

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ $MgCO_3 + SiO_2$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 32 ГПа С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. К. Д. Литасов<sup>a,b,\*</sup>, А. Ф. Шацкий<sup>a,b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Россия, 630090 Новосибирск, просп. Коптюга, 3

<sup>b</sup> Новосибирский государственный университет

Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

e-mail: \*klitasov@igm.nsc.ru; \*\*shatskiy@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 11.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Работа посвящена экспериментальному исследованию реакции декарбонатизации и плавления в системе  $MgCO_3-SiO_2$  при давлениях до 32 ГПа с использованием многопуансонной техники, рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения. При давлениях 3–7 ГПа реакция идет с выделением углекислоты и образованием энстатита. При 9–13 ГПа среди продуктов реакции установлены энстатит, карбонатно-силикатный расплав и  $CO_2$ . При 16 ГПа и 1825 К реакция изменяется, сопровождаясь образованием вадслеита, а выше по температуре – карбонатизированного вадслеитового расплава, стишовита и  $CO_2$  флюида. При этом давлении, которое совпадает с полем стабильности ассоциации вадслеит–стишовит на фазовой диаграмме  $MgSiO_3$ , образуется провал по температуре реакции примерно на 100 К. При более высоких давлениях реакция проходит с образованием ассоциации  $MgSiO_3$  (акимотоит или бриджманит) + расплав. Температура реакции при 25–35 ГПа не меняется и составляет около 2000 К. При дальнейшем повышении температуры до 2100 К бриджманит плавится инконгруэнтно, реагируя с карбонатно-силикатным расплавом с образованием стишовита. Состав эвтектической смеси с повышением давления смещается в сторону  $MgCO_3$ . Исследованная реакция маркирует верхний температурный предел стабильности магнезита и свободной фазы  $SiO_2$  в эклогитоподобных парагенезисах мантии Земли и в целом совпадает с мантийной адиабатой на глубинах 300–900 км.

**Ключевые слова:** магнезит, коэсит, стишовит, энстатит, бриджманит, карбонаты, плавление, мантия, переходный слой

DOI: 10.31857/S0016-75256491003-1012

### ВВЕДЕНИЕ

Температуры плавления мантийных силикатов и солидусы «сухих» перидотитовых и эклогитовых систем (Литасов, 2011; Litason, Shatskiy, 2018) существенно превышают температуру мантийной адиабаты, оцененную по фазовым переходам в оливине на границах 410 и 660 км (Stacey, Davis, 2008; Katsura et al., 2010). Разогрев мантии поднимающимися плюмами, также скорее всего, недостаточен для достижения температур плавления. Это означает, что для плавления вещества в переходном слое и нижней мантии необходима добавка легкоплавкого компонента. Это условие является необходимым, но недостаточным для миграции вещества в глубинных слоях Земли. Вторым ключевым параметром является механизм транспорта вещества

через мантию, так как расплав, обогащенный легкоплавким компонентом, может быть рассеян в окружающей мантии в результате реакций с тугоплавкими силикатами.

Кандидатами на роль легкоплавкого компонента в мантии Земли являются  $H_2O$ ,  $CO_2$ , восстановленные соединения системы С–О–Н и щелочесодержащие соединения. На сегодняшний день из всех отмеченных компонентов только  $CO_2$  в виде карбонатов является подходящим компонентом, обеспечивающим плавление вещества мантии и его миграцию сквозь окружающую низкопористую силикатную матрицу. На фазовых диаграммах перидотит– $CO_2$  и эклогит– $CO_2$  область карбонатитовых расплавов занимает температурный интервал 500 К на уровне переходного слоя мантии, при этом солидусы

пород находятся ниже мантийной адиабаты, а на ее уровне расплав имеет карбонатитовый состав с содержаниями  $\text{SiO}_2$  не более 5 мас.% (Litasov et al., 2013a; Litasov et al., 2013b; Shatskiy et al., 2013a; Ghosh et al., 2014; Safonova et al., 2015; Похиленко et al., 2015; Litasov, Shatskiy, 2018).

В результате экспериментов при давлениях до 21 ГПа по карбонатно-силикатным системам сделан вывод о плавлении карбонатов субдукционных плит на уровне переходного слоя мантии Земли. В результате образуются карбонатитовые диапиры, которые могут всплывать сквозь мантию по механизму «растворения–переотложения», приводить к созданию вертикальных окисленных каналов и являться эффективным механизмом образования глубинных алмазов за счет восстановления углерода из расплава. Механизм «растворения–переотложения» может быть доминирующим при миграции расплавов в астеносферной мантии Земли в глобальном масштабе и иметь ключевое значение для заложения источников магматических пород на границе литосфера-астеносфера (Litasov et al., 2013a; Litasov, Shatskiy, 2018).

В связи с этим экспериментальное исследование простых и многокомпонентных систем с карбонатами является чрезвычайно важной задачей. При давлениях, превышающих 10 ГПа, ранее проводились исследования перидотитовых, эклогитовых и пелитовых систем с  $\text{CO}_2$  с помощью многопуансонной техники (Ghosh et al., 2009; Litasov, Ohtani, 2009a; Litasov, Ohtani, 2010; Grassi, Schmidt, 2011; Kiseeva et al., 2013; Ghosh et al., 2014; Thomson et al., 2016). В экспериментах с помощью алмазных наковален исследовались упрощенные системы  $\text{MgCO}_3 + \text{MgSiO}_3$  и  $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$  (Thomson et al., 2014).

Ключевые петрологические реакции в системах  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$  определяют температурный предел сосуществования карбонатов с полиморфами  $\text{SiO}_2$ . Реакция  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$  была исследована в широком интервале давлений: в экспериментах на аппарате цилиндр-поршень при 0.2–4.3 ГПа (Johannes, 1969; Haselton et al., 1978; Koziol, Newton, 1995), на многопуансонных прессовых аппаратах при 4–26 ГПа (Kakizawa et al., 2015), а также в экспериментах с алмазными наковальнями при 30–80 ГПа (Seto et al., 2008), 35–152 ГПа (Maeda et al., 2017) и 50–90 ГПа (Drewitt et al., 2019). Термодинамический расчет реакции  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2$  проведен в работе (Litasov et al., 2008a).

В данной работе система  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$  исследована с помощью *in situ* рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения при давлениях 3–32 ГПа. Результаты исследования существенно отличаются от работы (Kakizawa et al., 2015) за счет более детального опробования интервала давлений и температур.

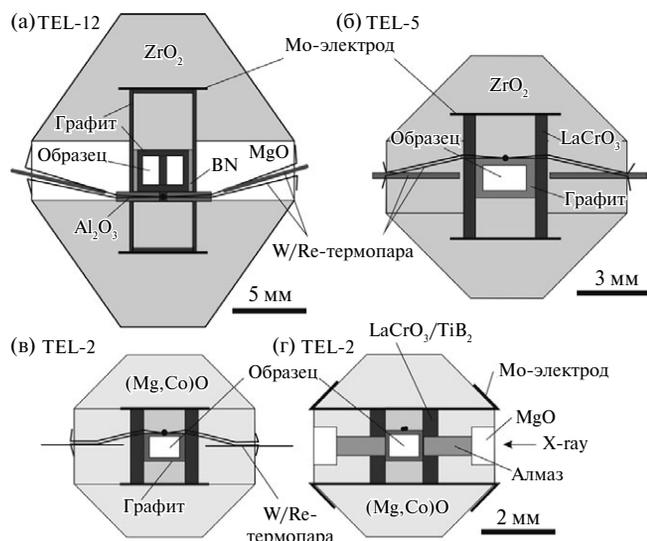
## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводились на станции BL04B1 источника синхротронного излучения SPring-8 (Япония). На станции установлены многопуансонные аппараты, позволяющие проводить *in situ* рентгенодифракционные эксперименты при давлениях до 30–35 ГПа и температурах до 2500 К с использованием пуансонов из высокопрочного карбида вольфрама. Кроме этого, проведена серия лабораторных экспериментов с целью точного определения состава расплавов.

Стартовый материал приготавливали, смешивая порошки магнезита (99.9%) и  $\text{SiO}_2$  (99.9%) в пропорции 1:1. Готовый стартовый материал смешивали с 10 мас.% Au или Pt, которые использовали в качестве маркера давления. Давления по Au и Pt были рассчитаны с помощью уравнений состояния из работы (Sokolova et al., 2016). Опыты на ускорителе проводили в графитовых капсулах, в то время как в лабораторных опытах использовали запаянные платиновые капсулы. В опыты при 3 и 6 ГПа одновременно загружали два образца (второй образец представлял собой смесь  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ ). Образцы разделяли графитовой перегородкой толщиной 0.2 мм.

Использовали несколько конфигураций ячейки высокого давления (рис. 1). При 3–6 ГПа применяли ячейку с ребром октаэдра 20 мм и ребром треугольных рабочих площадок 12 мм (далее 20/12 мм). Схема ячейки приведена в работе (Shatskiy et al., 2013b). При 9–15 ГПа использовали конфигурацию 10/5 мм (Litasov, Ohtani, 2009b), при 20 ГПа — 8/3.5 мм (Litasov et al., 2008b), при 25–32 ГПа — 6.2/2.0 мм (Litasov et al., 2005).

Ячейки изготавливали из полуспеченной керамики  $\text{ZrO}_2$  (Shatskiy et al., 2010) с рентгенопрозрачной вставкой из MgO. Ячейку для экспериментов при 25–32 ГПа изготавливали из MgO, легированного кобальтом с рентгенопрозрачной вставкой из алмазного порошка со стороны нагревателя и MgO со стороны прокладок (деформируемых уплотнений из пирофиллита) (рис. 1г). Нагрев образца осуществляли с помощью цилиндрического графитового нагревателя



**Рис. 1.** Ячейки высокого давления, используемые в экспериментах на ускорителе SPring-8: (а) TEL-12 мм (TEL — длина треугольной площадки скошенного угла пуансона); (б) TEL-5 мм; (в) TEL-2 мм — сечение вдоль рентгеновского луча; (г) TEL-2 мм — сечение перпендикулярно рентгеновскому лучу.

(ячейка 20/12 мм) и из хромита лантана (ячейки 10/5, 8/3.5 и 6.2/2 мм). В одном из опытов использовали нагреватель из  $TiB_2$  (Mst-8). Температуру контролировали с помощью W-Re<sub>3-25%</sub> термопары, спай которой размещали над капсулой, а холодные концы выводили через нагреватель и прокладки за пределы аппарата. В опытах при 3–6 ГПа термопару изолировали от нагревателя трубкой из  $Al_2O_3$ .

Опыты на ускорителе SPring-8 проводили с одним циклом нагрева. Скорость нагрева составляла 100 К/мин со съемкой нескольких дифрактограмм длительностью 300 сек при каждой температуре с шагом 50–100 К (табл. 1).

После опытов образцы полировали и исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan MYRA 3 LMU при параметрах ускоряющего напряжения 15 кВ и током 1.5 нА. Химический состав минералов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской приставки INCA Energy 450 X-Max 80 Oxford Instruments, совмещенной с СЭМ, и программы микроанализа Oxford Instruments INCA 5.05. Время накопления сигнала спектра составляло 30 сек.

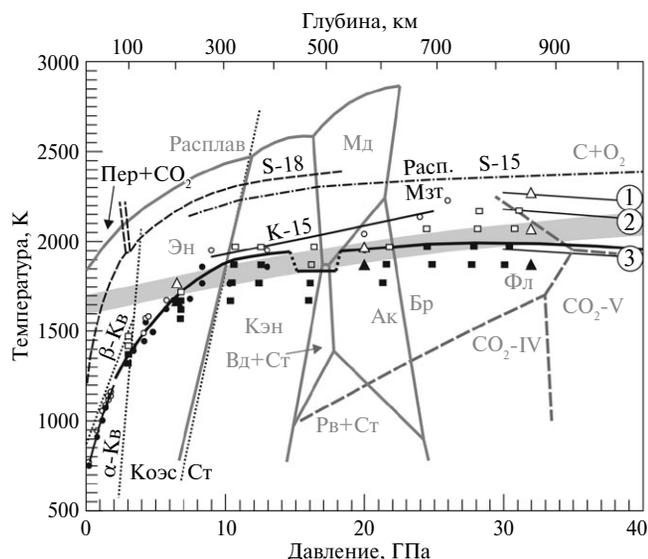
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов суммированы в табл. 1 и проиллюстрированы на рис. 2. При 3 ГПа реакция  $MgCO_3 + SiO_2$  протекает при

**Таблица 1.** Результаты экспериментов в системе магнетит-SiO<sub>2</sub>

№ эксп.	V (МД), Å <sup>3</sup>	P, ГПа	T, К	Продукты
Mst-1 (Au)	69.81	3.0	1323	Мзт, Кв
—	69.99	3.0	1373	Мзт, Кв
—	—	3.0 <sup>a</sup>	1423	Эн, CO <sub>2</sub>
—	—	3.0 <sup>a</sup>	1473	Эн, CO <sub>2</sub>
Mst-2 (Au)	68.82	6.8	1573	Мзт, Коэс
—	—	6.8 <sup>a</sup>	1623	Мзт, Коэс
—	—	6.8 <sup>a</sup>	1673	Мзт, Коэс
—	—	6.8 <sup>a</sup>	1723	Эн, Коэс, P, CO <sub>2</sub>
Mst-3 (Pt)	60.41	10.4	1673	Мзт, Ст
—	60.56	10.5	1773	Мзт, Ст
—	60.71	10.6	1873	Мзт, Ст
—	60.87	10.7	1973	Кэн, P, CO <sub>2</sub>
Mst-4 (Pt)	60.13	12.4	1773	Мзт, Ст
—	60.27	12.5	1873	Мзт, Ст
—	60.44	12.6	1973	Кэн, P, CO <sub>2</sub>
Mst-5 (Pt)	59.22	16.0	1673	Мзт, Ст
—	59.35	16.1	1773	Мзт, Ст
—	59.49	16.2	1873	Вд, Ст, CO <sub>2</sub>
—	59.61	16.4	1973	Ст, P, CO <sub>2</sub>
Mst-6 (Pt)	58.57	21.3	1773	Мзт, Ст
—	58.67	21.6	1873	Мзт, Ст
—	58.79	21.8	1973 <sup>б</sup>	Ак, P, CO <sub>2</sub>
Mst-7 (Au)	63.31	24.8	1873	Мзт, Ст
—	63.58	24.5	1973	Мзт, Ст
—	63.77	24.5	2073	Бр, P, CO <sub>2</sub>
Mst-8 (Pt)	57.39	27.7	1873	Мзт, Ст
—	57.49	27.8	1973	Мзт, Ст
—	57.57	28.1	2073	Бр, P, CO <sub>2</sub>
—	57.67	28.3	2173	Бр, P, CO <sub>2</sub>
Mst-9 (Au)	62.03	30.1	1873	Мзт, Ст
—	62.10	30.4	1973	Мзт, Ст
—	62.18	30.8	2073	Бр, Ст, P, CO <sub>2</sub>
—	62.27	31.1	2173	Ст, P, CO <sub>2</sub>
Mst-L1	—	6.5	1673	Мзт, Коэс
Mst-L2	—	6.5	1773	Эн, Коэс, P, CO <sub>2</sub>
Mst-L3	—	20	1873	Мзт, Ст
Mst-L4	—	20	1973	Ак, Ст, P, CO <sub>2</sub>
Mst-L5	—	32	1873	Мзт, Ст
Mst-L6	—	32	2073	Бр, Ст, P, CO <sub>2</sub>
Mst-L7	—	32	2273	Ст, P, CO <sub>2</sub>

Примечания. В скобках указан маркер давления (МД). Давление рассчитано по уравнению состояния Au или Pt по (Sokolova et al., 2016). <sup>a</sup> — давление экстраполировано из-за плавления Au; <sup>б</sup> — финальная температура могла быть выше (до 2050 К). Мзт — магнетит, Кв — кварц, Коэс — коэсит, Ст — стишовит, Эн — энстатит, Кэн — клиноэнстатит, Вд — вадслеит, Ак — акимотоит, Бр — бриджманит, P — расплав. Mst-1–Mst-9 — опыты на ускорителе Spring-8, Mst-L1–Mst-L7 — лабораторные опыты (Университет Тохоку). Длительность лабораторных опытов составляет 1 час, за исключением Mst-L6 и L7 — 20 мин.



**Рис. 2.** *P-T*-диаграмма, показывающая положение реакции  $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2$  (черная линия). Залитыми значками показана устойчивость реагентов, пустыми значками — продуктов реакции. Данные настоящей работы показаны квадратами (эксперименты на ускорителе) и треугольниками (лабораторные эксперименты). Кружки — данные других работ: 0.2–4.3 ГПа — (Johannes, 1969; Haselton et al., 1978; Koziol, Newton, 1995), 4–26 ГПа — (Kakizawa et al., 2015) (линия реакции из этой работы также показана тонкой сплошной линией К-15). Данные экспериментов в алмазных наковальнях: 1 — (Seto et al., 2008), полный интервал давлений 30–80 ГПа; 2 — (Maeda et al., 2017), 35–152 ГПа; 3 — (Drewitt et al., 2019), 50–90 ГПа. Кривые разложения и плавления магнетита (Расп./Мзт): S-18 — (Shatskiy et al., 2018); S-15 — (Solopova et al., 2015). Сплошные серые линии — фазовые соотношения в системе  $\text{Mg-SiO}_3$  (Gasparik, 2003). Пунктирные серые линии — в системе  $\text{CO}_2$  (Litasov et al., 2011). Точечные черные линии — в системе  $\text{SiO}_2$  (Gasparik, 2003). Широкой серой линией показана мантийная адиабата по (Litasov, Shatskiy, 2018). Эн — энстатит, Кэн — клиноэнстатит, Вд — вадсеит, Ст — стишовит, Рв — рингвудит, Мд — мейджорит, Ак — акимотоит, Бр — бриджманит,  $\alpha$ -Кв и  $\beta$ -Кв —  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварц, Коэс — коэсит; Пер — периклаз, Фл —  $\text{CO}_2$ -флюид.

1400±25 К с образованием энстатита и  $\text{CO}_2$ -флюида, на появление которого указывают расчет баланса масс и округлые полости в образцах. Расплава в продуктах опыта не обнаружено. Температура реакции согласуется с данными работ (Haselton et al., 1978; Koziol, Newton, 1995).

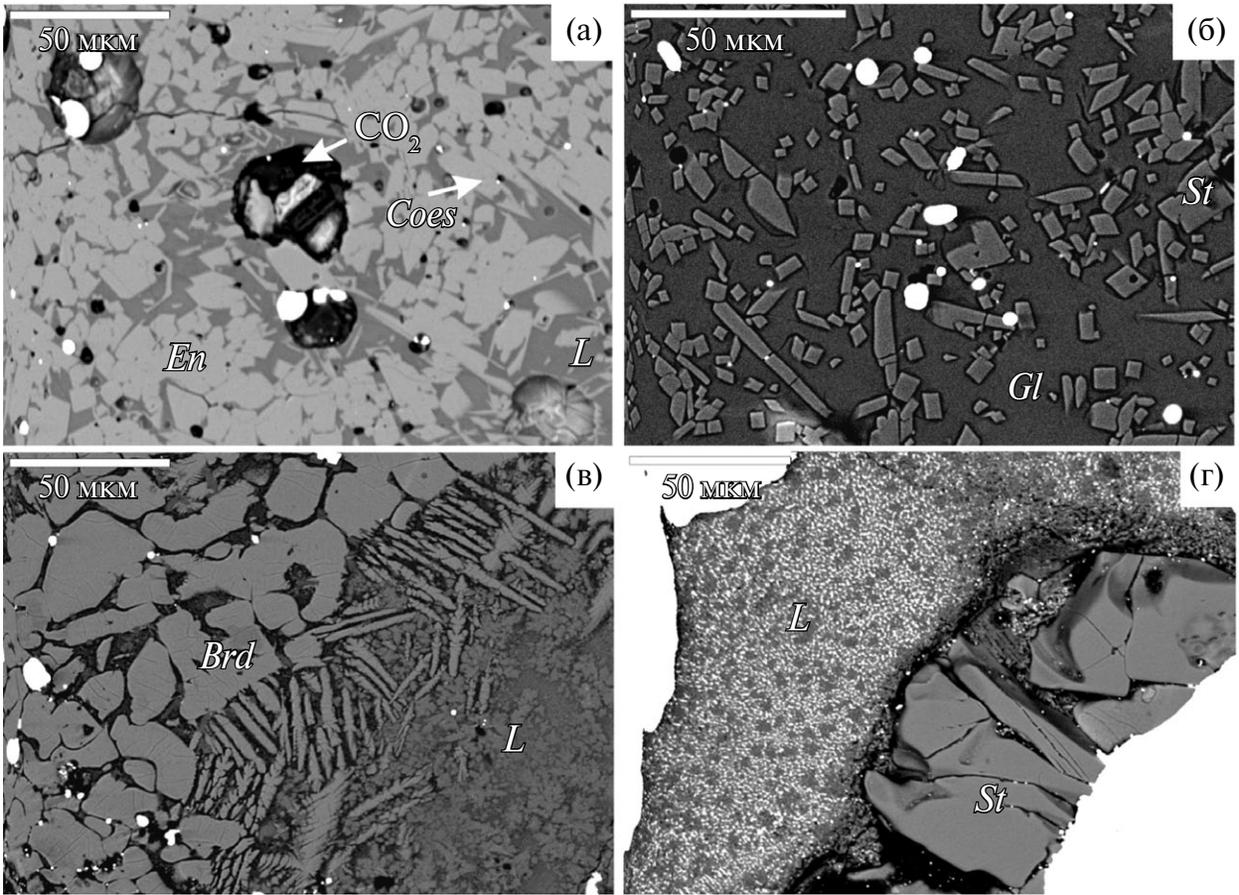
При 6.8 ГПа реакция протекает при 1700±25 К, при этом в продуктах опытов появляется закаленный расплав (табл. 2, рис. 3а). Кроме этого, в опыте встречены редкие зерна коэсита. В лабораторных опытах при 6.5 ГПа продукты реакции — энстатит, расплав и  $\text{CO}_2$ -флюид — обнаружены при 1773 К. Так же как и в опыте на ускорителе, присутствуют редкие зерна коэсита. Состав расплава соответствует эвтектике при ~75 мол.%  $\text{MgCO}_3$  (рис. 4).

При 10.7 и 12.6 ГПа реакция протекает одинаково при 1900±25 К с образованием энстатита, расплава и  $\text{CO}_2$ -флюида. Среди продуктов опытов пузырей  $\text{CO}_2$  практически не видно, однако масс-балансовый расчет свидетельствует о его выделении (табл. 2). Эвтектика смещается в сторону магнетита и соответствует ~81 мол.%  $\text{MgCO}_3$  (рис. 4). Эти данные отличаются от результатов в работе (Kakizawa et al., 2015), где при 9 и 13 ГПа и 1973 К продуктами опытов являются  $\text{SiO}_2$  (коэсит, стишовит) и расплав. При этом состав эвтектического расплава смещается от 58 мол.%  $\text{MgCO}_3$  при 9 ГПа до 90 мол.%  $\text{MgCO}_3$  при 13 ГПа. Мы не наблюдали подобного сдвига состава расплавов. На данный момент довольно сложно объяснить разницу в результатах опытов. В работе (Kakizawa et al., 2015) приводятся фотографии образцов, где хорошо виден переход от ассоциации магнетит + коэсит к ассоциации коэсит + расплав, поэтому вряд ли пропущен температурный интервал, в котором стабильна ассоциация энстатит + расплав. Единственным объяснением может являться влияние материала капсулы: в лабораторных опытах Какидзавы

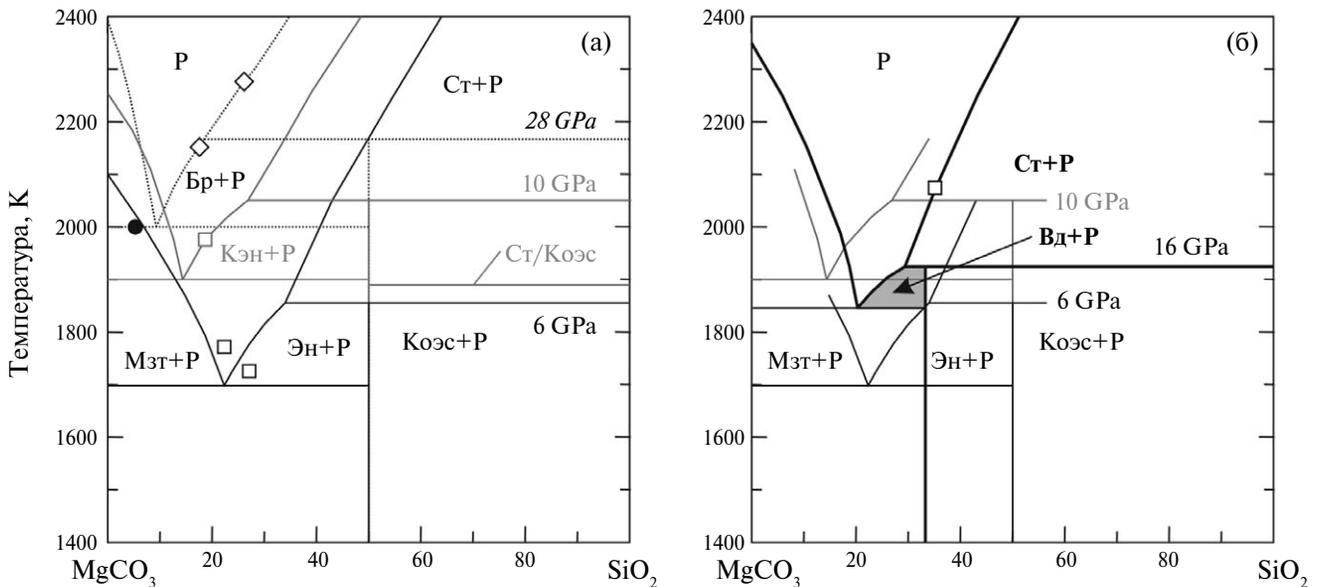
**Таблица 2.** Модальный состав продуктов опытов и составы расплавов (мас.%) в системе магнетит- $\text{SiO}_2$

№ эксп.	P, ГПа	T, К	Модальный состав продуктов				Химический состав расплава										
			Расплав	MgSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	ZrO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Mg/Si	C/Mg	Мзт, мол.
Mst-2	6.8	1723	12	59	4	25	20	—	—	—	35.9	0.46	—	43.6	2.68	1.11	72.8
Mst-L2	6.5	1773	8	63	2	27	17.1	—	—	—	38	—	—	44.9	3.31	1.08	76.8
Mst-3	10.7	1973	16	61	—	23	14.9	—	—	—	42.3	0.35	—	42.2	4.25	0.91	80.9
Mst-5	16.4	1973	69	—	20	12	32.4	—	—	0.19	40.7	0.24	—	26.5	1.87	0.6	65.2
Mst-L4	20	1973	58	12	26	4	10.7	—	—	—	44.4	—	—	44.9	6.18	0.93	86.1
Mst-6	21.8	1973	25	52	—	23	30.7	—	—	0.28	41.8	0.32	0.17	26.8	2.03	0.59	67
Mst-8	28.3	2173	9	64	—	28	15.7	0.34	0.53	—	49.6	0.33	—	33.5	4.7	0.62	82.4
Mst-L7	32	2273	68	—	29	4	19.9	—	—	—	40.9	—	—	39.3	3.07	0.88	0.75

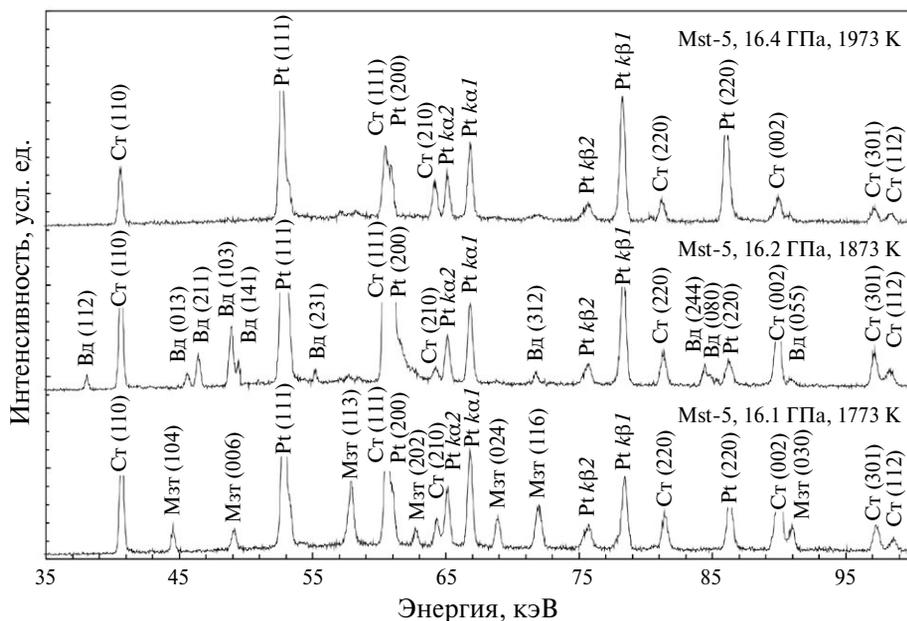
Примечания. Мзт, мол. = 100 Mg/(Mg+Si). Содержание  $\text{CO}_2$  рассчитано из дефицита суммы анализов.



**Рис. 3.** Микрофотографии продуктов опытов после экспериментов в отраженных электронах: (а) Mst-2, 6.8 ГПа, 1723 К, энстатит (*En*) +  $CO_2$  + расплав (*L*); (б) Mst-5, 16.4 ГПа, 1973 К, расплав + стишовит (*St*), видны пустоты, свидетельствующие о выделении  $CO_2$ ; (в) Mst-8, 28.3 ГПа, 2173 К, бриджманит (*Brd*) + расплав; (г) Mst-L7, 32 ГПа, 2273 К, стишовит + расплав. Белые включения — Pt или Au маркеры давления.



**Рис. 4.** Схематические фазовые диаграммы, показывающие положение эвтектики и составы расплавов в системе  $MgCO_3-SiO_2$  при различных давлениях — 6, 10 и 28 ГПа (а). Отдельно вынесена диаграмма для 16 ГПа (б). Мзт — магнетит, P — расплав, Эн — энстатит, Кэн — клиноэнстатит, Бр — бриджманит, Коэс — коэсит, Ст — стишовит, Вд — вадслеит. Черной точкой показан состав эвтектики при 26 ГПа в работе (Kakizawa et al., 2015).



**Рис. 5.** Представительные рентгенограммы образца из опыта Mst-5 при 1773–1973 К. Видно исчезновение пиков магнетита (Мзт) и появление пиков вадслеита (Вд) при 1873 К и последующее исчезновение пиков вадслеита при 1973 К. Ст — стишовит, Pt — пики маркера давления.

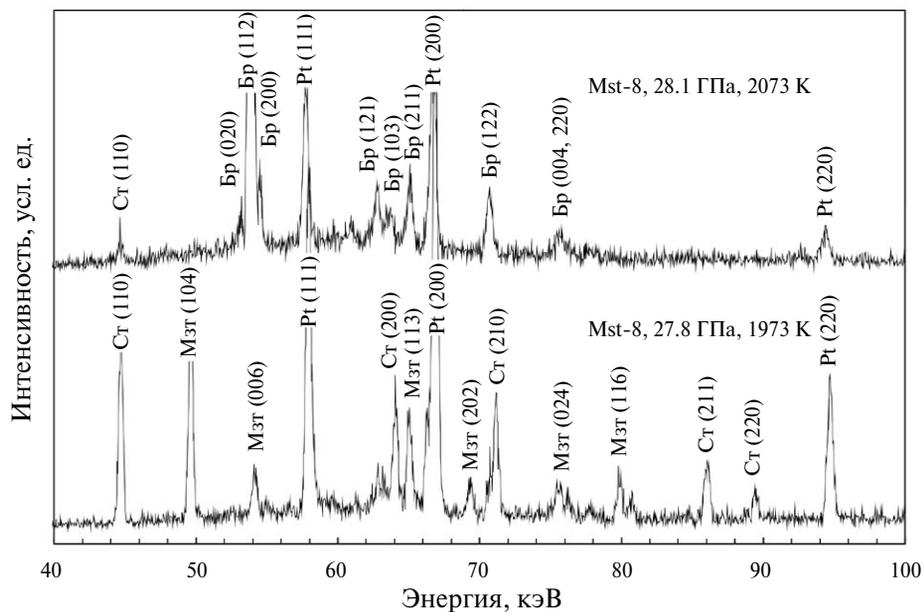
и др. — Pt-капсула, а в наших опытах на ускорителе — графитовая. К сожалению, в работе (Kakizawa et al., 2015) нет информации по масс-балансовым расчетам и наличию избытка  $\text{CO}_2$  в продуктах опытов. В любом случае проблема требует дальнейшего исследования, так как схожая ситуация наблюдается и в опытах при 25–32 ГПа (см. ниже).

В опыте при 16.0–16.4 ГПа была обнаружена очевидная аномалия (табл. 1). Реакция протекала при более низкой температуре  $1820 \pm 40$  К, чем при 10 ГПа, с образованием вадслеита и быстрым исчезновением магнетита. При этом пики вадслеита исчезли при 1973 К (рис. 5). Среди продуктов опытов зафиксировано стекло аномального состава, стишовит и большое количество пузырей  $\text{CO}_2$ -флюида (табл. 2, рис. 36). Стекло имеет состав 65 мол.%  $\text{MgCO}_3$ , но при этом сильно обеднено  $\text{CO}_2$  (табл. 2). Вероятно, что это связано с кристаллизацией вадслеита. Экстраполяция данных на более низкую температуру свидетельствует о составе эвтектики вблизи 80 мол.%  $\text{MgCO}_3$  (рис. 46), что находится в стороне от общего тренда смещения состава эвтектики в сторону  $\text{MgCO}_3$ . Образование вадслеита по реакции  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{расплав} + \text{CO}_2$ , очевидно, связано со стабильностью ассоциации вадслеит–стишовит на фазовой диаграмме  $\text{MgSiO}_3$  (рис. 2).

При более высоком давлении составы расплавов и температура эвтектики возвращаются

на продолжение тренда наблюдавшегося при 10–12 ГПа (рис. 2, 4). В лабораторном опыте при 20 ГПа и 1973 К среди продуктов опытов зафиксированы акимотоит, стишовит и расплав с составом 86 мол.%  $\text{MgCO}_3$ . В опыте на ускорителе при 21.8 ГПа и 1973 К образуется акимотоит, но с избытком  $\text{CO}_2$ , который не фиксируется наличием пузырьков и составом расплава 67 мол.%  $\text{MgCO}_3$ . Мы предполагаем, что в данном опыте была утечка  $\text{CO}_2$  перед закалкой. Подобное несоответствие между лабораторным опытом и опытом на ускорителе зафиксировано в единственном случае.

При давлениях выше 25 ГПа хорошо фиксируется кристаллизация бриджманита (рис. 3в, 6), который в свою очередь плавится с образованием ассоциации стишовит + расплав (рис. 3г). Температура эвтектики остается примерно одинаковой на уровне  $2000 \pm 50$  К (рис. 2). Состав эвтектики при 28 ГПа соответствует 91 мол.%  $\text{MgCO}_3$ . Это близко к составу эвтектики 95 мол.%  $\text{MgCO}_3$  при 26 ГПа, установленному в работе (Kakizawa et al., 2015). При 26 ГПа линия реакции в работе (Kakizawa et al., 2015) проходит на 150 К выше, чем в настоящей работе. Однако интервал плавления при этом давлении увеличивается. Если экстраполировать линию Какизавы и др. до 32 ГПа, то она хорошо согласуется с результатом опыта Mst-L7 при 32 ГПа и 2273 К (рис. 2). По-видимому, промежуточная реакция магнетит + стишовит = бриджманит + расплав не фиксируется в работе (Kakizawa et al., 2015)



**Рис. 6.** Представительные рентгенограммы образца из опыта Mst-8 при 1973 и 2073 К. Видно исчезновение пиков стишовита (Ст) и магнезита (Мзт) и появление пиков бриджманита (Бр). Pt — пики маркера давления.

из-за сдвига состава от идеального соотношения магнезит и стишовита 1:1 в сторону стишовита. Мы наблюдали ассоциацию бриджманит + расплав как в лабораторных опытах, так и в *in situ* опытах на ускорителе при более низкой температуре, чем эксперименты в работе (Kakizawa et al., 2015).

Существует целый блок данных по реакции  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$ , выполненный разными авторами в экспериментах с алмазными наковальнями (Seto et al., 2008; Maeda et al., 2017; Drewitt et al., 2019). При давлении 30–40 ГПа результаты этих экспериментов согласуются с нашими опытами и свидетельствуют об образовании ассоциации бриджманит +  $\text{CO}_2$  (рис. 2). Однако продукты опытов не исследовались на предмет наличия расплава ни в одной из этих работ. Следует отметить, что при давлении около 35 ГПа линия реакции пересекает границу стабильности  $\text{CO}_2$ -флюида и переходит в область твердой фазы  $\text{CO}_2$ -V или диссоциированной ассоциации алмаз +  $\text{O}_2$  (Litasov et al., 2011) (рис. 2). Поэтому обратный переход от реакции плавления к реакции декарбонатизации при давлениях выше 35–40 ГПа вполне возможен. В работе (Drewitt et al., 2019) линия реакции магнезит + стишовит = бриджманит + С +  $\text{O}_2$  совпадает с линией  $\text{CO}_2$ -V = С +  $\text{O}_2$  (рис. 7). Эти данные наиболее близко соответствуют линии реакции, полученной в данной работе, и отличаются от данных работы (Maeda et al., 2017), где линия реакции

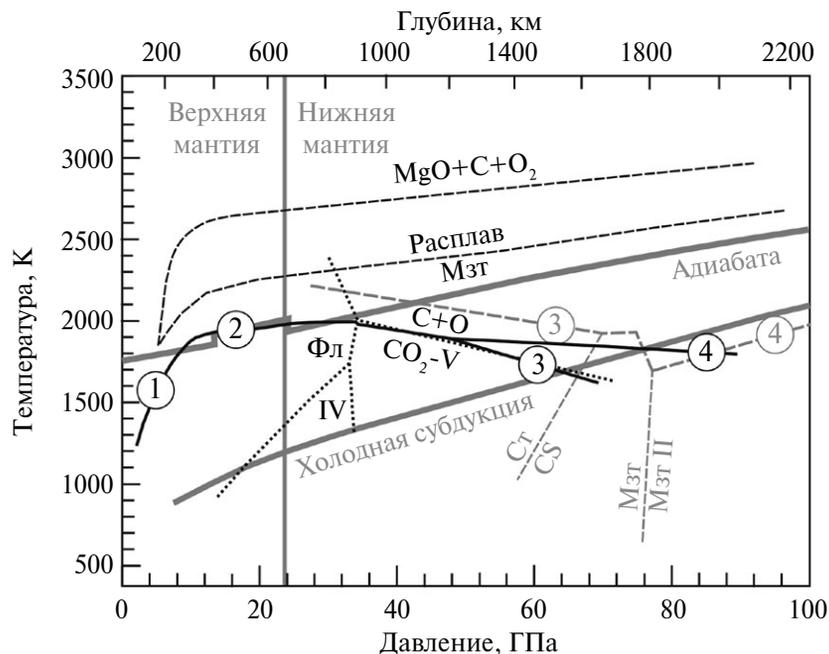
магнезит + стишовит = бриджманит + С +  $\text{O}_2$  показана при более высокой температуре (рис. 7). Кроме этого, в работе (Drewitt et al., 2019) не обнаружено труднообъяснимого с позиции термодинамики излома линии реакции (Maeda et al., 2017) в районе 75 ГПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводятся результаты экспериментального исследования реакции декарбонатизации и плавления в системе  $\text{MgCO}_3$ - $\text{SiO}_2$  при давлениях до 32 ГПа с использованием многопуансонной техники, рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения. При давлениях 3–7 ГПа реакция идет с выделением углекислоты и образованием энстатита. При 9–13 ГПа продуктами реакции являются энстатит, карбонатно-силикатный расплав и  $\text{CO}_2$ .

Специфическая реакция происходит при 16 ГПа и 1825 К с образованием вадслеита и далее расплава, близкого состава, стишовита и  $\text{CO}_2$ . При этом давлении, которое совпадает с полем стабильности вадслеит-стишовит на фазовой диаграмме  $\text{MgSiO}_3$ , образуется провал по температуре реакции примерно на 100 К.

При более высоких давлениях реакция проходит с образованием ассоциации  $\text{MgSiO}_3$  (акимтоит или бриджманит) + расплав. Температура реакции при 25–35 ГПа не меняется и составляет около 2000 К. При дальнейшем повышении



**Рис. 7.** *P-T*-диаграмма, показывающая положение реакции  $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2$  на глубинах нижней мантии Земли. Черная сплошная линия — данная работа и (Drewitt et al., 2019). Серые пунктирные линии — (Maeda et al., 2017). 1 — магнетит + коэсит = энстатит +  $\text{CO}_2$ ; 2 — магнетит + стишовит =  $\text{MgSiO}_3/\text{SiO}_2$  + расплав; 3 — магнетит + стишовит = бриджманит +  $\text{CO}_2\text{-V}$ ; 4 —  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$  = бриджманит +  $\text{C} + \text{O}_2$ . Черные пунктирные линии — плавление и разложение магнетита (Solopova et al., 2015). Черная точечная линия — фазовые границы в системе  $\text{CO}_2$  (Litasov et al., 2011). Сплошные серые линии — мантийная адиабата и *P-T*-профиль холодной субдукции по (Litasov, Shatskiy, 2018). Фл —  $\text{CO}_2$ -флюид, IV — фаза  $\text{CO}_2\text{-IV}$ ; Ст — стишовит, С5 —  $\text{SiO}_2$  со структурой  $\text{CaCl}_2$ , Мзт — магнетит.

температуры до 2100 К бриджманит плавится инконгруэнтно, реагируя с карбонатно-силикатным расплавом с образованием стишовита.

Состав эвтектической смеси с повышением давления смещается в сторону  $\text{MgCO}_3$ . Исследованная реакция маркирует верхний температурный предел стабильности магнетита и свободной фазы  $\text{SiO}_2$  в эклогитоподобных парагенезисах мантии Земли и в целом совпадает с мантийной адиабатой на глубинах 300–900 км.

На глубинах нижней мантии возможен обратный переход от реакции плавления к реакции декарбонатизации с образованием бриджманита, алмаза и  $\text{O}_2$  из-за ограниченной температурной устойчивости твердой фазы  $\text{CO}_2\text{-V}$ .

#### Источник финансирования

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Литасов К.Д. (2011) Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н-флюида по экспериментальным данным. *Геология и геофизика* **52**(5), 613–635.

Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. (2015) Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом. *Геология и геофизика* **56** (1–2), 361–383.

Drewitt J.W.E., Walter M.J., Zhang H., McMahon S.C., Edwards D., Heinen B.J., Lord O.T., Anzellini S., Daisenberger D., Klepe A.K. (2019) The fate of carbonate in oceanic crust subducted into Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **511**, 213–222.

Gasparik T. (2003) Phase diagrams for geoscientists. An atlas of the Earth's interior. Springer, 459 p.

Ghosh S., Litasov K.D., Ohtani E. (2014) Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and  $\text{CO}_2$ -rich silicate melts in the deep mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **167** (2), 1–23.

Ghosh S., Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H. (2009) Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesio-carbonatite melt in the Earth's deep mantle. *Chem. Geol.* **262** (1–2), 17–28.

Grassi D., Schmidt M.W. (2011) The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *J. Petrol.* **52** (4), 765–789.

Haselton H.T., Sharp W.E., Newton R.C. (1978)  $\text{CO}_2$  fugacity at high-temperatures and pressures from experimental decarbonation reactions. *Geophys. Res. Lett.* **5** (9), 753–756.

- Johannes W. (1969) An experimental investigation of the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ . *Amer. J. Sci.* **267** (9), 1083–1104.
- Kakizawa S., Inoue T., Suenami H., Kikegawa T. (2015) Decarbonation and melting in  $\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$  system at high temperature and high pressure. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **110** (4), 179–188.
- Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E. (2010) Adiabatic temperature profile in the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **183** (1), 212–218.
- Kiseeva E.S., Litasov K.D., Yaxley G.M., Ohtani E., Kamenetsky V.S. (2013) Melting and phase relations of carbonated eclogite at 9–21 GPa and the petrogenesis of alkali-rich melts in the deep mantle. *J. Petrol.* **54** (8), 1555–1583.
- Koziol A.M., Newton R.C. (1995) Experimental determination of the reactions magnesite plus quartz equals enstatite plus  $\text{CO}_2$  and magnesite equals periclase plus  $\text{CO}_2$ , and enthalpies of formation of enstatite and magnesite. *Amer. Mineral.* **80** (11–12), 1252–1260.
- Litasov K., Ohtani E., Sano A., Suzuki A., Funakoshi K. (2005) In situ X-ray diffraction study of post-spinel transformation in a peridotite mantle: Implication for the 660-km discontinuity. *Earth Planet. Sci. Lett.* **238** (3–4), 311–328.
- Litasov K.D., Ohtani E. (2009a) Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$  to the lower mantle depths. *Phys. Earth Planet. Inter.* **177** (1–2), 46–58.
- Litasov K.D., Ohtani E. (2009b) Phase relations in the peridotite-carbonate-chloride system at 7.0–16.5 GPa and the role of chlorides in the origin of kimberlite and diamond. *Chem. Geol.* **262** (1–2), 29–41.
- Litasov K.D., Ohtani E. (2010) The solidus of carbonated eclogite in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$  to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **295** (1–2), 115–126.
- Litasov K.D., Shatskiy A. (2018) Carbon-bearing magmas in the Earth's deep interior. In: *Magmas Under Pressure* (Eds. Kono Y., Sanloup C.). Elsevier, 43–82.
- Litasov K.D., Goncharov A.F., Hemley R.J. (2011) Crossover from melting to dissociation of  $\text{CO}_2$  under pressure: Implications for the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **309** (3–4), 318–323.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. (2013a) Earth's mantle melting in the presence of C-O-H-bearing fluid. In: *Physics and Chemistry of the Deep Earth* (Ed Karato S.). New York: Wiley, 38–65.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M. (2013b) Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle. *Geology* **41** (1), 79–82.
- Litasov K.D., Fei Y.W., Ohtani E., Kuribayashi T., Funakoshi K. (2008a) Thermal equation of state of magnesite to 32 GPa and 2073 K. *Phys. Earth Planet. Inter.* **168** (3–4), 191–203.
- Litasov K.D., Ohtani E., Nishihara Y., Suzuki A., Funakoshi K. (2008b) Thermal equation of state of Al- and Fe-bearing phase D. *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **113**, B08205; doi: 10.1029/2007JB004937.
- Maeda F., Ohtani E., Kamada S., Sakamaki T., Hirao N., Ohishi Y. (2017) Diamond formation in the deep lower mantle: a high-pressure reaction of  $\text{MgCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . *Sci. Rep.* **7**, 40602.
- Safonova I., Litasov K., Maruyama S. (2015) Triggers and sources of volatile-bearing plumes in the mantle transition zone. *Geosci. Front.* **6** (5), 679–685.
- Seto Y., Hamane D., Nagai T., Fujino K. (2008) Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation. *Phys. Chem. Minerals* **35** (4), 223–229.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Terasaki H., Katsura T., Ohtani E. (2010) Performance of semi-sintered ceramics as pressure-transmitting media up to 30 GPa. *High Pres. Res.* **30** (3), 443–450.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Katsura T., Yamazaki D., Ohtani E. (2013a) Silicate diffusion in alkali-carbonatite and hydrous melts at 16.5 and 24 GPa: Implication for the melt transport by dissolution-precipitation in the transition zone and uppermost lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **225**, 1–11.
- Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Minin D.A., Chanyshev A.D., Litasov K.D. (2018) Revision of the  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  phase diagram at 3 and 6 GPa. *Amer. Mineral.* **103** (3), 441–452.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Shcherbakova A.V., Higo Y., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E. (2013b) The system  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  at 6 GPa and 900–1450°C. *Amer. Mineral.* **98** (8–9), 1593–1603.
- Sokolova T.S., Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Danilov B.S., Litasov K.D. (2016) Microsoft excel spreadsheets for calculation of PVT relations and thermodynamic properties from equations of state of MgO, diamond and nine metals as pressure markers in high-pressure and high-temperature experiments. *Comp. Geosci.* **94**, 162–169.
- Solopova N.A., Dubrovinsky L., Spivak A.V., Litvin Y.A., Dubrovinskaya N. (2015) Melting and decomposition of  $\text{MgCO}_3$  at pressures up to 84 GPa. *Phys. Chem. Minerals* **42**, 73–81.
- Stacey F.D., Davis P.M. (2008) *Physics of the Earth*, 4th edition. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 532 p.
- Thomson A.R., Walter M.J., Lord O.T., Kohn S.C. (2014) Experimental determination of melting in the systems enstatite-magnesite and magnesite-calcite from 15 to 80 GPa. *Amer. Mineral.* **99** (8–9), 1544–1554.
- Thomson A.R., Walter M.J., Kohn S.C., Brooker R.A. (2016) Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature* **529**, 76–79.

# MgCO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> REACTION AT PRESSURES TO 32 GPa STUDIED USING IN SITU X-RAY DIFFRACTION AND SYNCHROTRON RADIATION

© 2019 K. D. Litasov<sup>a,b,\*</sup>, A. F. Shatskiy<sup>a,b,\*\*</sup>

<sup>a</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
Russia, 630090 Novosibirsk, Koptuyuga Avenue, 3*

<sup>b</sup>*Novosibirsk State University  
Russia, 630090 Novosibirsk, Pirogova str., 2  
e-mail: \*klitasov@igm.nsc.ru; \*\*shatskiy@igm.nsc.ru*

Received: 22.01.2019

Received version received: 11.02.2019

Accepted: 12.02.2019

The results of the experimental study of the decarbonation and melting reactions in the MgCO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system at pressures up to 32 GPa using multi-anvil technique, *in situ* X-ray diffraction and synchrotron radiation have been reported. At 3–7 GPa and 1400–1700 K, the reaction proceeds with the release of carbon dioxide and the formation of enstatite. At 9–13 GPa and 1850–1930 K, clinoenstatite, carbonate-silicate melt, and CO<sub>2</sub> were found among the reaction products. At 16 GPa and 1825 K, the reaction is accompanied by the formation of wadsleyite and at higher temperature by the formation of a carbonated melt, with a Mg/Si ratio close to wadsleyite, stishovite and CO<sub>2</sub> fluid. At this pressure, which coincides with the wadsleyite-stishovite assemblage stability field in the MgSiO<sub>3</sub> phase diagram, a decrease in the reaction temperature by about 100 K is observed. At higher pressures, the reaction proceeds with the formation of the MgSiO<sub>3</sub> (akimotoite or bridgmanite) + melt assemblage. The reaction temperature at 25–35 GPa does not change and is about 2000 K. With a further increase in temperature to 2100 K, bridgmanite melts incongruently, reacting with a carbonate-silicate melt to form stishovite. The composition of the eutectic mixture shifts towards MgCO<sub>3</sub> with increasing pressure. The studied reaction marks the upper temperature limit of the stability of magnesite and the free phase of SiO<sub>2</sub> in the Earth's mantle and generally coincides with the mantle adiabat at depths of 300–900 km.

**Keywords:** magnesite, coesite, stishovite, enstatite, bridgmanite, carbonate, melting, mantle, transition zone

**(For citation:** Litasov K.D., Shatskiy A.F. MgCO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> Reaction at Pressures to 32 GPa Studied Using In Situ X-Ray Diffraction and Synchrotron Radiation. *Geokhimiya*. 2019;64(9):1003–1012. DOI: 10.31857/S0016-75256491003-1012)