

Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10–22 ГПа

А. В. Спивак¹, Л. С. Дубровинский², Ю. А. Литвин¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

²Баварский Геоинститут, Германия

spivak@iem.ac.ru, факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8(496) 522 5876

Ключевые слова: сверхглубинные алмазы, переходная зона, нижняя мантия, материнские среды, карбонатные расплавы, фазовая диаграмма СаСО₃.

Ссылка: Спивак, А.В., Л.С. Дубровинский, Ю.А. Литвин (2011), Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10–22 ГПа, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6090, doi:10.2205/2011NZ000220.

В образовании алмазообразующей карбонатитовой среды решающая роль, вероятно, у карбонатных расплавов, т. к. они – эффективные растворители силикатов, алюмосиликатов, оксидов и основа полностью смесимых карбонатно-силикатных и карбонатно-силикатно-оксидных расплавов. Твердый углерод (алмаз, метастабильный графит) хорошо растворим в этих расплавах в атомарном виде в *PT*-условиях стабильности алмаза [Spivak et al., 2008]. В настоящее время сведения о фазовом состоянии карбонатов в условиях переходной зоны и нижней мантии противоречивы.

По характеру превращений СаСО₃ в ударно-динамических экспериментах при 3200–3500 К до 80 ГПа допускается [Ivanov A.B., Deutsch A., 2002], что его расплав испытывает разложение по реакции СаСО₃ = СаО + СО₂. Однако в ударном эксперименте не могли быть получены прямые доказательства, происходила ли реакция разложения расплава карбоната при максимальной степени сжатия или же под действием высокой остаточной температуры после кратковременной разгрузки до нормального давления. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные данные с учетом расчетных уравнений состояния СаСО₃ и продуктов его разложения СаО и СО₂ обобщены в виде фазовой диаграммы СаСО₃ (рис. 1). До 7 ГПа кривая конгруэнтного плавления СаСО₃ изучена в статическом эксперименте [Irving A.J., Wyllie P.J., 1973] и экстраполирована на основе уравнения состояния.

В интервале 10–30 ГПа поле конгруэнтного плавления СаСО₃ ограничено кривой плавления СаСО₃ при 2100–2500 К, а со стороны высоких температур 3500–3800 К – предполагаемой кривой разложения расплава СаСО₃ на СаО и СО₂ (рис. 1).

Между тем, точное понимание физико-химического поведения СаСО₃ и других карбонатов имеет принципиальное значение для ряда важнейших проблем минералогии и геохимии переходной зоны и нижней мантии Земли, в особенности таких, как генезис сверхглубинных алмазов, а также происхождение и эволюция карбонат-содержащих расплавов (карбонатитов, кимберлитов и др.).

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение фазового состояния СаСО₃ при статических давлениях 11–22 ГПа, создаваемых в аппарате с алмазными наковальнями, и температуре до 3500 К, получаемой в результате лазерного нагрева сильно сжатого образца (об устройстве аппарата см. [Eremets M., 1996]). *PT*-параметры экспериментов согласуются с физическими условиями образования сверхглубинных алмазов, которые перекрываются с вероятным полем конгруэнтного плавления Са-карбоната (рис. 1). Важная особенность данной работы - использование изотопно индивидуального карбоната Са¹³СО₃, что исключает возможность искажения результатов при непредвиденном попадании в продукты эксперимента углерода ¹²С из наковален, которые изготовлены из природного алмаза.

Стартовыми материалами служили химические реактивы состава Са¹³СО₃ (полученного на основе изотопа ¹³С). Экспериментальный образец представляет собой два слоя порошка Са¹³СО₃, между которыми размещен тонкий слой порошка платины. Образец помещается в отверстие диаметром 150 мкм, заполненное инертным газом неоном, в металлической прокладке из рения, которая зажимается между алмазными наковальнями с рабочими поверхностями 350 мкм (рис. 2). Послойное расположение карбоната обеспечивает наблюдение за ним в опыте (изображение сильно сжатого вещества сквозь прозрачные алмазные наковальни выводится на экран монитора), а высокая температура генерируется в платине лазерным пучком, который свободно проходит к ней сквозь слой карбоната. Для нагрева используется Nd:YLF инфракрасный лазер (длина волны 1064 нм). Продолжительность нагрева - около 5 мин. Осуществляется локальный нагрев участков образца

СПИВАК И ДР.: КОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ Са-КАРБОНАТА

диаметром около 50 мкм, а области, не затронутые лазерным лучом, удобны для сравнения измененных участков с исходными.

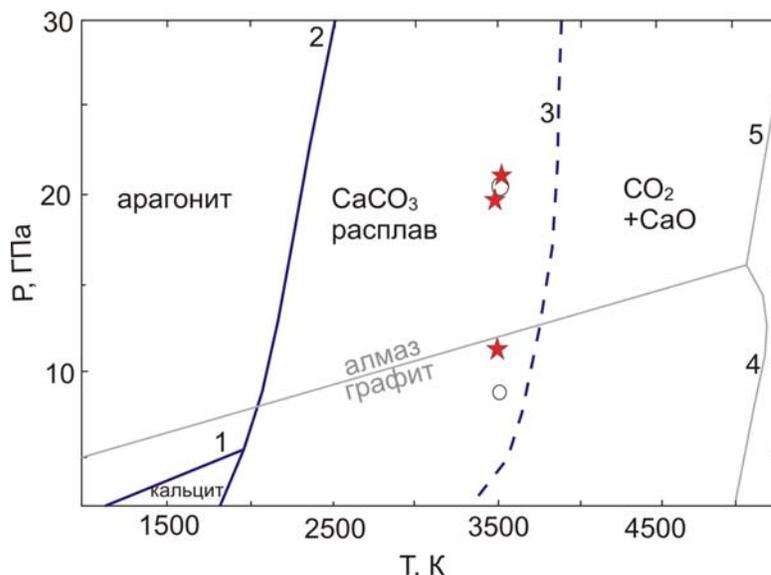


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния Са-карбоната по [Ivanov A.B., Deutsch A., 2002] (толстые линии), совмещенная с диаграммой состояния углерода по [Bundy F.P et al., 1996] (тонкие линии). Обозначения: 1 – граница полиморфного превращения кальцит-аргонит, 2 – кривая конгруэнтного плавления кальцита и аргонита, 3 – кривая разложения расплава Са-карбоната на СаО и СО₂, 4 – кривая плавления графита, 5 – кривая плавления алмаза. Звездочки – экспериментальные точки авторов, кружочки – экспериментальные точки по работе [Bayarjargal L. et al., 2010]

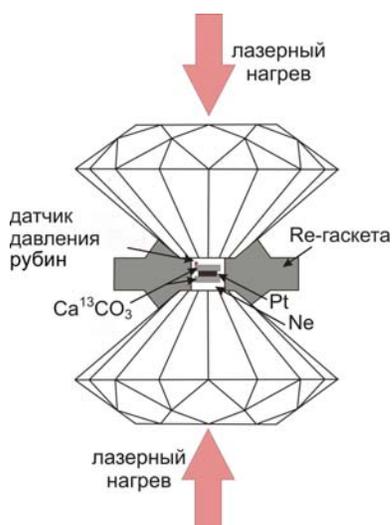


Рис. 2. Аппарат с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (схема рабочей зоны).

Давление в образце определяется по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером ~5 мкм располагается внутри образца. Продукты эксперимента изучаются методом микро-рамановской спектроскопии. После окончания нагрева температура образца, который по-прежнему находится в рабочей зоне в отверстии в ренийевой прокладке в состоянии сильного сжатия, понижается до комнатной. Для регистрации рамановских спектров используется система LabRam с He-Nd-лазером (возбуждаемая длина волны 632 нм). Спектры от различных участков образца накапливаются и при постепенной декомпрессии, как и после закалки, когда образец полностью извлечен из рабочего отверстия в ренийевой прокладке

В результате экспериментов при 20–22 ГПа и 3500 К (рис. 1) были получены образцы (рис. 3) с видимым участком плавления карбоната кальция (размером около 50 мкм). Образец в эксперименте при 11 ГПа и 3500 К визуально не отличался от них, хотя в его составе по рамановским спектрам было идентифицировано некоторое количество графита. По периметру образцы сильно не прогревались, и эти области использовались для сравнительных оценок. Рамановские спектры образцов под давлением регистрировались до и после нагрева. Также снимались спектры «сравнения» $\text{Ca}^{12}\text{CO}_3$ и $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$, а также графита на основе изотопов ^{12}C и ^{13}C .

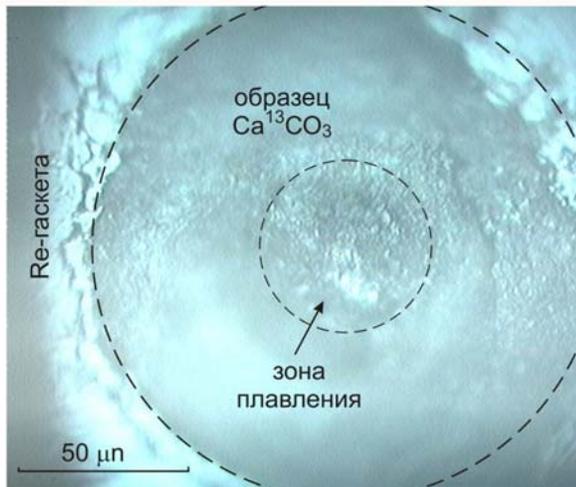


Рис. 3. Вид образца $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ после плавления и закалки под давлением

Представительные рамановские спектры различных веществ представлены на рис.4. При нормальных условиях рамановские спектры $\text{Ca}^{12}\text{CO}_3$ имеют характерные полосы 155, 280, 712 и 1086 cm^{-1} . Для спектров $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ характерны смещенные основные полосы 153, 278, 710, 1086 cm^{-1} , а для графита на основе изотопа ^{13}C - полосы 1278 и 1535 cm^{-1} . В экспериментах при достаточно высоких давлениях и температурах кальцит на основе изотопа ^{13}C переходит в арагонит, о чем свидетельствуют характерные для арагонита полосы 703 и 197 cm^{-1} (с учетом их смещения из-за присутствия изотопа ^{13}C). Наиболее интенсивная полоса 1086 cm^{-1} характерна для обеих полиморфных модификаций карбоната кальция и не может быть использована для них в качестве отличительной особенности.

В центральных участках диаметром около 50 мкм после их нагревания до 3000 К при 20–22 ГПа был обнаружен графит на основе изотопа ^{12}C . На рамановских спектрах экспериментальных образцов появляются полосы, которые характерны для графита ^{12}C , в том числе широкая полоса с максимумом в интервале 1580–1585 cm^{-1} , известная как «полоса G», а также широкая полоса с максимумом в интервале 1340–1355 cm^{-1} – «полоса D». Положение и полуширина полосы G во многом определяются совершенством структуры графита, а положение полосы D отождествляется с различными типами нарушения порядка в структуре графита. Поскольку в качестве стартового вещества был использован $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$, возможность образования графита ^{12}C за счет углерода ^{13}C из этого карбоната следует полностью исключить. Источником углерода для графита ^{12}C мог быть только углерод алмазных наковален. Нельзя исключить, что в опытах, описанных в работе [Bayarjargal L. et al., 2010], происходило то же самое. Таким образом, с уверенностью можно говорить об эффекте конгруэнтного плавления $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ в экспериментах при 3000–3500 К и 20 ГПа. Вместе с тем, рамановские спектры образца, полученного при 11 ГПа и 3500 К, содержат широкую полосу G с максимумом в интервале 1528–1537 cm^{-1} , «отголосок» полосы 1580 cm^{-1} и полосу D с максимумом в интервале 1275–1285 cm^{-1} . В данном случае можно говорить об образовании графитовой фазы, источником для которой послужил углерод из карбоната кальция на основе изотопа ^{13}C . Реальность такого процесса поддерживается тем, что *PT*-параметры обсуждаемого опыта относятся к соответствующему полю на фазовой диаграмме углерода (рис. 1). Этот факт может свидетельствовать о реальности процесса неполного разложения $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ по двухступенчатому механизму, который обсуждается в работе [Bayarjargal L. et al., 2010]. В рамановских спектрах «непрогретых» участков образца характерные полосы для графита не наблюдались.

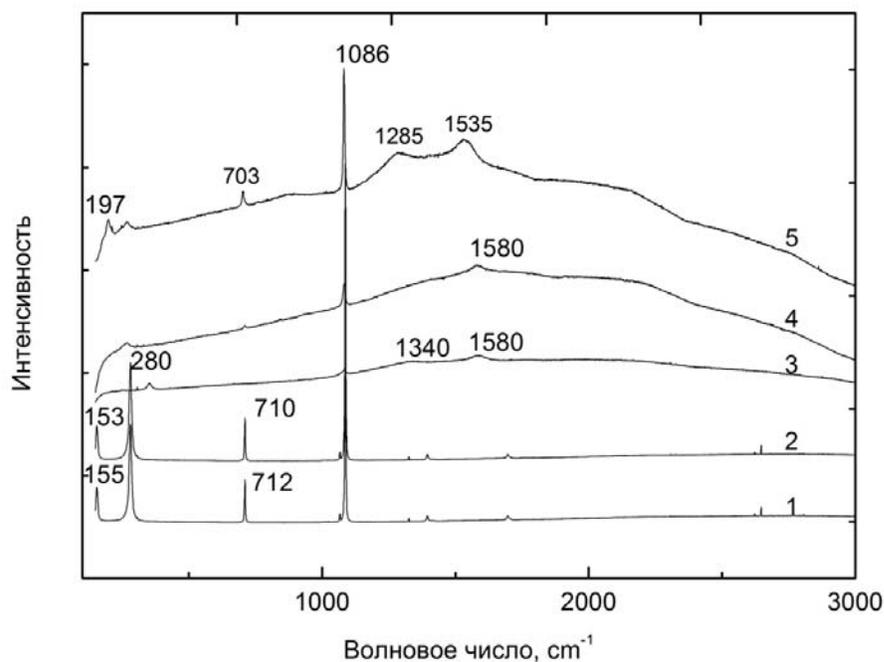


Рис. 4. Рамановские спектры экспериментальных образцов: 1 – CaCO_3 при нормальных условиях; 2- $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ при нормальных условиях; 3 – $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ 11 ГПа и 3500 К (после извлечения образца); 4 – $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ 20 ГПа и 3500°К (после извлечения образца); 5 – $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ 21 ГПа и 3500 К (после извлечения образца)

В результате выполненных экспериментов установлено, что карбонат кальция плавится конгруэнтно при 20–21 ГПа и 3500 К. Полученные экспериментальные данные согласуются с предварительной фазовой диаграммой CaCO_3 [Ivanov A.B., Deutsch A., 2002], построенной на основании динамических экспериментов и термодинамических оценок. Они подтверждают факт конгруэнтного плавления CaCO_3 (арагонита) при 20–21 ГПа и 3500 К. Это значит, что поле конгруэнтного плавления карбоната кальция является достаточно широким, простираясь от 2300 до 3500–3800 К при 20–21 ГПа. Вместе с тем, результаты экспериментов при 11 ГПа и 3500 К совместимы с возможностью существования высокотемпературной фазовой границы, на которой происходит разложение расплава CaCO_3 на CaO и плотно сжатую флюидную фазу CO_2 .

Факт существования широкого поля конгруэнтного плавления CaCO_3 , минеральной фазы ПЗ и НМ, позволяет рассматривать глубинные расплавы на его основе в качестве возможных материнских сред сверхглубинных алмазов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-913.2011.5, Программы Президиума РАН №02 и РФФИ (гранты 10-05-00654 и 11-05-401), НШ-3654-2011-5.

Литература

Bayarjargal, L., T. G. Shumilova, A. Friedrich, B. Winkler (2010), Diamond formation from CaCO_3 at high pressure and temperature, *Eur. J. Miner.*, V. 22, P. 29–34.

Bundy, F. P., W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov (1996), The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, V. 34, № 2, P. 141–153.

Eremets, M. (1996), *High Pressure Experimental Methods*. New York, Oxford University Press Inc, 390 p.

Irving, A. J., P. J. Wyllie (1973), Melting relationships in CaO-CO_2 and MgO-CO_2 to 33 kbar, *Earth Planet. Sci. Lett.*, V. 20, P. 220–225.

СПИВАК И ДР.: КОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ Са-КАРБОНАТА

Ivanov, A. B., A. Deutsch (2002), The phase diagram of CaCO₃ in relation to shock compression and decomposition. *Phys. Earth Planet. Inter.*, *V. 129*, P. 131–143.

Rutt, H. N., J. H. Nicola (1974), Raman spectra of carbonates of calcite structure. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, *7*, 4522-4528.

Spivak, A. V., Yu. A. Litvin, A. V. Shushkanova, V. Yu. Litvin, A.A. Shiryayev (2008), Diamond formation in carbonate-silicate-sulfide-carbon melts: Raman- and IR-spectroscopy. *Eur. J. Mineral.*, *20*, 341-347.