УДК 549.211:550.423

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕТАЛЛ-КАРБОНАТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ МАНТИЙНЫХ *P-T* ПАРАМЕТРАХ

## В.Н. Реутский<sup>1</sup>, Ю.М. Борздов<sup>1</sup>, Ю.В. Баталева<sup>1</sup>, Ю.Н. Пальянов<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

Погружение морских карбонатов в зонах субдукции сопровождается многочисленными преобразованиями и взаимодействиями, включая взаимодействие с восстановленными породами мантии. На глубинах 250—300 км карбонаты попадают в области мантии, в которых возможно присутствие металлического железа. Взаимодействие карбонатов с металлами является одним из механизмов высвобождения элементарного углерода и образования алмаза. Эти процессы также сопровождаются изотопным фракционированием углерода и могут формировать значительные изотопные неоднородности мантийного углерода.

В настоящей работе изучено распределение изотопов углерода между углеродными и углеродсодержащими фазами, полученными в экспериментах по взаимодействию FeNi сплава с (Mg,Ca)CO<sub>3</sub>, моделирующему мантийно-коровые редокс-реакции в диапазоне температур 800—1550 °C и давлении 6.3 ГПа. Установлено, что при температурах 800—1000 °C восстановленный на контакте с металлом карбонатный углерод растворяется в FeNi сплаве, обедняясь при этом тяжелым изотопом на 17—20 ‰. При температурах более 1330 °C разделение изотопов углерода между карбонатным и металл-углеродным расплавами сокращается до 8.5 ‰, хорошо согласуясь с линией термодинамического изотопного равновесия кальцит—когенит. При температурах более 1400 °C из металл-углеродного и карбонатного расплава. При этом наблюдаемое изотопное фракционирование углерода между карбонатным и металл-углеродным расплавами увеличивается, уходя от линии равновесия СаСО<sub>3</sub>—Fe<sub>3</sub>C.

Окислительно-восстановительное взаимодействие карбонатов с металлами представляется одним из вероятных механизмов формирования изотопно-легкого углерода мантии за счет карбонатного вещества морских осадков, субдуцирующих в мантию. Данный механизм также позволяет формировать аномальные изотопно-тяжелые карбонаты, встреченные в кимберлитах Сибирской платформы.

Алмаз, графит, карбонатный расплав, металл-углеродный расплав, редокс-взаимодействие, изотопы углерода, фракционирование, эксперимент, высокие давления, высокие температуры

### CARBON ISOTOPE FRACTIONATION DURING METAL–CARBONATE INTERACTION AT THE MANTLE PRESSURES AND TEMPERATURES

### V.N. Reutsky, Yu.M. Borzdov, Yu.V. Bataleva, Yu.N. Palyanov

Subduction of marine carbonates is accompanied by numerous transformations and interactions, including reactions with reduced mantle rocks. At depths of 250-300 km, carbonates enter mantle zones where metallic iron can be stable. The interaction of carbonates with metals is one of the mechanisms of the release of elemental carbon and the formation of diamond. These processes are also accompanied by carbon isotope fractionation and can result in a significant isotopic heterogeneity of mantle carbon. In this work we study the partitioning of carbon isotopes between carbon and carbon-bearing phases obtained in experiments on the interaction of FeNi alloy with (Mg,Ca)CO<sub>2</sub>, which simulates mantle-crust redox reactions in the temperature range 800-1550 °C and at a pressure of 6.3 GPa. It has been established that at 800-1000 °C, the carbon of carbonate is reduced at the metal/carbonate interface and dissolves in the FeNi alloy. This process leads to a 17-20 ‰ depletion of the metal in the heavy carbon isotope. At temperatures above 1330 °C, the fractionation of carbon isotopes between carbonate and metal-carbon melts is reduced to 8.5 ‰, approaching the thermodynamic calcite-cohenite isotope equilibrium. At temperatures above 1400 °C, diamond crystallizes from metal-carbon and carbonate melts, which leads to isotopic depletion of the metal-carbon melt. As a result, the measured carbon isotope fractionation between the carbonate and metal-carbon melts increases and moves away from the thermodynamic CaCO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>C equilibrium line. The carbonate-metal redox interaction is supposed to be one of the probable mechanisms of the formation of isotopically light carbon in the mantle at the expense of the marine carbonate sediments subducted into the mantle. This mechanism also provides the formation of anomalous isotopically heavy carbonates found in kimberlites of the Siberian Platform.

Diamond, graphite, carbonate melt, metal-carbon melt, redox interaction, carbon isotopes, fractionation, experiment, high pressure, high temperature

© Реутский В.Н.<sup>⊠</sup>, Борздов Ю.М., Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., 2023

<sup>™</sup>e-mail: reutsky@igm.nsc.ru

#### введение

Взаимодействие металлов с карбонатами и их расплавами является одним из механизмов высвобождения элементарного углерода в мантии Земли [Rohrbach, Schmidt, 2011]. Такое взаимодействие сопровождается формированием минералов мантийных парагенезисов и изотопным фракционированием углерода [Palyanov et al., 2013]. Экспериментально показано, что при взаимодействии карбонатов щелочноземельных металлов с металлическим железом при высоких температурах и высоких давлениях за счет углерода карбоната образуются графит/алмаз и карбиды железа [Palyanov et al., 2013; Luth et al., 2022]. Благодаря изотопному фракционированию углерода при таком взаимодействии в экспериментах при давлении 6.5 ГПа в диапазоне температур от 1450 до 1550 °C углерод образующегося Fe<sub>3</sub>C в среднем на 6.5 ‰ легче, чем углерод (Ca,Mg,Fe)CO<sub>2</sub>. Расчеты приведенных отношений статистических сумм по состояниям изотопных форм (β-факторов) показывают, что равновесное фракционирование изотопов углерода между CaCO, и Fe<sub>2</sub>C при 1500 °C составляет 6.4 ‰ [Horita, Polyakov, 2015]. Установленные величины изотопного фракционирования углерода при взаимодействии металлического железа и карбонатов в мантийных условиях позволяют рассматривать редокс-взаимодействие в качестве одной из возможных причин возникновения значительных вариаций изотопных характеристик углерода мантии Земли. Образованные при металл-карбонатном взаимодействии изотопно-легкие карбиды железа могут впоследствии вступать в реакции [Bataleva et al., 2017], высвобождая обедненный тяжелым изотопом углерод и формируя изотопно-легкие минералы. Эффективность самодиффузии изотопов углерода в алмазе чрезвычайно низка [Koga et al., 2003] и не обеспечивает даже уравновешивания состава ростовых зон величиной несколько сотен микрометров в кристаллах, находящихся в мантии Земли на протяжении сотен тысяч и миллионов лет [Harte et al., 1999; Schulze et al., 2004]. Если при редокс-взаимодействии совместно с карбидами кристаллизуются изотопно-тяжелые алмазы, то такие алмазы сохраняют свой изотопный состав неизменным. Это может обеспечивать формирование различных по изотопному составу резервуаров углерода в мантии Земли, существование которых широко обсуждается в научной литературе [Deines, 2004; Stachel, Harris, 2009; Cartigny, 2010]. В то же время наличие в железе примесей других переходных металлов, например никеля или кобальта, затрудняет образование карбидов железа. Состав Fe-Ni-C рассматривается как основной металлический компонент мантии на глубинах 250—300 км [Rohrbach et al., 2014]. Помимо препятствования образованию карбидов железа, никель понижает температуру Fe-C эвтектики и уменьшает растворимость углерода в металлическом расплаве. Хотя субдуцирующая метасоматизированная кора отличается весьма низкими концентрациями никеля, в условиях холодной субдукции карбонатсодержащие слэбы могут достигать глубин 250 км и более, на которых содержания никеля значительны. Отсутствие карбидов может сократить масштаб разделения изотопов углерода в 3-4 раза, до величин 1.5-2.0 ‰, характерных для фракционирования между алмазом/графитом и карбонатом/карбонатным флюидом [Chacko et al., 1991; Deines, Eggler, 2009; Реутский и др., 2015]. В настоящей работе мы экспериментально исследовали распределение изотопов углерода при реакционном взаимодействии железоникелевого сплава с кальцийсодержащим магнезитом в интервале температур 800—1550 °С и давлении 6.3 ГПа, что охватывает диапазон условий субдукционных процессов, при которых такое взаимодействие наиболее вероятно.

#### МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛ

Эксперименты по реакционному взаимодействию FeNi сплава с (Mg,Ca)CO<sub>3</sub> в диапазоне температур от 800 до 1550 °C, давлении 6.3 ГПа и длительностях 35—105 ч проведены в ИГМ СО РАН на аппаратуре высокого давления БАРС. Методика и технические детали экспериментов подробно изложены в [Пальянов и др., 2023]. Исходный карбонат, являвшийся единственным источником углерода в системе, имел изотопный состав углерода –0.2 ‰ VPDB. После экспериментов исследовали изотопный состав углерода карбоната, а также новообразованных углеродных и углеродсодержащих фаз — графита, алмаза, металла с растворенным углеродом, металл-углеродного и карбонатного расплавов.

Эксперименты по металл-карбонатному взаимодействию проведены с применением «сэндвич»методики, разработанной ранее в работе [Palyanov et al., 2013]. При сборке внутри значительной по объему Pt-ампулы устанавливали образец, в центре которого располагался цилиндр, спрессованный из порошков Fe и Ni (валовой состав  $Fe_{90}Ni_{10}$ ), а капсула вокруг Fe Ni-металлического цилиндра состояла из Ca-содержащего магнезита ( $Mg_{0,9}Ca_{0,1}CO_3$ ). Исходная схема сборки представлена на рис. 1, *а*. Применение подобной «сэндвич»-схемы размещения реагентов обеспечивает условия для формирования в образцах чередующихся реакционных зон, содержащих новообразованные углеродные и углеродсодержащие фазы в различных ассоциациях (см. рис. 1, *б*, *в*).

Значительный объем ампул и большие навески исходных веществ позволяли отобрать углеродные и углеродсодержащие фазы из различных зон в количествах, достаточных для анализа изотопного состава углерода. Углеродсодержащий металл из центральных частей ампул измельчали механически и



Рис. 1. Исходная схема сборки ампул (a), примененная в «сэндвич»-экспериментах по металл-карбонатному взаимодействию, и схемы реакционного взаимодействия при наиболее низких ( $\delta$ ) и наиболее высоких температурах (b).

Dm — алмаз, Gr — графит.

отбирали под бинокуляром. Для выделения алмаза из FeNi сплава образцы растворяли в смеси разбавленных кислот (HCl и HNO<sub>3</sub>) при кипячении. Для растворения карбоната использовали горячую разбавленную соляную кислоту, а для растворения магнезиовюстита — разбавленную азотную кислоту. Графит удаляли при нагревании образцов в горячей окислительной смеси. Карбонат измельчали и под бинокуляром отбирали фрагменты без графита и алмаза.

Изотопный состав углерода полученных в экспериментах углеродных и углеродсодержащих фаз анализировали в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований (ИГМ СО РАН, Новосибирск) и в GFZ Potsdam. В ИГМ СО РАН исследованы изотопные характеристики углерода карбоната, графита, алмаза и углерода, растворенного в металле. Для изотопного анализа углерода карбонатов навеску образца нагревали в вакууме до 950 °C с одновременным сбором полученной при термическом разложении карбоната СО<sub>2</sub> на ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Измерение отношений изотопов углерода проводили на газовом масс-спектрометре Delta V Advantage в режиме двойного напуска. Для контроля процедур использовали изотопные стандарты NBS-18 (кальцит,  $\delta^{13}C = -5.014$  ‰ VPDB) и NBS-19 (известняк,  $\delta^{13}C = +1.95 \%$  VPDB), подготовленные аналогичным образом. Анализ изотопного состава углерода остальных углеродных и углеродсодержащих фаз проводили после их термического окисления при 950 °C в вакуумном реакторе в присутствии вакуумно-очищенного оксида меди. Для контроля процедур использовали изотопные стандарты: USGS-24 (графит,  $\delta^{13}C = -16.049$  ‰ VPDB), GR-770 (графит, δ<sup>13</sup>C = −24.65 ‰ VPDB) и RM18 (графит, δ<sup>13</sup>C = −7.01 ‰ VPDB). Воспроизводимость изотопного анализа по стандартам лучше 0.1 ‰ (2σ). Аналитическая погрешность единичных измерений не превышает 0.02 ‰. Все изотопные данные приведены в шкале VPDB — Венский аналог карбонатного вещества белемнитов из формации ПиДи.

В GFZ Potsdam определяли изотопный состав углерода отдельных кристаллов алмаза и графита в первую очередь из экспериментов, в которых количества графита и алмаза не позволяли применить объемное окисление. Исследования проводили на масс-спектрометре вторичных ионов Cameca IMS 1280-HR (SIMS) в многоколлекторном режиме. Отдельные кристаллы, полученные в экспериментах, и пришлифованные пластинки алмаза индивидуально монтировали в держатель из индия и напыляли токопроводящим покрытием (золото). Коррекцию на инструментальное фракционирование проводили с использованием параллельного измерения графита RM18 (δ<sup>13</sup>C = -7.01 ‰ VPDB) и алмаза DM 150 (δ<sup>13</sup>C = -24.5 ‰ VPDB) [Reutsky et al., 2017].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Детальный анализ фазообразования и реконструкция процессов взаимодействия в системе (FeNi)— (Mg,Ca)CO<sub>3</sub> представлены в работе [Пальянов и др., 2023]. В настоящем исследовании целесообразно остановиться только на наиболее принципиальных особенностях фазообразования и строения образцов. При температурах 800—1000 °C в образцах на контакте металлического цилиндра и карбоната установлено формирование узкой реакционной зоны, состоящей из магнезиовюстита ((Fe,Mg)O) и графита (рис. 2, *a*—*в*). Плавления содержимого ампул в данном интервале температур не происходит. При этом отмечено, что в процессе взаимодействия образуется раствор углерода в металле. При более высоких температурах ( $\geq 1200$  °C), помимо формирования реакционных зон из магнезиовюстита и графита, наблюдается плавление металла (с образованием расплава FeNi-C), а при 1330 °C начинается плавление





Fe,Ni-C — металл с растворенным углеродом, Mws — магнезиовюстит (Mg,Fe)O, Ms — магнезит MgCO<sub>3</sub>, Dol — доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Arg — арагонит CaCO<sub>3</sub>, Carb<sub>p-B</sub> — карбонатный расплав, FeNi-C<sub>p-B</sub> — металл-углеродный расплав.

карбоната (см. рис. 2, *г*, *д*). В экспериментах при 1400—1550 °С в образцах присутствуют и металл-углеродный, и карбонатный расплавы, и наряду с образованием графита в данных расплавах установлена спонтанная кристаллизация алмаза (см. рис. 2, *e*—*u*). Во всех экспериментах проанализирован изотопный состав углерода карбоната, графита, алмаза (при наличии) и углерода, растворенного в металле.

Применение метода масс-спектрометрии вторичных ионов к отдельным кристаллам алмаза и графита из экспериментов, в которых изотопный состав углерода графита и алмаза также был определен методом объемного окисления, показало хорошую сходимость результатов, что позволяет напрямую сравнивать результаты обоих методов. В то же время высокое пространственное разрешение SIMS позволило исследовать изменение изотопного состава углерода в направлении роста сравнительно круп-

№ экспери- мента	Т, °С	Зона металла		Зона магнезиовюстита + + графита	Зона карбоната		
		Растворенный в металле углерод	Алмаз	Графит	Остаток карбоната	Графит	Алмаз
1099	1550	-9.3	-2.74.7	-2.9	+0.1	_	-1.8
1103	1470	-9.1		-2.3	-0.6	-15.1	-5.3
1104	1400	-5.6	-1.42.9	-2.2	+0.2	-11.1 -6.6 -9.5	-2.0
1106	1330	-9.0		-6.0	-0.5	_	—
1024	1200	-12.0		-5.6	-0.3	_	—
1025	1000	-17.6		-10.0	-0.3	_	—
1090	900	-21.2		-2.4	-1.1	_	—
1089	800	-20.0	_	-11.3	-0.5		

Результаты изотопного анализа (‰) фаз углерода, полученных в экспериментах по металл-карбонатному взаимодействию при 6.3 ГПа

ных кристаллов алмаза из зоны металла. Перед проведением анализа изотопного состава углерода кристаллы были пришлифованы, и зоны их роста выведены на единую плоскость. Результаты изотопного анализа углерода всех углеродсодержащих фаз после экспериментов приведены в таблице. Ввиду наблюдаемых различий фазообразования в разных температурных интервалах целесообразно рассмотреть полученные изотопные данные для каждого такого интервала отдельно.

**800—1000** °C. Изотопный состав растворенного в металле углерода меняется с температурой экспериментов от -20.0 % при 800 °C до -17.6 % при 1000 °C. Валовой изотопный состав карбоната в этих экспериментах существенно не меняется и остается на уровне  $\delta^{13}$ С исходного карбоната. Таким образом, разница  $\delta^{13}$ С растворенного в металле углерода и карбоната отчетливо уменьшается с повышением температуры (рис. 3). Величина  $\delta^{13}$ С графита из реакционной зоны с магнезиовюститом варьирует от -2.2 до -11.3 % и не демонстрирует корреляции с температурой экспериментов. При этом графит всегда занимает промежуточное положение по изотопному составу углерода: он изотопно-легче карбоната, но изотопно-тяжелее растворенного в металле углерода.

**1200—1330** °C. В температурном интервале 1200—1330 °C доля тяжелого изотопа углерода в металле продолжает увеличиваться и его δ<sup>13</sup>C составляет –12.0 ‰ при 1200 °C и –9.0 ‰ при 1330 °C. Изотопный состав карбоната составляет –0.3…–0.5 ‰. Графит из реакционной зоны с магнезиовюститом более выдержан по изотопному составу в сравнении с низкотемпературными опытами и имеет δ<sup>13</sup>C –6.0 и –5.6 ‰ соответственно.

1400—1550 °С. Изотопный состав растворенного в металле углерода в экспериментах при 1470 и 1550 °С воспроизводится и имеет величину  $\delta^{13}$ С = -9.2 ± 1.0 ‰, что хорошо согласуется с  $\delta^{13}$ С раство-



Рис. 3. Измеренные соотношения изотопных составов углерода в зависимости от температуры в экспериментах по взаимодействию FeNi—(Mg,Ca)CO<sub>3</sub>.





# Рис. 4. Изотопный состав углерода алмазов из экспериментов № 1099 (1550 °С) (*a*, *в*) и № 1104 (1400 °С) (*б*, *г*):

а, б — кристаллы алмаза из карбонатного расплава; в, е — кристаллы алмаза из металл-углеродного расплава. Белые штриховые стрелки — направления роста кристаллов.

ренного в металле углерода в эксперименте при 1330 °С (-9.0 ‰). При 1400 °С растворенный в металле углерод несколько обогащен тяжелым изотопом ( $\delta^{13}C = -5.6$  ‰), что, однако, может быть связано с возможным присутствием в проанализированном материале микрокристаллов алмаза, которые, по полученным данным, значимо обогащены изотопом <sup>13</sup>С (см. таблицу). Графит из реакционной зоны с магнезиовюститом в этих экспериментах выдержан по изотопному составу углерода, и его величина  $\delta^{13}C$  слабо понижается с ростом температуры от -2.2 до -2.9 ‰. Алмазы, кристаллизовавшиеся из металлуглеродного расплава, имеют усредненные  $\delta^{13}C = -2.0$  ‰ при 1400 °С и -3.3 ‰ при 1550 °С.

Изотопный состав углерода карбонатного расплава варьирует около исходного значения, демонстрируя тенденцию к обогащению тяжелым изотопом до значений  $\delta^{13}C + 0.1...+0.2$  ‰. Графит из зоны карбоната имеет весьма широкие вариации  $\delta^{13}C$  (от –5 до –15 ‰) даже в одном эксперименте. Величина  $\delta^{13}C$  алмаза из зоны карбоната также значительно варьирует от –1.8 до –5.3 ‰.

Кристаллы алмаза, выросшие в зоне металла, достигают 1.7 мм, что позволило детально исследовать изменение величины δ<sup>13</sup>С в направлении их роста с помощью SIMS. Установлено монотонное уменьшение величины δ<sup>13</sup>С в направлении роста на 2.1 ‰ (№ 1099) и 1.5 ‰ (№ 1104), что значительно превышает погрешность измерений. В зоне карбоната малый размер кристаллов алмаза не позволил провести исследование с подобной детальностью (рис. 4).

#### обсуждение

Полученный комплекс изотопных данных однозначно свидетельствует, что в результате редоксвзаимодействия металлов с карбонатом происходит изотопное фракционирование углерода. Общий диапазон полученных в экспериментах величин  $\delta^{13}$ С составил 21.4 ‰ при единственном источнике углерода в виде исходного карбоната с  $\delta^{13}$ С = -0.2 ‰ VPDB. Величина равновесного фракционирования изотопов между соединениями обычно уменьшается с ростом температуры [Bottinga,1969; Richet et al., 1977]. Это связано с тем, что приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм (β-факторы) отдельных соединений уменьшаются с ростом температуры и достигают единицы при бесконечно высокой температуре, что означает отсутствие изотопного фракционирования между этими соединениями [Bigeleisen, Mayer, 1947]. Наблюдаемое в наших экспериментах уменьшение величины изотопного фракционирования углерода между углеродными и углеродсодержащими фазами с ростом температуры соответствует этим закономерностям. Аналогичные зависимости установлены нами ранее для изотопного фракционирования углерода в экспериментах по росту алмаза в области его термодинамической стабильности в различных модельных алмазообразующих средах [Реутский и др., 2015]. Из известных соединений углерода карбиды металлов (Fe<sub>r</sub>C<sub>v</sub>, SiC) максимально обеднены тяжелым изотопом углерода ввиду очень малых β-факторов [Horita, Polyakov, 2015]. Это подтверждается соотношениями изотопных составов углерода минералов в природных ассоциациях с карбидами [Trumbull et al., 2009; Mikhail et al., 2014; Shatsky et al., 2020] и экспериментальными данными по изотопному составу карбидов железа, полученных в HTHP экспериментах [Palyanov et al., 2013]. Во всех случаях кристаллические Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub> и SiC являются самыми изотопно-легкими углеродсодержащими компонентами исследованных ассоциаций. В настоящей работе мы успешно блокировали кристаллизацию карбидов железа добавлением никеля, что также снижает температуру плавления металла и сокращает растворимость углерода в металле. Согласно полученным нами данным наиболее изотопно-легким во всех случаях является углерод, растворенный в металле. При закалке этот углерод образует хлопья и глобулы, имеющие низкоупорядоченную графитоподобную структуру [Reutsky et al., 2008; Пальянов и др., 2023]. В расплавленном металле данный углерод может формировать различные комплексы с атомами железа и никеля. Поскольку величину равновесного фракционирования изотопов между соединениями определяют их  $\beta$ -факторы, которые зависят в том числе от структуры соединений,  $\beta$ -фактор растворенного в металле углерода может быть близок таковому карбидов, т. е. быть заметно меньше β-фактора других, более окисленных, соединений углерода.

Единственным источником углерода в наших экспериментах был карбонат с  $\delta^{13}$ C = -0.2 ‰ VPDB. Отсутствие значимых изменений изотопного состава углерода карбоната после экспериментов объясняется несколькими факторами. Во всех наших экспериментах количество карбонатного углерода значительно превосходит количество углерода всех других углеродных и углеродсодержащих фаз. Реакции восстановления углерода карбонатов при взаимодействии с металлом, особенно при температурах, не достаточных для плавления карбонатов, протекают локально, непосредственно на контакте карбоната с металлом. Самодиффузия изотопов углерода в кристаллическом карбонате не в состоянии обеспечить достижения изотопного переуравновешивания углерода даже при высоких температурах наших экспериментов [Labotka et al., 2000]. Данный тезис подтверждается тем, что в опытах при температурах ниже 1400 °C, в которых плавления карбоната не зафиксировано, величина  $\delta^{13}$ С карбоната не отличима от изотопного состава углерода исходного карбоната. При этом в экспериментах при температуре 1400 °C и выше, в которых взаимодействовали расплавы карбоната и металла, оставшийся карбонат демонстрирует обогащение тяжелым изотопом углерода в сравнении с исходным  $\delta^{13}$ С (см. таблицу).

800—1000 °С. При низких температурах на контакте карбоната и металла локализованно протекали окислительно-восстановительные реакции, в результате которых высвобождался элементарный углерод. Описываемый процесс детально рассмотрен в [Пальянов и др., 2023] и схематически может быть записан следующим образом:

$$(Mg,Ca)CO_3 + (FeNi)_{Metann} \rightarrow (Fe,Mg)O + C^0_{rpa\phi ur} + (NiFe-C)_{Metann} + (Ca,Mg)CO_3.$$

При отсутствии активного транспорта вещества в реакционном объеме во взаимодействии участвует только часть карбоната, непосредственно контактирующая с металлом. Высвобождающийся в результате взаимодействия углерод имел изотопный состав исходного карбоната и постепенно диффундировал в твердый металл. По достижении определенного пересыщения углерод кристаллизовался в виде графита на контакте металла и карбоната. Наблюдаемые в экспериментах при 800—1000 °С огромные изотопные эффекты ( $\delta^{13}C_{\text{карбонат}}$ — $\delta^{13}C_{\text{FeNi-C}}$  до 20 ‰) могут являться результатом не столько реакций взаимодействия и переуравновешивания, сколько следствием кинетического изотопного фракционирования углерода при его диффузии в твердый металл. Эффективность изотопного обмена в твердом веществе ограниченна. При этом процессы направленного транспорта сами являются мощными механизмами элементного и изотопного фракционирования. Это объясняет наблюдаемые изотопные эффекты, значительно превышающие расчетное равновесное фракционирование изотопов углерода между карбонатом и карбидом железа (рис. 5). Известно [Mueller et al., 2014], что разделение изотопов углерода при диффузии углерода в металлическом железе при 1.5 ГПа и 1000 °С превышает 20 ‰. Это близко к величинам, установленным нами в экспериментах при 800—900 °С. На основе этой аналогии можем предположить, что в низкотемпературных экспериментах могло проявиться влияние разной скорости диффузии тяжелого и легкого изотопов углерода в твердом металле. Результатом влияния кинетических изотопных эффектов при температурах 800—1000 °C могут быть и широкие вариации δ<sup>13</sup>С новообразованного графита. В результате направленного процесса кристаллизации графита вне поля его термодинамической стабильности распределение изотопов между продуктами реакций определяют не равновесные, а кинетические изотопные эффекты, что может способствовать формированию неоднородностей изотопного состава углерода графита.

Альтернативным сценарием происхождения наблюдаемого значительного разделения изотопов углерода в наших низкотемпературных экспериментах может быть формирование в реакционном



# Рис. 5. Зависимость величины изотопного фракционирования между карбонатом и углеродом в Fe Ni сплаве от температуры взаимодействия.

Точками показаны измеренные в экспериментах величины, линия соответствует термодинамическому изотопному равновесию кальцит—когенит [Horita, Polyakov, 2015].

объеме флюидной фазы, способной растворять карбонат и транспортировать его в пределах реакционного объема. Легкие изотопологи карбоната активнее вступают в реакции и могут быть легче подвержены растворению в ограниченном объеме флюида в сравнении с карбонатом, состоящим из тяжелых изотопов

[Kueter et al., 2020]. Таким образом, участие флюида также может обусловливать обогащение легким изотопом растворенного в металле углерода при температурах ниже плавления карбоната. Оценка адекватности величины такого эффекта невозможна ввиду отсутствия данных. Весьма вероятно, что в наших низкотемпературных экспериментах оба механизма могли вносить определенный вклад.

**1200—1330** °C. В диапазоне температур 1200—1330 °C расплавленный металл реагировал с твердым карбонатом. Разница  $\delta^{13}$ С карбоната и растворенного в металле углерода уменьшается с ростом температуры, продолжая тренд из области более низких температур, и приближается к линии изотопного равновесия кальцит—когенит (см. рис. 5). Изотопный состав графита при этом установился на уровне 5.3—5.4 ‰ легче карбоната, что примерно в 2 раза больше термодинамически равновесных значений [Chacko et al., 1991]. При температурах экспериментов графит является метастабильной фазой и на его изотопный состав неизбежно влияет множество факторов. Тем не менее существенно меньший разброс величин  $\delta^{13}$ С графита в этих экспериментах свидетельствует о более благоприятных условиях для изотопного обмена углерода в системе. В частности, в расплавленном металле диффузионное разделение изотопов углерода становится маловероятным.

1400—1550 °С. В экспериментах при 1400—1550 °С металл и карбонат взаимодействовали в расплавленном состоянии. Благодаря более эффективному изотопному обмену, растворенный в металле углерод и графит из реакционной зоны с магнезиовюститом имеют устойчивые  $\delta^{13}$ C. Образование кристаллических фаз происходило из более изотопно-гомогенных сред. Существенное обогащение тяжелым изотопом углерода металлического расплава в эксперименте при температуре 1400 °C (см. рис. 3, 5) может объясняться вероятным присутствием в проанализированном металле микрокристаллов алмаза. В данном эксперименте алмаз, кристаллизовавшийся из металл-углеродного расплава, имеет утяжеленный изотопный состав углерода ( $\delta^{13}$ C от -1.4 до -2.9 ‰) (см. таблицу). Кристаллизация алмаза также могла повлиять на наблюдаемое распределение изотопов углерода в опытах при температурах выше 1400 °С тем, что алмаз не участвует в изотопном обмене после кристаллизации [Koga et al., 2003]. Зафиксированное с помощью SIMS уменьшение  $\delta^{13}$ С алмаза в направлении его роста (см. рис. 4, *в*, *г*) указывает на поступательное исчерпание раствора углерода тяжелым изотопом. Это характерно для роста алмаза в металл-углеродных системах, в которых избирательный захват тяжелого изотопа углерода растущим алмазом обусловливает понижение δ<sup>13</sup>С раствора углерода в расплаве металла и дальнейшее образование все более изотопно-легких зон роста алмаза [Reutsky et al., 2008]. Избирательная фиксация тяжелого изотопа углерода алмазом из металл-углеродного расплава при сохранении валового изотопного состава карбоната может объяснять более высокие наблюдаемые величины фракционирования изотопов углерода между растворенным в металле углеродом и карбонатом по сравнению с равновесными значениями кальцит-когенит (см. рис. 5). Исчерпание металл-углеродного раствора в отношении тяжелого изотопа углерода в результате кристаллизации алмаза делает раствор углерода в металле изотопно-легче, чем он должен быть относительно карбоната при рассматриваемых температурах (см. рис. 5).

Кристаллизовавшийся в зоне металла алмаз в среднем изотопно-легче, чем алмаз, образовавшийся в зоне карбоната в одном и том же эксперименте (см. таблицу). При этом алмаз из обеих зон весьма неоднороден по изотопному составу углерода, и диапазоны вариаций  $\delta^{13}$ С алмазов как из металлического, так и из карбонатного расплава полностью перекрываются. Существенный вклад в эту неоднородность вносят также и кинетические изотопные эффекты. Возможные причины наблюдаемых в экспериментах масштабов изотопного фракционирования углерода. Наблюдаемые бо́льшие по сравнению с равновесными величины фракционирования изотопов углерода между карбонатом и растворенном в металле углеродом отчасти могут быть результатом разных  $\beta$ -факторов карбонатов кальция и магния. По расчетам [Deines, 2004] при 800 °C магнезит на ~1 ‰, а доломит на 0.3 ‰ изотопно-тяжелее кальцита, что увеличивает изотопное фракционирование углерода между когенитом и соответствующим карбонатом. Однако очевидно, что исключительно эффект состава карбоната слишком мал, чтобы являться единственной причиной наблюдаемых отличий.

Значительный интерес представляет возможное влияние транспорта углерода на разделение его изотопов в экспериментах при 800—1000 °C. Т. Мюллер с соавторами [Mueller et al., 2014] проводили эксперименты по диффузии углерода, используя два блока металлического железа с резко отличной концентрацией углерода (11 500 и 150 мг/г C). В наших экспериментах углерод карбоната, высвобождаемый благодаря окислительно-восстановительной реакции, диффундировал в твердый металл. Таким образом, наряду с градиентом концентрации углерода в наших опытах имеется вещественная граница сред с различной структурой и химическим составом. Наличие углерода в металле после экспериментов и зависимость его изотопного состава от температуры эксперимента указывает на успешную транспортировку извлеченного из карбоната углерода в твердый FeNi сплав при давлении 6.3 ГПа. Наблюдаемые величины фракционирования изотопов углерода при 800—1000 °C значительно превышают равновесные коэффициенты фракционирования изотопов углерода между CaCO<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>C [Horita, Polyakov, 2015] и в то же время соответствуют порядку величин (20—30 ‰) разделения изотопов углерода в результате диффузии углерода в металлическом железе [Mueller et al., 2014].

Природные обстановки. При субдукции карбонатного вещества в мантию Земли какая-то часть карбоната неизбежно реагирует с восстановленными породами мантии, в которые погружается субдуцирующий слэб. Высвобождаемый при этом элементарный углерод исходно имеет  $\delta^{13}$ С карбоната либо может быть несколько обогащен легким изотопом в случае генерации флюида, способного растворять карбонатное вещество. При взаимодействии, не сопровождаемом плавлением пород, этот углерод диффундирует в доступные кристаллические структуры либо образует собственные кристаллические фазы. В случае образования флюида, относительно (карбоната) изотопно-легкий флюид может удаляться из зоны взаимодействия, оставляя карбонат обогащенным тяжелым изотопом. Растворимость углерода в силикатных минералах чрезвычайно низка [Keppler et al., 2003; Shcheka et al., 2006], поэтому при наличии металлов углерод будет накапливаться именно в металле. Такое направленное распределение углерода может сопровождаться значительным изотопным фракционированием (изотопное фракционирование карбонат-карбид и диффузионное разделение изотопов углерода) и позволить сформировать локальные резервуары углерода с изотопным составом в диапазоне от нуля ( $\delta^{13}$ С морских карбонатов) до -20 ‰ и ниже («органическое вещество» и результат диффузионного фракционирования). Со временем, благодаря изотопному обмену углерода, происходит выравнивание составов соседствующих минералов, но в случае кристаллизации алмаза конкретное отношение изотопов углерода в алмазе останется неизменным. Таким образом, в результате единого геологического процесса из единого источника углерода возможно формирование углеродсодержащих минералов, включая алмаз, с весьма контрастными изотопными характеристиками. Состав металла и возможность образования карбидов железа незначительно влияют на масштабы изотопного фракционирования углерода между карбонатной формой и раствором углерода в металле.

При плавлении вещества фракционирование изотопов углерода лимитируется процессами окислительно-восстановительного взаимодействия и кристаллизации углеродных фаз. Взаимодействие металлических и карбонатных расплавов обеспечивает кристаллизацию алмаза как в восстановленной, так и в окисленной частях системы. Распределение изотопов углерода между расплавами соответствует фракционированию между карбидом железа и карбонатом независимо от возможности кристаллизации карбидов. При этом из металл-углеродного расплава образуются алмазы изотопно-тяжелее расплава, а в карбонатном расплаве растут алмазы изотопно легче карбоната. Это приводит к тому, что при контрастных изотопных характеристиках углерода взаимодействующих расплавов величины  $\delta^{13}$ C алмазов, растущих в карбонатном и в металлическом расплавах, в среднем не будут значительно отличаться. Поскольку в расплавленном карбонате изотопный обмен обеспечивает объемное усреднение изотопного состава углерода, его взаимодействие с металлом и кристаллизация алмаза могут значительно обогатить карбонат тяжелым изотопом. В кимберлитах тр. Удачная были обнаружены аномально обогащенные тяжелым изотопом углерода карбонатные образования — автолиты с  $\delta^{13}$ С до +31 ‰ [Галимов, Уханов, 1989]. Морфология этих образований указывает на их магматическое происхождение и ксеногенное положение в кимберлите. Природа столь значительного обогащения этих карбонатов тяжелым изотопом углерода так и осталась невыясненной. В свете наших экспериментов можно предположить, что эти автолиты могут представлять собой остаточные расплавы субдуцированного карбоната, углерод которых фракционировал в окислительно-восстановительном взаимодействии с восстановленным субстратом мантии, включая металлические расплавы. Известно, что многие алмазы Сибирской платформы образованы при участии субдуцированного вещества [Galimov, 1991; Шацкий и др., 2016; Zemnukhov et al., 2020]. Имеются также находки включений самородных металлов и карбидов металлов в алмазах северо-восточной окраины Сибирской платформы [Shatsky et al., 2020].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен комплекс экспериментальных данных по распределению изотопов углерода при взаимодействии FeNi-сплава с (Mg,Ca)CO<sub>3</sub>, моделирующим мантийно-коровые редокс-реакции в диапазоне температур 800—1550 °С при давлении 6.3 ГПа. Установлено, что за счет единственного источника углерода — исходного карбоната — в результате редокс-взаимодействия образуются различные углеродные и углеродсодержащие фазы: раствор углерода в металле, метастабильный графит, алмаз, металл-углеродный и карбонатный расплавы. Максимальное фракционирование изотопов углерода достигается в условиях холодной субдукции при температурах 800—900 °С, когда углерод в металле обедняется тяжелым изотопом более чем на 20 ‰. В целом наблюдаемое изотопное фракционирование между образовавшимся раствором углерода в Fe-Ni расплаве и (Mg,Ca)CO<sub>3</sub> достаточно хорошо аппроксимируется линией термодинамического изотопного равновесия кальцит-когенит [Horita, Polyakov, 2015]. Величина фракционирования значительно не меняется из-за отсутствия кристаллических карбидов железа, образование которых затрудняется присутствием в сплаве примеси никеля. Рассмотренное взаимодействие представляется одним из наиболее вероятных механизмов формирования изотопно-легкого углерода мантии за счет карбонатного вещества морских осадков, погружающихся в мантию в ходе субдукции. Также по данному механизму могут формироваться аномальные изотопно-тяжелые карбонаты, встречающиеся в кимберлитах. В зонах «холодной» субдукции, благодаря проявлению диффузионного фракционирования изотопов углерода в отсутствие плавления вещества, величины разделения изотопов углерода могут значимо превышать термодинамически равновесные.

Авторы выражают глубокую признательность коллективу лаборатории масс-спектрометрии вторичных ионов центра Геонаук им. Гельмгольца в Потсдаме (GFZ Potsdam) Dr. Michael Wiedebeck, Dr. Frederic Couffignal, Dr. Alexander Rocholl и Uwe Dittmann за предоставленную возможность анализа изотопного состава углерода полученных в экспериментах микрокристаллов графита и алмаза с высоким пространственным разрешением.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00075, https://rscf. ru/project/19-17-00075/. Методическая и инструментальная базы исследований стабильных изотопов и проведения экспериментов при высоких температурах и давлениях разработаны и поддерживаются по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400171-5, 122041400159-3).

#### ЛИТЕРАТУРА

Галимов Э.М., Уханов А.В. Природа карбонатного компонента кимберлитов // Геохимия, 1989, № 3, с. 337—348.

Пальянов Ю.Н., Баталева Ю.В., Борздов Ю.М., Куприянов И.Н., Нечаев Д.В. Экспериментальное моделирование мантийно-корового взаимодействия в системе металл—карбонат, условия кристаллизации и индикаторные характеристики алмаза // Геология и геофизика, 2023, т. 64, с. 1073—1094, doi: 10.15372/GiG2023110.

Реутский В.Н., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Сокол А.Г. Изотопное фракционирование углерода при кристаллизации алмаза в модельных системах // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 308—315.

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. Свидетельства присутствия субдукционного компонента в алмазоносной мантии Сибирского кратона // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (1), с. 143—162.

**Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Bayukov O.A., Zdrokov E.V.** Iron carbide as a source of carbon for graphite and diamond formation under lithospheric mantle P-T parameters // Lithos, 2017, v. 286—287, p. 151—161.

**Bigeleisen J., Mayer M.G.** Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions // J. Chem. Phys., 1947, v. 15, p. 261–267.

Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcitecarbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor // Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, v. 33 (1), p. 49-64.

**Cartigny P.** Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana) // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 296 (3-4), p. 329-339.

**Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R.** Oxygen and carbon isotope fractionations between CO<sub>2</sub> and calcite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55 (10), p. 2867—2882. **Deines P.** Carbon isotope effects in carbonate systems // Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, v. 68 (12), p. 2659—2679.

**Deines P., Eggler D.H.** Experimental determination of carbon isotope fractionation between CaCO<sub>3</sub> and graphite // Geochim. Cosmochim. Acta, 2009, v. 73 (24), p. 7256—7274.

**Galimov E.M.** Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55 (6), p. 1697—1708.

Harte B., Fitzsimons I.C.W., Harris J.W., Otter M.L. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to cathodoluminescence characteristics for some diamonds from the Kaapvaal Province, S. Africa // Mineral. Mag., 1999, v. 63 (6), p. 829–856.

Horita J., Polyakov V.B. Carbon-bearing iron phases and the carbon isotope composition of the deep Earth // PNAS, 2015, v. 112 (1), p. 31—36.

**Keppler H., Wiedenbeck M., Shcheka S.S.** Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle // Nature, 2003, v. 424 (6947), p. 414—416.

Koga K.T., Van Orman J.A., Walter M.J. Diffusive relaxation of carbon and nitrogen isotope heterogeneity in diamond: a new thermochronometer // Phys. Earth Planet. Inter., 2003, v. 139 (1–2), p. 35–43.

Kueter N., Schmidt M.W., Lilley M.D., Bernasconi S.M. Kinetic carbon isotope fractionation links graphite and diamond precipitation to reduced fluid sources // Earth Planet. Sci. Lett., 2020, v. 529, p. 115848.

Labotka T.C., Cole D.R., Riciputi L.R. Diffusion of C and O in calcite at 100 MPa // Am. Mineral., 2000, v. 85 (3-4), p. 488-494.

Luth R.W., Palyanov Yu.N., Bureau H. Experimental petrology applied to natural diamond growth // Rev. Mineral. Geochem., 2022, v. 88 (1), p. 755–808.

Mikhail S., Guillermier C., Franchi I.A., Beard A.D., Crispin K., Verchovsky A.B., Jones A.P., Milledge H.J. Empirical evidence for the fractionation of carbon isotopes between diamond and iron carbide from the Earth's mantle // Geochem. Geophys. Geosyst., 2014, v. 15 (4), p. 855—866.

**Mueller T., Watson E.B., Trail D., Wiedenbeck M., Van Orman J., Hauri E.H.** Diffusive fractionation of carbon isotopes in γ-Fe: Experiment, models and implications for early solar system processes // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014, v. 127, p. 57–66.

Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // PNAS, 2013, v. 110 (51), p. 20408—20413.

**Reutsky V.N., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N.** Carbon isotope fractionation associated with HPHT crystallization of diamond // Diamond Relat. Mater., 2008, v. 17 (11), p. 1986—1989.

**Reutsky V.N., Shiryaev A.A., Titkov S.V., Wiedenbeck M., Zudina N.N.** Evidence for large scale fractionation of carbon isotopes and of nitrogen impurity during crystallization of gem quality cubic diamonds from placers of North Yakutia // Geochem. Int., 2017, v. 55 (11), p. 988—999.

**Richet P., Bottinga Y., Javoy M.** A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules // Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 1977, v. 5, p. 65—110.

**Rohrbach A., Schmidt M.W.** Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling // Nature, 2011, v. 472 (7342), p. 209–212.

**Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans C.H., Klemme S.** The stability of Fe–Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 2014, v. 388, p. 211–221.

Schulze D.J., Harte B., Valley J.W., Channer D.M.D. Evidence of subduction and crust-mantle mixing from a single diamond // Lithos, 2004, v. 77 (1-4), p. 349-358.

Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M., Wirth R., Kalinina V.V., Sobolev N.V. Diamond-rich placer deposits from iron-saturated mantle beneath the northeastern margin of the Siberian Craton // Lithos, 2020, v. 364—365, p. 105514.

Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H. Carbon solubility in mantle minerals // Earth Planet. Sci. Lett., 2006, v. 245 (3–4), p. 730–742.

Stachel T., Harris J.W. Formation of diamond in the Earth's mantle // J. Phys.: Condens. Matter, 2009, v. 21 (36), p. 364206.

**Trumbull R.B., Yang J.S., Robinson P.T., Di Pierro S., Vennemann T., Wiedenbeck M.** The carbon isotope composition of natural SiC (moissanite) from the Earth's mantle: New discoveries from ophiolites // Lithos, 2009, v. 113 (3—4), p. 612—620.

Zemnukhov A.L., Reutsky V.N., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Zhelonkin R.Y., Kalinina V.V. Subduction related population of diamonds in Yakutian placers, northeastern Siberian platform // Contrib. Mineral. Petrol., 2020, v. 175 (11), p. 1—11.