавленный алмазными наковальнями до толщины 30–35 мкм. В центре утоненной части диска с помощью Nd:YAG лазера сверлили отверстие диаметром 60, 120 или 150 мкм для калетты 100, 200 и 300 мкм, соответственно. Образец размещали непосредственно в отверстии в прокладке между каллетами алмазных наковален. Он состоял из двух пластин толщиной

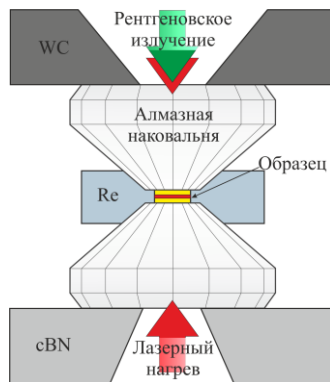


Рис. 2. Схема алмазной ячейки

15 мкм каждая, спрессованных из природного магнезита, и железного диска толщиной 5 мкм, размещенного между ними.

Каждый эксперимент проводили в следующей последовательности: компрессия при комнатной температуре, нагрев в течении 10–20 мин, закалка образца, и затем постепенное снижение давления. После первого нагрева давление поднимали и повторяли процедуру в другой области образца. В каждом эксперименте производили два цикла нагрева при разных давлениях.

Рентгеновские спектры были получены с помощью сфокусированного монохроматического излучения с длиной волны $\lambda=0.31 \text{ \AA}$. Съемка проводилась при каждом увеличении давления и температуры. Время набора спектра составляло 10 сек. Обработка профилей и фазовый анализ проводили в программах Dioplas (Prescher, Prakapenka, 2015), Powder cell (Kraus, Nolze, 1996), PDIndexer (Seto et al., 2010). Параметры элементарных ячеек обнаруженных фаз рассчитывали с помощью программы UnitCell (Holland, Redfern, 1997). Давление рассчитывали по уравнению состояния железа (Dewaele et al., 2006).

Образцы, полученные в ходе экспериментов в алмазной ячейке, дополнительно исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). С помощью системы с фокусируемым Ga-ионным пучком (JEOL, JEM-9310FIB) вырезали тонкие пластинки $10 \times 7 \times 0.1 \text{ мкм}$ в областях, отвечающих областям нагрева. Качественный анализ фазового состава проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2010 (Университет Эхиме, Матсуяма, Япония) с энергодисперсионной приставкой.

Глава 3. Эксперименты в системах $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$, $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$, гидромагнезит- Fe^0 при 6 и 16 ГПа

3.1. Система $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ при 6 ГПа

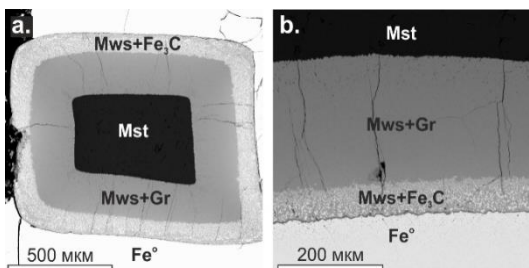


Рис. 3. BSE изображение образца из эксперимента в Fe^0 капсуле при 1473 К, 120 мин. Mst – магнезит, Mws – магнезиовюстит, Gr – графит.

Реакционное взаимодействие в системе $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ исследовали при 6 ГПа в трех типах капсул: Fe^0 , h-BN, и MgO. В Fe^0 капсулу загружали перетертый магнезит. В капсулы из h-BN и MgO загружали смесь магнезита и металлического железа с мольным соотношением 1:1 и 1:2.

Эксперименты в Fe^0 капсуле проводили при 1273–1673 К. Длительность нагрева составляла от 10 до 720 мин. Все полученные образцы могут быть разделены на три зоны (Рис. 3): область с непрореагировавшим карбонатом, реакционная зона и неизменная железная капсула. Реакционная зона сложена магнезиовюститом, карбидом Fe_3C и графитом. Она имеет четко выраженную зональность. Слой Fe_3C –магнезиовюстит образуется

со стороны металла и отделен от карбоната ассоциацией магнезиовюстит–графит (Рис. 3b). Толщина реакционной зоны (Δx) при 1473 К с увеличением длительности опытов с 10 до 120 мин возрастает от 65 до 240 мкм. В эксперименте при 1673 К и $t = 20$ мин толщина реакционной зоны достигает 190 мкм.

Эксперименты в капсуле из h-BN проводили при 1473, 1673 и 1873 К. $MgCO_3$ и Fe^0 активно реагируют в центральной части образца, в то время как в близи с h-BN-капсулой сохраняется непрореагировавший магнезит. При 1673 К центральная часть состоит из железомagneзиального карбонатсодержащего расплава, магнезиовюстита, зерен карбида и реликтов железа. Магнезиовюстит полностью исчезает при 1873 К. Карбонатсодержащий расплав при 1673–1873 К представлен закалочными кристаллами Mg-Fe карбоната, с магнезиальностью 60–66. Карбид при 1473 К представлен в кристаллической фазе Fe_3C , а при 1673 и 1873 К в виде расплава.

Два эксперимента были проведены с использованием капсул из MgO. При 1673 К продукты реакции представлены ассоциацией магнезиовюстита, карбонатсодержащего расплава и металлического углеродсодержащего расплава, а также графита. В продуктах опыта при 1873 К были обнаружены только магнезиовюстит и графит.

3.2. Система $CaCO_3-Fe^0$ при 6 и 16 ГПа

Эксперименты в системе $CaCO_3-Fe^0$ проводили при 6 и 16 ГПа в трех типах капсул: Fe^0 при 923–1473 К; h-BN при 1473–1873 К и MgO при 1673, 1873 К. В железной капсуле провели два типа экспериментов: при постоянной $T=1373$ К (6 ГПа) и 1473 К (16 ГПа) с длительностью 1–720 мин; и с постоянной длительностью 60 мин при 923–1473 К.

Значительная часть Fe^0 и $CaCO_3$, представленного арагонитом, сохраняются даже в самых длительных экспериментах, после нагрева в течении 720 мин при 1373 К (6 ГПа), а также в течении 360 мин при 1473 К (16 ГПа) (Рис. 4 б). Выше 1073 К при 6 ГПа и 1273 К при 16 ГПа на границе арагонита и металлического железа обнаружена реакционная зона. Со стороны железа реакционная зона преимущественно сложена кальциевым вюститом ($Ca_{0.33}Fe_{0.67}O$) с единичными зёрнами карбида железа (Fe_3C или Fe_7C_3) (Рис.4). Со стороны карбоната реакционная зона состоит из кальциевого вюстита и карбида (Fe_7C_3).

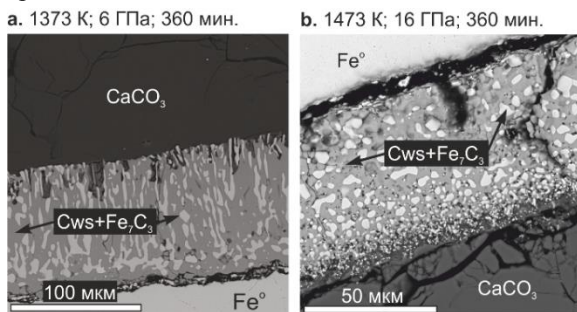


Рис. 4. BSE изображение реакционной зоны. Образцы из экспериментов в Fe^0 капсулах. Cws – Ca-вюстит

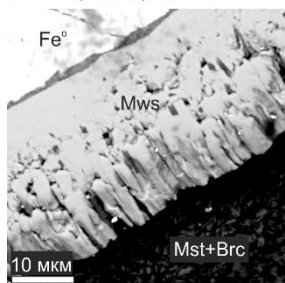
Эксперименты в капсулах из h-BN проводили при 6 ГПа в диапазоне температур 1473–1873 К. В продуктах экспериментов установлены Са-вюстит, карбид (Fe_7C_3), графит, продукты закалки оксид-карбонатного и металл-углеродного расплавов. Периферические части образцов сложены арагонитом. При 1473 К продукты опыта содержат кристаллы карбида Fe_7C_3 , а при 1673–1873 К – продукты закалки углеродсодержащего металлического расплава. Са-вюстит более железистый по сравнению с полученным в экспериментах в железной капсуле и содержит 5–6 вес. % Са. При 1873 К кристаллы оксида обнаружены не были. Карбонатсодержащий расплав установлен во всем исследованном интервале температур 1473–1873 К. Содержание Fe в расплаве достигает 0.8–1.0 вес. % при 1473–1673 К и 5.2 вес. % при 1873 К.

Эксперименты в капсулах из MgO проводили при давлении 6 ГПа и температурах 1673 и 1873 К. В опытах при 1673 К образцы содержат вюстит ($\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe}$)O, графит, а также продукты закалки оксид-карбонатного и металл-углеродного расплавов. При 1873 К металлический расплав отсутствует. Оксид-карбонатный расплав ($\text{CaO}-\text{CaCO}_3$) практически не содержит магния, а содержание Fe в нем не превышает 0.4–0.7 вес. %. Проанализированный состав продуктов реакции не зависит от исходного соотношения $\text{Fe}^0/\text{CaCO}_3$ в системе.

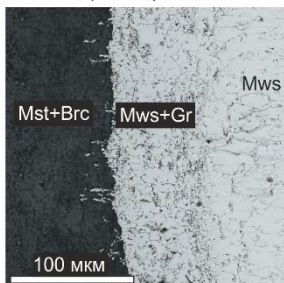
3.2. Система гидромагнезит– Fe^0 при 6 и 16 ГПа

Систему гидромагнезит– Fe^0 исследовали при 6 и 16 ГПа и 923–1473 К. По текстурным особенностям и составу закалочных фаз все эксперименты можно разделить на три группы: 1) в диапазоне температур 923–1173 К (Рис. 5 а, b); 2) 1273 К, $t = 60$ мин. и 1373 К (6 ГПа), 1473 К (16 ГПа) при $t < 1$ мин; 3) 1373 К, 1473 К при $t > 1$ мин (Рис. 5 с).

а. 923 К; 6 ГПа; 60 мин.



б. 1173 К; 6 ГПа; 60 мин.



с. 1473 К; 16 ГПа; 360 мин.

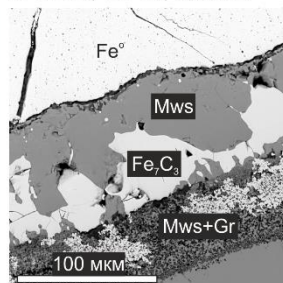


Рис.5. BSE изображение образцов из экспериментов в системе гидромагнезит– Fe^0 .

Для всех образцов из экспериментов 1 и 2 групп характерно наличие карбонатсодержащей центральной части и реакционной зоны вдоль границы с железной капсулой. В экспериментах группы 1, в диапазоне температур 923–1173 К (6, 16 ГПа), центральная часть образцов представлена агрегатом кристаллов магнезита и брусита (Рис. 5 а, b). В образцах из опытов группы 2 бру-

сит не обнаружен, а центральная часть преимущественно состоит из магнетита, магнезиовюститита и графита. В экспериментах группы 3 карбонат полностью замещен магнезиовюститом и графитом (Рис. 5 с).

Образование новых фаз на границе с железной капсулой в зависимости от температуры происходит в следующем порядке: при 923 К (6 ГПа) и 1173 К (16 ГПа) в реакционной зоне фиксируется вюстит (Рис. 5 а); начиная с T 1073 К при 6 ГПа и 1273 К при 16 ГПа появляются графит и магнезиовюстит (Рис. 5 б); при 1273 К (6 ГПа), 1373 К (16 ГПа) наблюдается образование карбида Fe_7C_3 в ассоциации с графитом и магнезиовюститом (Рис. 5 с). В экспериментах, в которых произошло полное замещение первоначальных реагентов, образцы состоят из трех зон, сменяющих друг друга по мере удаления от железной капсулы: (1) Mws, (2) Mws + Fe_7C_3 + графит и (3) Mws + графит (Рис. 5 с).

Глава 4. Эксперименты в системе $MgCO_3-Fe^0$ при 70–150 ГПа

Систему $MgCO_3-Fe^0$ исследовали *in situ* в диапазоне давлений 70–150 ГПа при 800–2600 К. Все рентгенограммы, полученные до нагрева при давлениях до 100 ГПа, содержат пики магнетита и $\epsilon-Fe^0$.

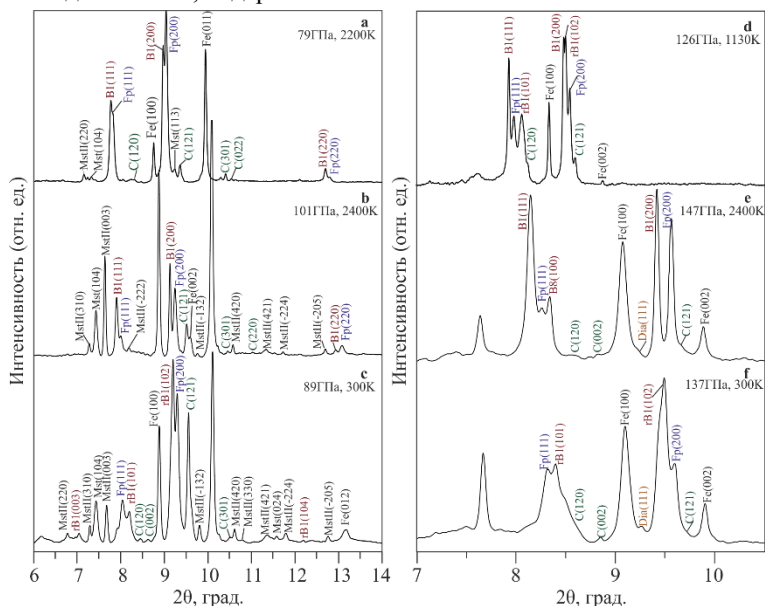


Рис. 6. Рентгенограммы, полученные при различных P - T параметрах. (а, b, d, e) – во время и (с, f) – после нагрева. В1, гВ1, В8 – Вюстит: кубический, тригональный и гексагональный; (Fp) – ферропериклаз; C – карбид Fe_7C_3 ; Dia – алмаз; Mst – магнетит.

После 2–3 минут нагрева при температуре выше 1500 К на рентгенограммах фиксируются новые пики, которые соответствуют вюститу FeO , ферропериклазу $(Mg,Fe)O$, карбиду Fe_7C_3 , алмазу и высокобарической моноклинной

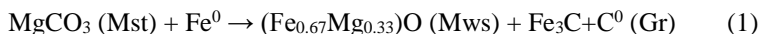
модификации магнезита Mst-II (Рис. 6). Пики, высокобарического моноклинного магнезита Mst-II, с пространственной группой $C2/m$, появляются при 80–90 ГПа и 2200–2300 К (Рис. 6 а, б). Выше 120 ГПа фаза Mst-II не обнаружена.

После эксперимента закалочные образцы изымали из ячейки и исследовали рентгенографическим методом и методом просвечивающей электронной микроскопии. Результаты анализов подтверждают образование карбида и алмаза, а также двух оксидов вюститита и ферропериклаза. Ферропериклаз по рассчитанным параметрам элементарной ячейки ($a = 4.27 \text{ \AA}$) близок к $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ с содержанием железа 50 мол. %.

Глава 5. Особенности реакций карбонат– Fe^0 при мантийных P – T параметрах по экспериментальным данным

5.1. Восстановления карбоната кальция и магнезита в присутствии Fe^0

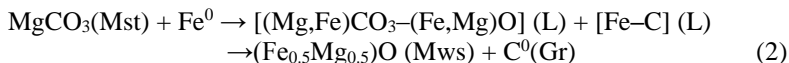
Реакционное взаимодействие MgCO_3 – Fe^0 при 1273–1473 К приводит к образованию магнезиовюститита, карбида (Fe_3C) и графита (Рис. 3) по схеме:



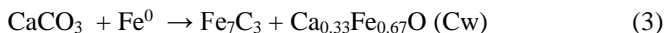
В экспериментах при 1673–1873 К помимо фаз, наблюдавшихся в низкотемпературных опытах, образуется железомagneзиальный карбонатсодержащий расплав и углеродсодержащий металлический расплав. Соотношение $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ в карбонатсодержащем расплаве составляет 0.6. Согласно данным (Shatskiy et al., 2015), чистый карбонатный расплав с таким $\text{Mg}\#$ ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$) CO_3 , образуется на 400 К выше, чем в наших экспериментах (1673 К). Данное различие может быть связано с образованием $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ в реакции MgCO_3 с Fe^0 . Согласно работе (Huang, Wyllie, 1976), система MgCO_3 – MgO имеет диаграмму эвтектического типа. Следовательно, присутствие оксидного компонента должно понижать температуру плавления карбонатной системы и сопровождаться образованием оксид-карбонатного расплава.

Повышение температуры опытов до 1873 К, либо увеличение их длительности от 20 до 180 мин при 1673 К сопровождается полным исчезновением Fe_3C и образованием углеродсодержащего металлического расплава, состав которого согласуется с фазовой диаграммой Fe – C и эвтектикой Fe – Fe_3C (Nakajima et al., 2009; Strong, Chrenko, 1971).

В ряде опытов при 1873 К карбонатный и углеродсодержащий металлический расплавы полностью замещаются магнезиовюститом и графитом. Таким образом, процесс взаимодействия MgCO_3 с Fe^0 в диапазоне температур 1673–1873 К может быть представлен в виде следующей схемы:



Реакция CaCO_3 с Fe^0 при 1073–1473 К происходит с образованием кальциевого вюститита и карбида Fe_7C_3 :



Са-вюстит, полученный в реакции (3), имеет стехиометрию $\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{O}$. Содержание кальция в оксиде соответствует максимальной растворимости СаО (33.3 мол. % СаО) в вюстите при 1 атм (Wu et al., 1993).

В отличие от реакции MgCO_3 с Fe^0 , при взаимодействии CaCO_3 с Fe^0 в суб-солидусной области наблюдается карбид Fe_7C_3 . Слой Са-вюстита и Fe_7C_3 находится в непосредственном контакте с арагонитом и отделен от Fe^0 слоем вюстита (Рис. 4). В данном случае карбид образуется со стороны источника углерода (карбоната), т.е. в условиях избытка углерода. В то же время Fe_3C , образующийся в реакции MgCO_3 с Fe^0 , отделен от карбоната слоем магнезиовюстита и образуется в избытке железа. Разный состав карбидов согласуется с фазовой диаграммой Fe–C, на которой выше 5 ГПа в Fe-насыщенной области устойчива ассоциация $\text{Fe}^0+\text{Fe}_3\text{C}$, а в C-насыщенной части стабильна ассоциация Fe_7C_3 +графит (Lord et al., 2009; Nakajima et al., 2009).

В большинстве экспериментов при 1473–1873 К взаимодействие CaCO_3 и Fe^0 сопровождается образованием Са-вюстита, графита, кальциевого карбонатсодержащего расплава (CL), и углеродсодержащего металлического расплава (ML). ML расплав, так же как и в системе $\text{MgCO}_3 - \text{Fe}^0$, образуется при 1673 К. CL появляется в наших экспериментах при 1473 К, что на 500 К ниже температуры плавления CaCO_3 при 6–7 ГПа (Shatskiy et al., 2014). Отметим, что в наших экспериментах частичное восстановление CaCO_3 должно сопровождаться образованием СаО. Известно, что при высоком давлении система СаО–СаСО₃ имеет эвтектический тип диаграммы. При этом равновесная температура плавления СаСО₃ и T эвтектики СаО–СаСО₃ возрастает с увеличением давления, достигая 200 К при 3 ГПа (Huang, Wyllie, 1976). Таким образом, частичное восстановление СаСО₃ с образованием СаО могло сопровождаться генерацией кальциевого оксид-карбонатного расплава (СаО–СаСО₃) при T заметно ниже кривой плавления СаСО₃.

С повышением температуры до 1873 К исчезает кристаллический Са-вюстит, при этом, валовый состав кальциевого карбонатсодержащего расплава отличается от опытов при 1473–1673 К большим содержанием железа (5.2 вес. %). Это может отражать увеличение растворимости кальциевого вюстита в оксид-карбонатном расплаве с ростом температуры. Процессы наблюдаемый при 1473–1673 К и 1873 К можно записать в виде следующей схемы взаимодействия:

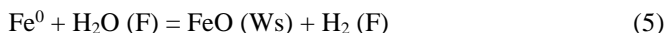


В экспериментах в капсулах из MgO при 1673 К наблюдается кальциевый магнезиовюстит ($\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}$), кальциевый карбонатсодержащий расплав, содержащий до 0.4 вес. % Fe, углеродсодержащий металлический расплав (Fe 91.5 вес. %) и графит. С повышением температуры до 1873 К металлический расплав не обнаружен. Принципиальных различий в результатах экспериментов в капсулах из BN и MgO не выявлено.

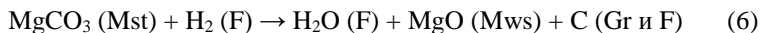
5.2. Окислительно-восстановительные реакции в системе гидромагнетит– Fe^0

Влияние воды на окислительно-восстановительное взаимодействие карбонат–железо исследовали на примере системы гидромагнетит– Fe^0 при 6 и 16 ГПа в диапазоне температур 923–1473 К. При данных P – T параметрах гидромагнетит неустойчив и разлагается с образованием магнетита, водного флюида, брусита или оксида магния. Брусит устойчив до 1173 К при 6 ГПа и до 1273 К при 16 ГПа. Выше 1273 К при 6 ГПа и 1373 К при 16 ГПа брусит разлагается с образованием магнезиовюстита и флюида.

Реакционная зона на контакте железной капсулы и продуктов разложения гидромагнетита, зафиксирована во всех экспериментах. При 923 К (6 ГПа) и 1173 К (16 ГПа) после выдержки 60 мин она представлена монофазным слоем вюстита (Рис. 5а). Образование FeO могло происходить при взаимодействии железа с водой. Данная реакция была установлена ранее при 6 ГПа и 1000 К в работе (Ohtani et al., 2005), в которой было предложено следующее уравнение реакции:



С повышением температуры до 1073 К (6 ГПа) и 1273 К (16 ГПа) в реакционной зоне появляется ассоциация графита и магнезиовюстита (Рис. 5б). Предполагаем, что ее образование происходит при взаимодействии восстановленного водородсодержащего флюида с $MgCO_3$ согласно реакции:



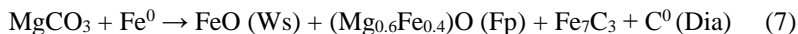
При 1273 К (6 ГПа), 1373 К (16 ГПа) реакционная зона состоит из трех слоев: мономинеральный слой $(Fe, Mg)O$, примыкающий к железу; слой магнезиовюстит+ Fe_7C_3 +графит в центральной часть реакционной зоны; и слой магнезиовюстит+графит со стороны карбоната (Рис. 5с). Образование карбида Fe_7C_3 в водосодержащей системе говорит о его кристаллизации в условиях, насыщенных по углероду, что не характерно для безводной системы, и может быть объяснено высокой подвижностью углерода в водосодержащей флюидной фазе.

На основании данных экспериментов можно предложить следующую схему окислительно-восстановительного взаимодействия в системе гидромагнетит– Fe^0 : 1) реакция металлического железа с водой с образованием водорода и слоя вюстита; 2) транспорт водорода и железа в составе водного флюида к карбонату и реакция $MgCO_3$ с H_2 с образованием слоя магнезиовюстита и графита; 3) образование слоя магнезиовюстит+ Fe_7C_3 +графит в результате встречного транспорта компонентов через водный флюид: C, O и Mg со стороны карбоната и H и Fe со стороны металлического железа.

5.3. Влияние давления на стабильность карбонатов в присутствии Fe^0 .

5.3.1. Реакции карбонат–железо при P – T параметрах нижней мантии и границы ядро–мантия

Взаимодействие в системе Mg-карбонат– Fe^0 в диапазоне давлений 70–150 ГПа происходит с образованием вюстита, ферропериклаза, карбида Fe_7C_3 и алмаза:



P – T параметры перехода из магнетита в Mst-II (80–90 ГПа, 2200–2300 К) хорошо согласуется с литературными данными (Boulard et al., 2012). Поле стабильности Mst-II по нашим данным можно ограничить исчезновением характерного набора пиков при 120 ГПа. Несмотря на наличие фазовых переходов в структуре $MgCO_3$, мы наблюдаем неизменную ассоциацию продуктов реакции во всем диапазоне экспериментальных давлений. Восстановление карбоната металлическим железом происходит с образованием карбида Fe_7C_3 и алмаза. Образование ассоциации $Fe_7C_3 + C$ согласуется с фазовой диаграммой Fe–C, на которой алмаз и карбид сосуществуют в обогащенной углеродом субсолидусной области (Lord et al., 2009). Существенным отличием от экспериментов при 6 ГПа является образование Fe_7C_3 , а не Fe_3C . Это связано со стабилизацией Fe_7C_3 относительно Fe_3C с давлением (Li et al., 2016).

Одновременное образование вюстита FeO и ферропериклаза ($Mg_{0.6}Fe_{0.4})O$ при 70–150 ГПа, также не характерно для реакции при 6 ГПа. Сосуществование контрастных по составу оксидов в образцах не может быть объяснено низкой скоростью диффузии. Расчетные коэффициенты диффузии Fe и Mg в вюстите составляют 10^{-12} – 10^{-15} м²/сек при 100 ГПа и 2000 К (Ammann et al., 2011; Saha et al., 2013). При этом за 10 мин нагрева линейный масштаб диффузии составил бы 2–25 мкм. Следовательно, длительности нагрева в наших опытах достаточны для того, чтобы произошли видимые изменения в составе вюстита. Однако, это зафиксировано не было.

Совместное обнаружение вюстита и ферропериклаза может указывать на существование разрыва смесимости в ряду твердых растворов FeO–MgO выше 70 ГПа. Литературные данные основанные на термодинамических расчетах и ряд экспериментальных исследований подтверждают распад твердых растворов с выделением чистого вюстита и высокомагнезимального ферропериклаза выше 70 ГПа ((Dubrovinsky et al., 2000, 2005; McCammon et al., 1983). Разрыв смесимости связывают с топологическими различиями фазовых диаграмм для магнезиальных и железистых оксидов при высоких давлениях (Fei and Mao, 1994; Fischer et al., 2011b; Lin et al., 2005; Speziale et al., 2005). Согласно нашим экспериментам, максимальная растворимость железа в ферропериклазе достигает 40–50 мол. %.

5.4. Кинетика реакций карбонат– Fe^0 при мантийных P – T параметрах

5.4.1. Расчет кинетических параметров для реакций в системах $CaCO_3$ – Fe^0 , $MgCO_3$ – Fe^0 и гидромагнезит– Fe^0

Кинетика взаимодействия в системах $MgCO_3$ – Fe^0 , $CaCO_3$ – Fe^0 изучалась при 6 ГПа и в диапазоне температур 923–1673 К. Реакционное взаимодействие включает процессы, связанные с поверхностной кинетикой (спонтанной нуклеацией, ростом новообразованных фаз) и с транспортом компонентов, диффузией (Ben-Avraham et al., 1990; Galwey, Brown, 1998; Khawam, Flanagan, 2006). Процесс с наименьшей скоростью вносит основной вклад и называется лимитирующим (Khawam, Flanagan, 2006). Зависимость толщины реакционной зоны (Δx) от длительности нагрева (t) позволяет определить лимитирующий процесс. В случае, если кинетика реакции контролируется диффузией, Δx от t меняется по параболическому закону, если же лимитирующим процессом является скорость взаимодействия исходных реагентов на границе раздела фаз, то Δx прямо пропорционально t (Galwey, Brown, 1998; Khawam, Flanagan, 2006).

Для того, чтобы определить процесс, лимитирующий скорость реакции $CaCO_3$ – Fe^0 при 6 ГПа, был построен график зависимости Δx от t (Рис. 7). Изменение Δx от t при постоянной температуре 1373 К описывается параболической зависимостью (Рис. 7). Таким образом, скорость реакции $CaCO_3$ – Fe^0 лимитируется диффузией.

Для расчета констант скоростей реакций (k) использовали кинетическое уравнение Таммана (Tammann, 1920), и полученную экспериментально зависимость Δx от t при разных температурах:

$$k = \Delta x^2/2t \quad (8)$$

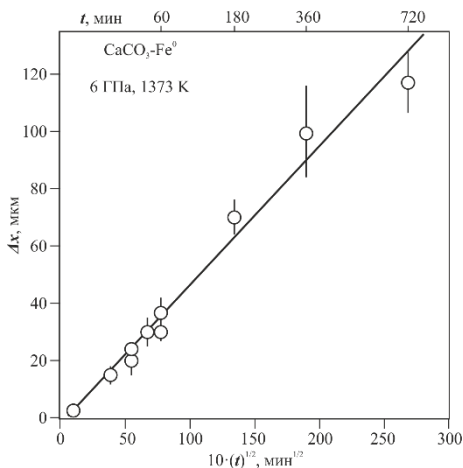


Рис. 7. Зависимость Δx от t для $CaCO_3$ – Fe^0 при 1373 К.

Полученные значения k для $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$, $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ и гидромагнезит- Fe^0 показаны графически в виде зависимости $\lg(k)$ от обратной температуры $1/T(\text{K})$ (Рис. 8). Увеличение температуры на 200 К во всех исследуемых системах ведет к возрастанию k на один порядок.

Линейный характер изменения $\lg(k)$ от $1/T(\text{K})$ (Рис. 8) для всех рассматриваемых систем позволяет описывать графики с помощью уравнения Аррениуса. Уравнения Аррениуса для исследуемых реакций на основании расчётных данных можно записать следующим образом:

$\text{CaCO}_3\text{-Fe}$:

$$k (\text{м}^2/\text{с}) = 2.1 \times 10^{-7} \exp(-162 (\text{кДж/моль})/RT) \quad (9)$$

$\text{MgCO}_3\text{-Fe}$:

$$k (\text{м}^2/\text{с}) = 3.6 \times 10^{-5} \exp(-194 (\text{кДж/моль})/RT) \quad (10)$$

гидромагнезит- Fe^0 :

$$k (\text{м}^2/\text{с}) = 4.6 \times 10^{-7} \exp(-107 (\text{кДж/моль})/RT) \quad (11)$$

5.4.2. Значимость реакций в системе карбонат- Fe^0 для стабильности окисленных или восстановленных форм углерода в процессах на границе субдуцирующая плита – мантия

Полученные кинетические параметры для взаимодействий в системах $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$, $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ и гидромагнезит- Fe^0 позволяют рассчитать толщину реакционной зоны, которая могла бы образоваться за период времени, характерный для природных процессов. Для расчетов используем уравнение (8). Максимальная толщина реакционной зоны за один миллион лет при P - T параметрах "горячей" субдукционной геотермы (6 ГПа, 1373 К) [Syracuse et al., 2010] составит в случае взаимодействия $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$ – 2 м, $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ – 6 м и гидромагнезит- Fe^0 – 18 м.

Для того, чтобы наглядно проиллюстрировать полученные результаты, рассмотрим следующую модель. Если предположить, что карбонаты находятся в непосредственном контакте с железом, максимальная степень восстановления карбоната может быть оценена с использованием величины x , рассчитанной выше, и данных по концентрации CO_2 в измененных океанических базальтах.

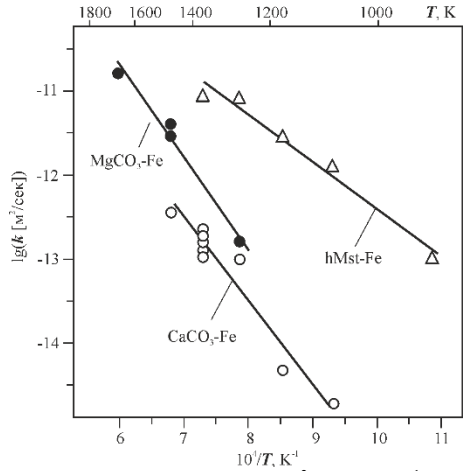


Рис. 8. Зависимость $\lg(k)$ ($k = \Delta x^2/2t$) от $T(\text{K})^{-1}$ для $\text{CaCO}_3\text{-Fe}^0$, $\text{MgCO}_3\text{-Fe}^0$ и гидромагнезит- Fe^0 (hMst-Fe).

Максимальное содержание CO_2 в верхних 600 м океанической коры составляет 2.5–3.5 вес. % (Staudigel, 2014), что соответствует концентрации карбонатов порядка 8–10 об. %. Это в свою очередь может быть представлено в виде модельного слоя толщиной около 50–60 м. Полученные значения x для реакции в системе гидромагnezит– Fe^0 позволяют говорить о замещении 30–40 об. % карбонатов в случае "горячей" субдукционной геотермы за миллион лет. В то же время, в случае CaCO_3 – Fe^0 и MgCO_3 – Fe^0 только 4–10 об. % карбонатов могут быть восстановлены при тех же P – T параметрах. Таким образом, из-за кинетики реакций в системах карбонат–железо восстановление карбонатов металлическим железом не будет оказывать значительного влияния на сохранение карбонатов в погружающейся океанической плите. Существенная декабронатизация субдукционной плиты возможна только в результате плавления карбонатов (Litasov et al., 2013).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены окислительно-восстановительные взаимодействия в системах $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$, $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и гидромагнезит– Fe^0 при 6–150 ГПа. Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

В системе $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ реакционное взаимодействие при 6 ГПа и 1273–1473 К приводит к образованию магнезиевюстита, графита и карбида Fe_7C_3 . При 1673–1873 К образуется магнезиально-железистый оксид-карбонатный расплав, углеродсодержащий металлический расплав, магнезиевюстит и графит. Конечные продукты реакции представлены магнезиевюститом и графитом.

Взаимодействие $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ при 923–1473 К при 6 и 16 ГПа происходит с образованием кальциевого вюстита и карбида Fe_7C_3 . При 1673–1873 К в реакции образуется Са-вюстит, оксид-карбонатный расплав, углеродсодержащий металлический расплав и графит.

В системе гидромагнезит– Fe^0 при давлениях 6 и 16 ГПа образование новых фаз в зависимости от температуры происходит в следующем порядке: при 923 К (6 ГПа) и 1173 К (16 ГПа) в реакционной зоне фиксируется вюстит; начиная с T 1073 К при 6 ГПа и 1273 К при 16 ГПа появляются графит и магнезиевюстит; при 1273 К (6 ГПа), 1373 К (16 ГПа) наблюдается образование карбида Fe_7C_3 в ассоциации с графитом и магнезиевюститом.

В системе $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ при 70–150 ГПа и 800–2600 К в ходе реакции образуются вюстит FeO , ферропериклаз ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$), карбид Fe_7C_3 и алмаз. FeO представлен в трех различных модификациях: кубической В1 при $T = 1100\text{--}2600$ К, $P = 78\text{--}150$ ГПа, тригональной гВ1 при $T < 1100$ К, $P < 137$ ГПа; и В8 при $P = 146\text{--}150$ ГПа. Наблюдаемая ассоциация вюстита и ферропериклаза говорит о возможном существовании разрыва смесимости в системе FeO--MgO при $P > 70$ ГПа.

Толщина реакционной зоны, образующейся в процессе реакции $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ при 1373 К, 6 ГПа прямо пропорциональна корню квадратному от времени ($t^{1/2}$). Это указывает на то, что кинетика реакции арагонита с металлическим железом лимитируется скоростью диффузии. Зависимость константы скорости реакции ($k = \Delta x^2/t$) $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ от температуры при 6 ГПа описывается уравнением Аррениуса: k (м²/с) = $2.1 \times 10^{-7} \exp(-162 \text{ (кДж/моль)}/RT)$ для $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ и k (м²/с) = $3.6 \times 10^{-5} \exp(-194 \text{ (кДж/моль)}/RT)$ для $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$. В присутствии воды, в системе гидромагнезит– Fe^0 скорость образования продуктов реакции возрастает более чем на два порядка по сравнению с системой магнезит–железо. Максимальная толщина реакционной зоны за миллион лет при $P\text{--}T$ параметрах "горячей" субдукционной геотермы (6 ГПа, 1373 К) [Sygacuse et al., 2010] составит в случае взаимодействия $\text{CaCO}_3\text{--Fe}^0$ – 2 м, $\text{MgCO}_3\text{--Fe}^0$ – 6 м и гидромагнезит– Fe^0 – 18 м.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

- 1) *Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E.* The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273-1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences.* 2015 – 110(2). – P. 49-59.
- 2) *Мартиросян Н.С., Литасов К.Д., Шацкой А.Ф., Отани Е.* Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273-1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // *Геология и геофизика.* 2015 – 56(9). – С. 1681-1692.
- 3) *Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Litasov K.D., Chanyshev A.D.* The CaCO₃-Fe interaction: kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2016. –259. – P. 1-9.
- 4) *Lobanov S.S., Dong X., Martirosyan N.S., Samtsevich, A. I., Stevanovic, V., Gavryushkin, P. N., Litasov K.D., Greenberg E., Prakapenka V.B., Oganov A.R., Goncharov A.F.* Raman spectroscopy and x-ray diffraction of sp³ CaCO₃ at lower mantle pressures // *Physical Review B.* 2017. –96. – P. 104101.

Избранные тезисы докладов:

1. Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. Fe-metal – Mg-Ca-carbonate interaction at 6.5 GPa and 1000-1600°C, IIIrd International Conference “Crystallogensis and Mineralogy”, Abstract Volume, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, Sep 27-Oct 1, 2013, 306-307.
2. Martirosyan N Reduction of magnesite at mantle conditions and influence of water-containing fluid on the reaction rate. Abstracts of the GSA Annual Meeting. Paper №. 132-4 - Baltimore, Maryland, USA. 1-4 November 2015
3. Martirosyans N. S, Yoshino T., Shatskiy, A., Litasov, K.D., Chanyshev, A.D. Carbonate–Iron Interaction: Kinetic Approach for Carbonate Subduction Down to the Mantle Transition Zone. American Geophysical Union (AGU), San Francisco, United States. 2015
4. Martirosyans N. S, Lobanov S.S., Litasov, K.D., Goncharov A. F., Prakapenka V. B., Shatskiy A. Mg-carbonate interaction with metallic iron in the lower mantle and at the core-mantle boundary. American Geophysical Union (AGU), San Francisco, United States. 2016.

Подписано к печати 16 октября 2017 г.

Формат 60×84/16. Печать цифровая.

Печ. л. 1,0. Тираж 120. Зак. № 228