

*На правах рукописи*



**ШАЦКИЙ Антон Фарисович**

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТОВ И МЕХАНИЗМ  
МИГРАЦИИ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ**

25.00.05 – «минералогия, кристаллография»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК - 2014

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

**Официальные оппоненты:**

**ГАРАНИН Виктор Константинович**, доктор геолого-минералогических наук, директор Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва).

**ГИРНИС Андрей Владиславович** – доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геохимии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (г. Москва).

**ПЛЕЧОВ Павел Юрьевич** – доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры петрологии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва).

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (г. Черноголовка).

Защита состоится 26 ноября 2014 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д003.067.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, в конференц-зале.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3  
Факс: 8 (383)333-21-30, e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН (адрес сайта <http://www.igm.nsc.ru> в разделе «Образование»).

Автореферат разослан 16 сентября 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Карбонаты являются минералами-концентраторами углерода в окисленных мантийных доменах. Поэтому информация о  $P$ - $T$  области их устойчивости, фазовых превращениях и структуре чрезвычайно важна для построения моделей глобального цикла углерода нашей планеты. О присутствии карбонатов в мантии свидетельствуют их находки в виде минеральных включений в алмазах из кимберлитов (Буланова и Павлова, 1987; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 1998; Соболев и др., 2009) и в составе алмазосодержащих ультравысокобарических метаморфических пород эксгумированных с глубин 130-220 км (Sobolev and Shatsky, 1990; Перчук и др., 2009; Schertl and Sobolev, 2013).

Экспериментально показано, что карбонаты устойчивы вплоть до  $P$ - $T$  параметров нижней мантии, где они превращаются в ортокарбонаты (Fiquet et al., 2002; Ono et al., 2007; Boulard et al., 2011; Boulard et al., 2012). Единичные находки карбонатов Mg, Ca и Fe во включениях в алмазах, содержащих сверхглубинные ассоциации, указывают на принципиальную возможность их присутствия в переходной зоне и нижней мантии (Stachel et al., 2000; Brenker et al., 2007).

На глубинах более 150 км температуры солидусов мантийных пород (эклогитов и перидотитов) на сотни градусов превышают температуры мантийной адиабаты. Присутствие карбонатов и щелочей (Na и K) понижает температуры солидусов этих пород и обеспечивает частичное плавление с образованием щелочных карбонатных расплавов (Hammouda, 2003; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Brey et al., 2011).

Находки подобных расплавов во включениях в алмазах из кимберлитов (Navon, 1991; Schrauder and Navon, 1994; Zedgenizov et al., 2009) свидетельствуют об их присутствия в мантии. Предполагается, что данные расплавы принимали активное участие в процессах мантийного метасоматоза (Green and Wallace, 1988; Yaxley et al., 1991) и алмазообразования (Pal'yanov et al., 1999; Palyanov et al., 2013). Также отмечена тесная генетическая связь мантийных карбонатных расплавов с наиболее глубинным кимберлитовым магматизмом (Kamenetsky et al., 2004; Agashev et al., 2008; Giris et al., 2011; Шарыгин и др., 2013).

Температуры солидуса и состав частичных расплавов в “сухой” карбонатизированной мантии определяются фазовыми взаимоотношениями в карбонатной части систем (Luth, 2006). Вместе с тем вопросы о составе кристаллических карбонатных фаз, участвующих в реакциях плавления, а также о составах результирующих карбонатных расплавов остаются открытыми. В связи с этим представляется актуальным исследование  $T$ - $X$  диаграмм состояния бинарных и тройных карбонатных систем при высоком давлении.

Средние концентрации углерода в мантии Земли оцениваются на уровне 100-230 г/т (Javoy, 1997), что подразумевает сегрегацию карбонатных расплавов из объемов мантии в сотни раз превышающих объем результирующих магм. Однако вопрос о механизме, движущих силах и скорости сегрегации карбонатных расплавов в мантии остается открытым. Это определяет актуальность разработки проблемы миграции карбонатных расплавов в мантии.

### **Цели и задачи исследования**

**Цель работы:** Выявить возможные ассоциации карбонатных фаз, контролирующих начало плавления, определить составы субсолидусных карбонатных расплавов и механизм их миграции в мантии. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Экспериментально исследовать фазовые взаимоотношения и построить  $T$ - $X$  диаграммы состояния бинарных карбонатных систем  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ ,  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $FeCO_3$ ,  $MgCO_3$ - $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ - $FeCO_3$  при давлении 6 ГПа.

2. Экспериментально определить фазовые взаимоотношения в псевдобинарных системах  $K_2CO_3$ - $CaMgCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $CaMgCO_3$ ,  $K_2CO_3$ - $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Na_2CO_3$ - $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  и построить  $T$ - $X$  диаграммы состояния тройных карбонатных систем  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $H_2O$ ,  $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $H_2O$ ,  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$  и  $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$  при давлении 6 ГПа.

3. Разработать подход, выбрать системы и оптимизировать схему экспериментов для моделирования миграции карбонатного расплава и определения коэффициентов диффузии силикатных компонентов ( $Mg_2SiO_4$  и  $MgSiO_3$ ) в карбонатном расплаве при давлении до 24 ГПа и температуре до 1700 °С.

4. Определить коэффициенты диффузии силикатных компонентов в карбонатных расплавах при параметрах переходной зоны и верхних горизонтов нижней мантии. На основании полученных данных рассчитать вероятные скорости миграции изолированных включений карбонатных расплавов в мантии.

### **Фактический материал и методы исследования**

В основу работы положены результаты двух серий экспериментов: 1) при  $P = 6$  ГПа и  $T = 900$ - $1700$  °С и 2) при  $P = 17$  и  $24$  ГПа и  $T = 1500$ - $1700$  °С, проведенных автором в 2005-2013 гг. на многопуансонных аппаратах высокого давления, а также данные по всестороннему изучению продуктов опытов. В процессе работы автором разработаны новые ячейки высокого давления и созданы специальные методы проведения экспериментов.

Первая серия экспериментов проведена в лаб. Ю.Н. Пальянова (Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск) и в лаб. Э. Отани (Университет Тохоку, Сендай, Япония). Вторая серия экспериментов проведена в лаб. Э. Ито (Институт исследования Земных недр, Университет Окаяма, Мисаса, Япония). В работе использованы методы сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, микрозондового и рентгеноструктурного анализа. При изучении структуры высокобарических карбонатных фаз использовали метод *in situ* рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения на линии высоких давлений BL04B1 в центре синхротронного излучения Spring-8 (Хиого, Япония).

### Защищаемые положения

1. Системы  $K_2CO_3$ – $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ – $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ – $MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ – $MgCO_3$ ,  $K_2CO_3$ – $FeCO_3$  и  $Na_2CO_3$ – $FeCO_3$  при  $6.0 \pm 0.5$  ГПа и  $900$ – $1300$  °С характеризуются наличием промежуточных соединений (двойных карбонатов):  $K_6Ca_2(CO_3)_5$ ,  $Na_4Ca(CO_3)_3$ ,  $K_2Ca(CO_3)_2$ ,  $K_2Mg(CO_3)_2$ ,  $Na_2Mg(CO_3)_2$ ,  $K_2Fe(CO_3)_2$ ,  $Na_2Fe(CO_3)_2$ ,  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_2Ca_3(CO_3)_4$  и  $Na_2Ca_4(CO_3)_5$ . Число промежуточных соединений в данных системах возрастает с уменьшением температуры, увеличением давления (от 0.1 до 6 ГПа), а также при смене катионного состава от Fe и Mg к Ca. Двойные карбонаты являются потенциальными концентраторами K, Na и С в мантии на глубинах 180–210 км при температурах не превышающих  $1200$ – $1300$  °С, что соответствует значениям теплового потока  $35$ – $40$  мВт/м<sup>2</sup>.

2. В системах  $K_2CO_3$ – $MgCO_3$ – $CaCO_3$  и  $Na_2CO_3$ – $MgCO_3$ – $CaCO_3$  при  $6.0 \pm 0.5$  ГПа частичное плавление происходит при температурах на  $100$ – $200$  °С ниже континентальной геотермы. В K-содержащей системе плавление субсолидусной ассоциации магнетит + арагонит +  $K_2Ca_{0.1}Mg_{0.9}(CO_3)_2$  реализуется при  $1000$  °С и сопровождается образованием K-Са-доломитового расплава  $[36K_2CO_3 \cdot 64(Ca_{0.65}Mg_{0.35})CO_3]$ . В Na-содержащей системе плавление субсолидусной ассоциации магнетит +  $Na_2(Ca_{0.9}Mg_{0.1})_4(CO_3)_5$  +  $Na_2Ca_{0.1}Mg_{0.9}(CO_3)_2$  происходит при  $1050$  °С и сопровождается образованием Na-Са-доломитового расплава  $[48Na_2CO_3 \cdot 52(Ca_{0.63}Mg_{0.37})CO_3]$ . Эти закономерности определяют возможность частичного плавления мантийного вещества и образование высоко-щелочных карбонатных расплавов в основании кратонов на глубинах 180–210 км.

3. Коэффициенты диффузии  $Mg_2SiO_4$  в расплаве  $[K_2Mg(CO_3)_2 + 17$ – $26$  мас%  $Mg_2SiO_4]$  при 16.5 ГПа и  $1600$ – $1700$  °С (480 км) и  $MgSiO_3$  в расплаве  $[K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 32$ – $47$  мас%  $MgSiO_3]$  при 24 ГПа и  $1500$ – $1700$  °С (670 км) составляют  $(2.0$ – $2.4) \times 10^{-9}$  и  $(3.9$ – $5.6) \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, соответственно. Эти значения на 10–12 порядков превышают

коэффициенты диффузии Si в порообразующих мантийных минералах. Пластическое течение пород без расплава лимитируется твердофазной диффузией Si, а в присутствии расплава контролируется диффузией через межзерновую карбонатный расплав, что на несколько порядков понижает вязкость мантийных пород и, как следствие, может повышать скорость подъема восходящих мантийных потоков, в том числе термохимических плюмов.

4. На глубинах свыше 150 км миграция включений карбонатного расплава через мантийные породы реализуется путем растворения силиката на фронте движения, диффузии растворенного силиката через расплав и его кристаллизации. Основной движущей силой,  $\Delta\mu$ , данного процесса является градиент механических напряжений в конвективной мантии, достигающий 0.1-10 МПа, что соответствует значениям  $\Delta\mu = 1-100$  Дж/мол. При данных значениях движущей силы скорости миграции включений карбонатного расплава составляют  $10^{-1}-10^2$  м/год, что достаточно для быстрой сегрегации дисперсных включений карбонатных расплавов в апикальных частях мантийных плюмов.

### **Научная новизна**

Основные результаты, полученные автором, являются новыми и не имеют аналогов в научной литературе.

1. Экспериментально исследованы фазовые взаимоотношения и построены  $T-X$  диаграммы состояния для бинарных карбонатных систем  $K_2CO_3-CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3$ ,  $K_2CO_3-FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3-FeCO_3$ ,  $MgCO_3-CaCO_3$  и  $MgCO_3-FeCO_3$  при мантийном давлении.

2. Построены  $T-X$  диаграммы состояния тройных карбонатных систем  $K_2CO_3-MgCO_3-CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-MgCO_3-H_2O$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3-H_2O$ ,  $K_2CO_3-MgCO_3-FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3-FeCO_3$  и  $CaCO_3-MgCO_3-FeCO_3$  при давлении 6 ГПа.

3. Впервые показано, что миграция изолированных порций карбонатного расплава через поликристаллический силикатный агрегат при  $P-T$  параметрах верхней и нижней мантии реализуется путем растворения силиката на фронте движения, диффузионного массопереноса силиката через расплав и его кристаллизации.

4. Определены коэффициенты диффузии силикатных компонентов в сухом и водосодержащем карбонатном расплаве при параметрах переходной зоны и верхних горизонтов нижней мантии. На основании полученных данных рассчитаны вероятные скорости миграции изолированных включений карбонатных расплавов в мантии.

### **Практическая значимость работы**

1. Данные о фазовых взаимоотношениях в карбонатных системах при мантийных  $P-T$  параметрах необходимы для всестороннего исследования физико-химических свойств карбонатных расплавов, их структуры, плотности, вязкости,

смачиваемости, диффузии компонентов, электропроводности, коэффициентов распределения элементов, фракционирования изотопов углерода, окислительно-восстановительных реакций.

2. Полученные автором данные о влиянии давления и катионного состава на стехиометрию и структуру простых и бинарных карбонатов пополняют систематику простых химических соединений.

3. Рамановские спектры высокобарических карбонатных фаз необходимы для их идентификации в микровключениях в мантийных минералах, а также в продуктах высокобарических экспериментов в сложных карбонат-силикатных системах.

4. Установленные в данной работе коэффициенты диффузии силикатных компонентов в карбонатных расплавах могут быть использованы при построении численных моделей подъема термохимических плюмов.

5. Предложенный автором механизм миграции карбонатных расплавов при высоких давлениях может быть применен при построении моделей мантийного массопереноса и сегрегации карбонатных (протокимберлитовых) расплавов в мантии.

#### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты исследований, изложенных в диссертации, были представлены на следующих конференциях: XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии (Черноголовка, Московская область, 2010); Международный семинар DCO-3 (Алтай, 2011); IX международная школа по наукам о Земле (Одесса, 2013); 3-я международная конференция по кристаллогенезису и минералогии (Новосибирск, 2013); ежегодная конференция AGU (Сан-Франциско, США, 2005); 19-е совещание Международной минералогической ассоциации IMA-2006 (Кобе, Япония, 2006); семинар по физике минералов при высоких давлениях (Мацushima, Япония, 2007); международный симпозиум SOE-21 (Мисаса, Япония, 2006-2008); Международный симпозиум G-SOE (Сэндай, Япония, 2010-2012); Генеральная Европейская ассамблея по геологическим наукам (Вена, Австрия, 2010); международная конференция JPGU (Макухари, Япония, 2010-2013); Гольдшмитовская конференция (Прага, Чехия, 2011); 9-я международная кимберлитовая конференция (Бангалор, Индия, 2012).

#### **Публикации**

Соискатель имеет 56 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень Web of Science и ВАК, в том числе по теме диссертации 38 работ.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 590 наименований. Объем диссертации составляет 359 страниц, включая 143 иллюстрации и 42 таблицы.

## **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность своим учителям д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову, к.г.-м.н. Ю.М. Борздову, д.г.-м.н. А.Ф. Хохрякову, д.г.-м.н. А.Г. Соколу, проф. Т. Катсура, проф. Е. Ито, проф. Е. Отани. Автор очень признателен академикам РАН Н.В. Соболеву и Н.Л. Добрецову за обсуждение материала диссертации, д.г.-м.н. Г.Г. Лепезину, д.г.-м.н. А.И. Туркину, к.г.-м.н. Н.В. Суркову за помощь в работе над текстом диссертации. Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам д.г.-м.н. К.Д. Литасову, И.С. Шарыгину, к.г.-м.н. П.Н. Гаврюшкину, проф. Д. Ямазаки, проф. К-И. Фунакоши, проф. А. Йонеда, М.В. Хлестову, к.г.-м.н. Н.С. Карманову, проф. Ю. Хиго и Т. Матсузаки.

Работа выполнена при финансовой поддержке российских и международных научных проектов: базовые НИР №П.7.5.8 и №67.3.1, интеграционный №97, РФФИ №12-05-01167, Минобрнауки РФ №14.В37.21.0601 и №14.В25.31.0032, СОЕ-21 (Университет Окаяма) и G-SOE (Университет Тохоку).

## **Глава 1. АНАЛИЗ ДАННЫХ, СВИДЕТЕЛЬСТВУЮЩИХ О ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТОВ В МАНТИИ, И СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ**

О присутствии карбонатов в мантии свидетельствуют находки кальцита (Sobolev et al., 1997), доломита (Stachel et al., 1998; Соболев и др., 2009), магнезита (Буланова и Павлова, 1987) и сидерита (Stachel et al., 2000) во включениях алмазах из кимберлитов. Различные количества карбонатов (кальцита, арагонита, доломита и магнезита) обнаружены в алмазосодержащих ультравысокобарических метаморфических (UHPM) породах (Sobolev and Shatsky, 1990; Schertl and Sobolev, 2013), эксгумированных с глубин 130-220 км (Dobretsov and Shatsky, 2004; Mikhno and Korsakov, 2013), а также в виде мономинеральных включений арагонита и магнезита в микроалмазах из UHPM пород (Dobrzhinetskaya et al., 2006). Единичные находки карбонатов Mg, Ca и Fe во включениях в алмазах, содержащих сверхглубинные ассоциации, указывают на принципиальную возможность их присутствия в переходной зоне и нижней мантии (Stachel et al., 2000; Brenker et al., 2007).

Перераспределение Na и K из силикатов в карбонаты понижает минимальные температуры плавления мантийных пород вызывая их частичное плавление с образованием щелочных карбонатных расплавов (Hammouda, 2003; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Brey et al., 2011). Подобные расплавы установлены в микровключениях в алмазах из кимберлитов (Navon, 1991; Schrauder and Navon, 1994; Zedgenizov et al., 2009; Shirey et al., 2013), в оливинах из ксенолитов деформированных гранатовых лерцолитов (Sharygin et al., 2008; Golovin et al., 2012) и во

вкрапленниках оливина и хромшпинели из кимберлитов (Головин и др., 2003; Kamenetsky et al., 2013).

Состав основной массы неизмененных гипабиссальных кимберлитов группы I указывает на щелочной карбонатитовый состав протокимберлитового расплава (Kamenetsky et al., 2004; Kamenetsky et al., 2009), что также согласуется с экспериментальными данными (Литасов et al., 2010; Шарыгин и др., 2013). Геохимические исследования распределения радиогенных и стабильных изотопов в карбонатитах указывают на сублитосферный источник материнских расплавов, связанный либо с апвеллингом (подъемом вещества) в верхней мантии либо с более глубинным плюмовым источником (Harmer and Gittins, 1998; Zaitsev and Keller, 2006; Bell and Simonetti, 2010). Совокупность теоретических (Haggerty, 1989; Yaxley et al., 1991; Menzies and Chazot, 1995; Shatsky et al., 2008) и экспериментальных данных (Green and Wallace, 1988; Sweeney et al., 1995; Dasgupta et al., 2009) указывает на то, что карбонатитовые расплавы являются эффективными метасоматическими агентами, изменявшими геохимию мантийных пород и вносившими важный вклад в геохимические особенности базальтов горячих точек и срединно-океанических хребтов (Yaxley et al., 1991; Nauri et al., 1993; Harmer et al., 1998; Faul, 2001).

Несмотря на очевидность существования карбонатитовых расплавов в глубинной мантии, состав и структура карбонатных минералов, способных контролировать температуры солидуса мантийных пород, остаются малоизученными, за исключением карбонатов Mg и Ca.

**MgCO<sub>3</sub>**. Ниже 2.3 ГПа при нагреве выше 1550 °C магнезит разлагается на MgO + CO<sub>2</sub>. В интервале 2.3-2.7 ГПа магнезит плавится инконгруэнтно с образованием расплава и MgO (Irving and Wyllie, 1975). Выше по давлению MgCO<sub>3</sub> плавится конгруэнтно при температурах выше 1600 °C (Huang and Wyllie, 1976; Katsura and Ito, 1990). Установлено, что магнезит устойчив по меньшей мере до 80 ГПа (Fiquet et al., 2002) и трансформируется в новую фазу выше 100 ГПа (Isshiki et al., 2003).

**CaCO<sub>3</sub>**. В интервале 700-1000 °C кальцит *R<sub>3</sub>c* переходит в разупорядоченную форму *R<sub>3</sub>m* (Ishizawa et al., 2013), которая разлагается на CaO + CO<sub>2</sub> при 1230 °C. Выше по давлению CaCO<sub>3</sub> плавится инконгруэнтно с образованием расплава и CO<sub>2</sub> (Irving and Wyllie, 1975). Выше 0.1-0.7 ГПа CaCO<sub>3</sub> плавится конгруэнтно (Irving and Wyllie, 1975; Suito et al., 2001). Граница между *R<sub>3</sub>m* кальцитом и арагонитом неопределенна. Выше 40 ГПа при 1200-2200 °C CaCO<sub>3</sub> арагонит (*Pmnc*) переходит в пост-арагонит (*Pmnn*), а выше 130 ГПа в структуру подобную пироксену (C222<sub>1</sub>) с углеродом в четверной координации, CO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (Ono et al., 2007).

Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  детально исследованы до 6 ГПа (Рис. 1).

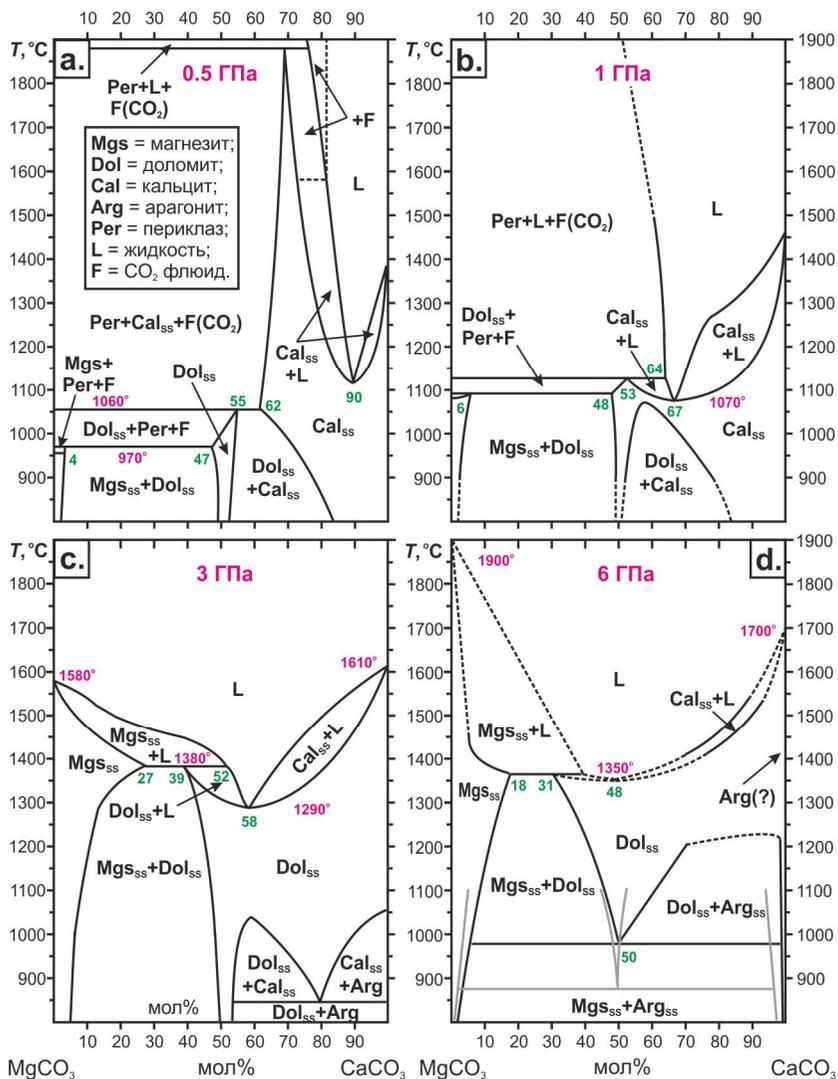


Рис. 1. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 0.5 ГПа (Irving and Wyllie, 1975) (a), при 1 ГПа (Burnes and Wyllie, 1981) (b), при 3 ГПа (Irving and Wyllie, 1975) и при 6 ГПа: серые линии (Логвинов и Дорошев, 1983), черные линии (Buob et al., 2006).

Фазовые взаимоотношения в системах содержащих карбонаты Na и K исследованы при давлениях до 0.1 ГПа (Рис. 2).

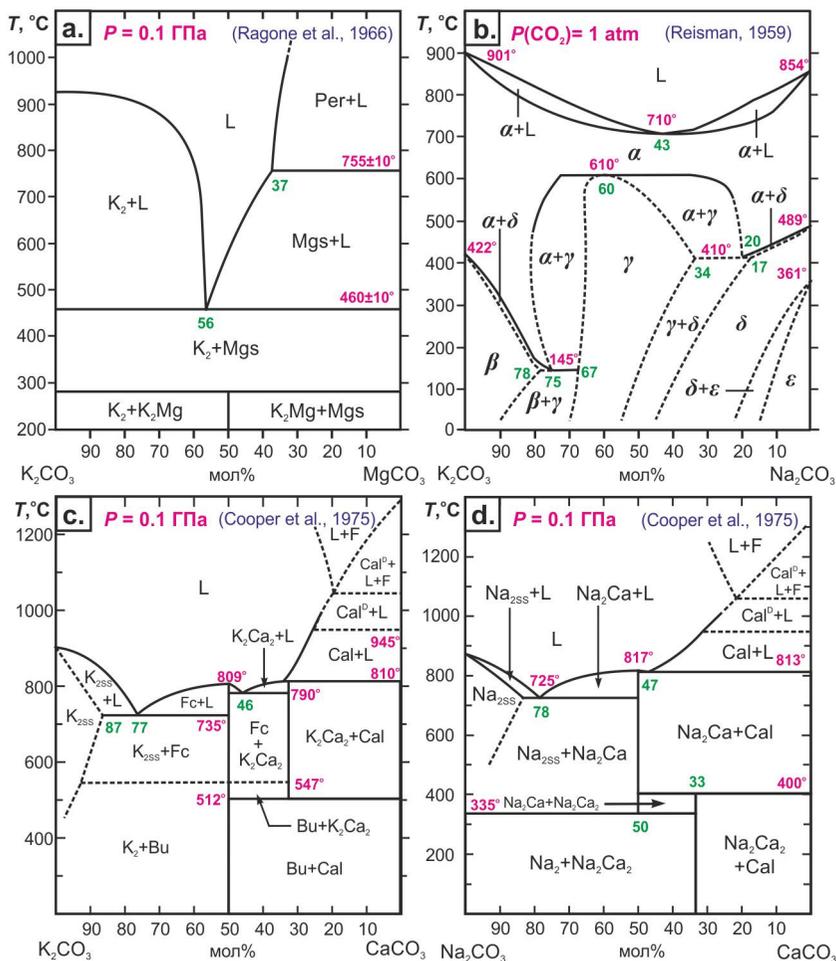


Рис. 2. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы систем  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  при 0.1 ГПа (Ragone et al., 1966) (a),  $K_2CO_3$ - $Na_2CO_3$  при 1 atm (Reisman, 1959) (b),  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  (c) и  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  (d) при 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975).  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $Mgs = MgCO_3$ ;  $Per = MgO$ ;  $Bu$  – бючлит (buetschliite),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ;  $Fc$  – файчилдит (fairchildite),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_2 = K_2Ca_2(CO_3)_3$ ;  $K_4Ca_5 = K_4Ca_5(CO_3)_7$ ;  $Na_2 = Na_2CO_3$ ;  $Na_2Ca$  – ниеререйт,  $Na_2Ca(CO_3)_2$ ;  $Na_2Ca_2 = шортит$ ,  $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ ;  $Cal$  – кальцит;  $Cal^D$  – разупорядоченный кальцит;  $ss$  – твердый раствор;  $L$  – жидкость;  $F$  –  $CO_2$  флюид.

## **Глава 2. АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МИГРАЦИИ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОРОДЕ И МОДЕЛЕЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕЖЗЕРНОВОГО РАСТВОРА**

Общепринятые модели миграции расплавов и их влияние на реологию пород в мантии рассматривают частичный расплав, как инертную по отношению к вмещающей породе жидкость. То есть допускается, что силикат не растворяется и не перекристаллизовывался в жидкой фазе. При этом любое изменение объемной фракции расплава контролируется скоростью пластического течения породы, лимитируемого скоростью твердофазной диффузии (Cooper and Kohlstedt, 1984; Riley et al., 1990). Данный механизм справедлив для сегрегации силикатных расплавов при высоких степенях плавления, характерных для сравнительно малых глубин (например, базальты в астеносфере) (Connolly et al., 2009). Вместе с тем перенос данной модели на большие глубины (>100-150 км) проблематичен в виду ряда принципиальных ограничений. Прежде всего это проблема начального этапа сегрегации, на котором дисперсные порции расплава перемещаются через монолитную силикатную мантию, которая не содержит готовых межзерновых каналов (McKenzie, 1985). Другая проблема связана с вкладом диффузионного транспорта силиката через межзерновой расплав в процесс пластического течения породы, игнорируемая общепринятыми моделями.

*Модель миграции включений насыщенного раствора.* Для того чтобы осуществить движение раствора в сторону монолитной кристаллической матрицы должен существовать встречный поток растворенного вещества. Величина потока растворенного вещества определяется транспортными свойствами раствора (скоростью диффузии растворенных компонентов в растворе) и движущей силой процесса (концентрационным градиентом). На примере модельных солевых систем экспериментально показано, что в качестве движущей силы процесса диффузионного массопереноса растворенного вещества могут выступать анизотропия поверхностной энергии (Cline, 1981), температурный градиент (Whitman, 1926; Гегузин и Кружанов, 1973) или механические напряжения (Гегузин и Кружанов, 1979).

*Модели инфильтрация насыщенного раствора-расплава в “сухую” породу.* Смоченная порода имеет меньшую поверхностную энергию, чем “сухая” порода. Поэтому, при малых углах смачивания  $\theta < 60^\circ$ , расплавы стремятся пропитать вмещающую породу (Watson, 1982). Поток расплава во вмещающую породу лимитируется скоростью встречного потока вещества породы. Процесс просачивания (т.е., образование межзерновых каналов) включает растворение породы на границах зерен, диффузионный транспорт растворенного вещества через

интерстиционный расплав и его последующую кристаллизацию в камере с расплавом (Watson, 1982; Hammouda and Laporte, 2000). В случае карбонатитового расплава просачивание контролируется скоростью диффузии силикатных компонентов в расплаве (Hammouda and Laporte, 2000).

***Влияние механических напряжений на распределение расплава в породе.*** В деформируемой породе внутрикристаллические включения раствора имеют тенденцию перераспределяться в интерстиционное пространство (Ugai, 1983; Drgy and Ugai, 1990). Это связано с тем, что в ходе деформации напряжения концентрируются на контактах зерен и включения раствора перемещаются в сторону максимальных напряжений путем механизма растворения-переотложения (Гегузин и Кружанов, 1979).

***Модели деформации породы в присутствии межзернового раствора.*** В ходе деформации поликристаллического агрегата (породы) механические напряжения концентрируются на границах зерен. В следствии этого эти участки имеют больший химический потенциал и большую растворимость в растворе-расплаве по сравнению с не деформированными участками. Процесс растворения-переотложения включает растворение породы в напряженных участках, диффузию растворенного материала через раствор-расплав вдоль градиента концентраций и переотложение растворенного материала (Kingery, 1959; Weyl, 1959). Данный процесс приводит к достаточно быстрому (по сравнению с “сухой” системой) растеканию породы. Движущей силой процесса является разность химических потенциалов или разность растворимостей напряженных участков на границах зерен и участков свободных от напряжений (Karcz et al., 2008).

### **Глава 3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МНОГОПУАНСОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Исследование фазовых взаимоотношений в карбонатных системах проведено при давлении 6 ГПа в интервале температур 900-1700 °С. В экспериментах использовали беспрессовые аппараты разрезная сфера БАРС и прессовые аппараты Каваи типа. В качестве материала ячейки использовали керамику на основе  $ZrO_2$ . Ячейку для БАРС изготавливали в форме тетрагональной призмы (20.4×20.4×25.2 мм) и сжимали шестью пуансонами с площадками 16×16 мм и 16×20 мм. В качестве нагревателя использовали графитовую трубку диаметром 12.0/13.0 мм и высотой 19.0 мм. Температуру образца контролировали с помощью термопары  $Pt_{94}Rh_6/Pt_{70}Rh_{30}$ . Калибровку по давлению проводили при высокой температуре в системе Ni-C, используя линию равновесия графит-алмаз (Kennedy and Kennedy, 1976) (Рис. 3).

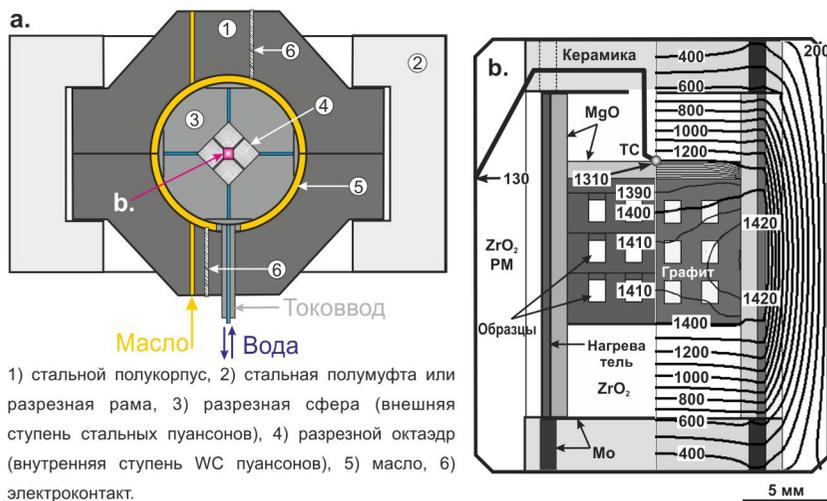


Рис. 3. Конструкция беспрессового аппарата разрезная сфера (БАРС) (Ран и др., 1977; Malinovskii et al., 1989; Пальянов и др., 1990, 1997) (а) и ячейки высокого давления (Shatskiy et al., 2014d) (b).

В экспериментах на прессовом оборудовании ячейка имела форму октаэдра с длиной ребра 20.5 мм. Сжатие ячейки осуществляли кубическими WC пуансонами с треугольными площадками с ребром 12 мм. Нагрев производили с помощью трубчатого графитового нагревателя диаметром 4.0/4.5 мм и длиной 11 мм. Температуру образца контролировали с помощью термопары  $W_{97}Re_3/W_{75}Re_{25}$ . Калибровка по давлению проведена с использованием фазовых переходов в  $SiO_2$  (кварц-коэсит) при 1100 °C (Bohlen and Bettcher, 1982) и  $CaGeO_3$  при 1100 °C (Ono et al., 2011) (Рис. 4). Каждая ячейка в БАРС и Каваи содержала 42 и 16 образцов диаметром 1 мм, соответственно (Рис. 3b и 4b). Образцы размещали в графитовых касетах. Максимальная разница температур между образцами не превышала 20 °C.

Эксперименты по измерению скоростей диффузии силикатных компонентов в карбонатитовом расплаве проведены с использованием прессового аппарата разрезная сфера USSA-5000 (Рис. 5a,b). В данных экспериментах использовали увеличенный многопуансонный блок, с пуансонами 47 мм, треугольными площадками 6 мм и октаэдрическую ячейку из MgO с ребром 14 мм. Калибровку по давлению провели с использованием фазовых превращений в  $SiO_2$  (коэсит-стишовит), в  $(Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4$  (оливин-вадслеит, вадслеит-рингвудит) и в  $MgSiO_3$  (ильменит-перовскит) (Shatskiy et al., 2011a). Нагрев образцов осуществляли с

использованием трубчатого нагревателя из  $\text{LaCrO}_3$ . Образец размещали в платиновой капсуле. Высота и диаметр капсулы составляли 2.5 мм. Капсулы с образцами загружали таким образом, чтобы слой силиката и растворителя располагались в горячей и холодной зоне, соответственно (Рис. 5с) (Shatskiy et al., 2013d).

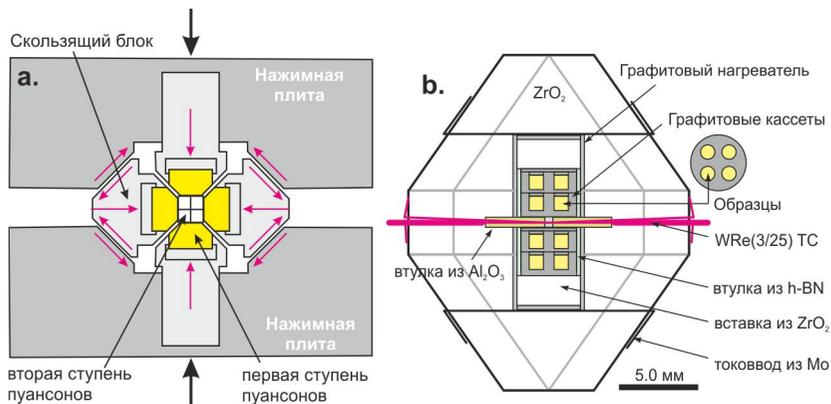


Рис. 4. Конструкция DIA прессы (Osugi et al., 1964), оснащенной многопуансонным блоком типа Каваи (Ohtani et al., 1989), (a) и ячейки высокого давления (Shatskiy et al., 2013a).

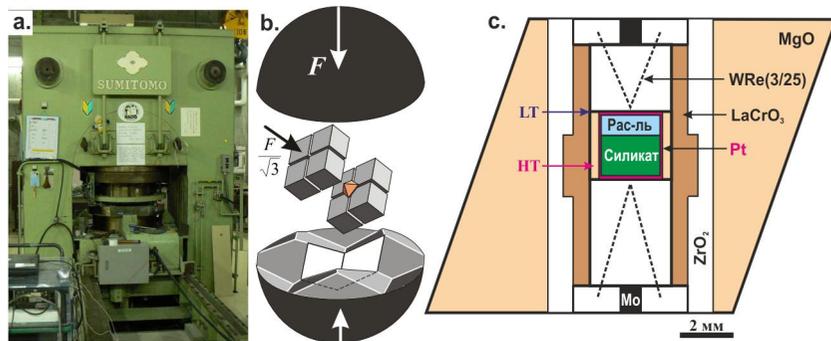


Рис. 5. Конструкция прессового аппарата разрезная сфера (USSA) (Kawai et al., 1973) (a,b) и ячейки высокого давления (Shatskiy et al., 2007) (c).

## Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ 6 ГПа и 900-1700 °С

**$FeCO_3$ - $MgCO_3$ .** Фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $MgCO_3$ - $FeCO_3$  описываются  $T$ - $X$  диаграммой с непрерывными рядами твердых и жидких растворов (Рис. 6b). При 6 ГПа температура плавления  $MgCO_3$  и  $FeCO_3$  составляют 1900 °С (Katsura and Ito, 1990) и 1670 °С (Shatskiy et al., 2014c,f), соответственно.

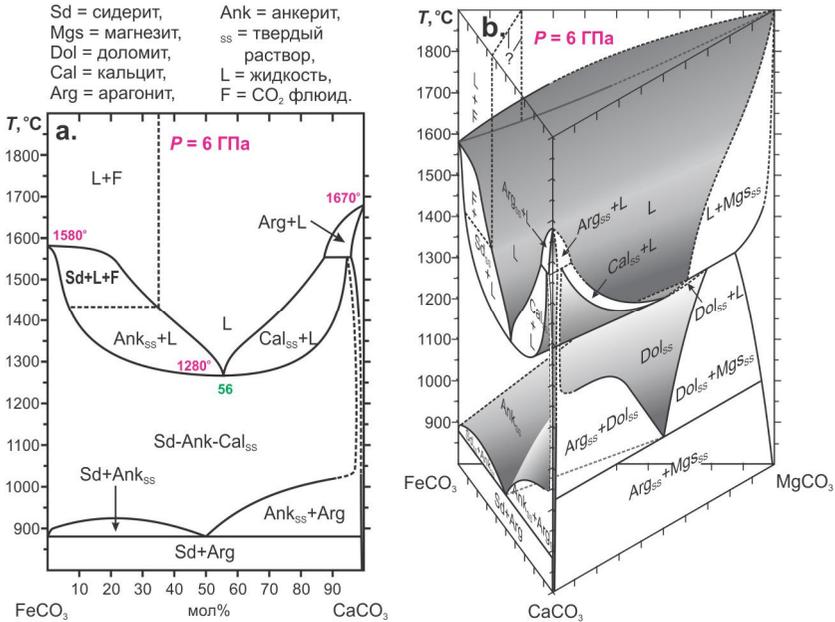


Рис. 6. Фазовые взаимоотношения в системах  $CaCO_3$ - $FeCO_3$  (a) и  $CaCO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  (Shatskiy et al., 2014f) (b) при 6 ГПа.

**$FeCO_3$ - $CaCO_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $CaCO_3$ - $FeCO_3$  описываются  $T$ - $X$  диаграммой с твердыми растворами и температурным минимумом ( $X(CaCO_3) = 56$  мол% и  $T = 1280$  °С) на кривых ликвидуса и солидуса (Рис. 6а). При низких температурах область существования твердых растворов ограничена полем сидерит + анкерит около 900 °С и полем анкерит + арагонит ниже 1000 °С. Образование  $CO_2$  флюида и присутствие оксида железа в продуктах закалки карбонатного расплава в интервале  $X(CaCO_3) = 0$ -30 мол% и 1500-1700 °С указывает на

инконгруэнтное растворение сидерита в расплаве выше 1500 °С (Shatskiy et al., 2014f).

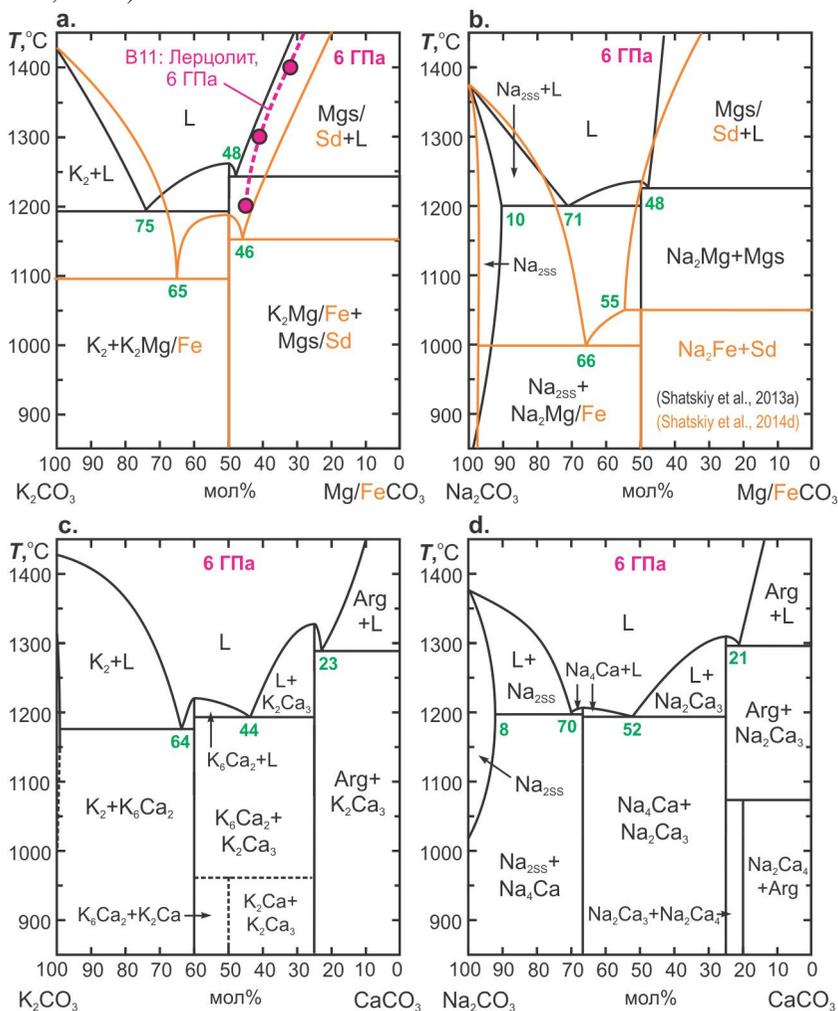


Рис. 7. Фазовые взаимоотношения в системах  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ ,  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$  (a),  $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ - $FeCO_3$  (b),  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  (c) и  $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$  (d) при 6 ГПа. В11 = составы расплавов, полученные при частичном плавлении К-карбонатизированного лерцолита при 6 ГПа (Brey et al., 2011).  $K_2$  =  $K_2CO_3$ ,  $Na_{2SS}$  = твердый раствор  $CaCO_3$  в  $Na_2CO_3$ ,  $K_2Mg/Fe$  =  $K_2Mg(CO_3)_2/K_2Fe(CO_3)_2$ ,  $Na_2Mg/Fe$  =  $Na_2Mg(CO_3)_2/Na_2Fe(CO_3)_2$ ,  $Mgs/Sd$  = магнезит/сидерит,  $K_6Ca_2$  =  $K_6Ca_2(CO_3)_5$ ,  $K_2Ca$  =  $K_2Ca(CO_3)_2$ ,  $K_2Ca_3$  =  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_4Ca$  =  $Na_4Ca(CO_3)_3$ ,  $Na_2Ca_3$  =  $Na_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_2Ca_4$  =  $Na_2Ca_4(CO_3)_5$ , Arg = арагонит.

**$MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$ .** Топология  $T-X$  диаграммы для системы  $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$  при 6 ГПа проиллюстрирована на рисунке 6б. Добавление  $FeCO_3$  в систему  $MgCO_3-CaCO_3$  расширяет область твердых растворов доломит-анкерит в низкотемпературную часть (Рис. 6б). При 6 ГПа температурный минимум плавления в системе  $FeCO_3-CaCO_3$  составляет  $\sim 1280$  °С, что на 70 °С ниже температурного минимума в системе  $MgCO_3-CaCO_3$  ( $\sim 1350$  °С) (Shatskiy et al., 2014f).

**$K_2CO_3-MgCO_3$ .** В системе  $K_2CO_3-MgCO_3$  установлены две эвтектики при  $X(K_2CO_3) = 75$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(K_2CO_3) = 48$  мол% и  $T = 1300$  °С. В системе устойчива одна промежуточная фаза,  $K_2Mg(CO_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при 1250 °С (Shatskiy et al., 2013a) (Рис. 7а).

**$Na_2CO_3-MgCO_3$ .** В системе  $Na_2CO_3-MgCO_3$  установлены две эвтектики при  $X(Na_2CO_3) = 71$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(Na_2CO_3) = 48$  мол% и  $T = 1250$  °С. В системе устойчива одна промежуточная фаза,  $Na_2Mg(CO_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при 1225 °С. На диаграмме присутствует область граничных твердых растворов  $MgCO_3$  в  $Na_2CO_3$ , содержащих до 10 мол%  $CaCO_3$  (Shatskiy et al., 2013b) (Рис. 7б).

**$K_2CO_3-FeCO_3$ .** В системе  $K_2CO_3-FeCO_3$  установлены две эвтектики при  $X(K_2CO_3) = 74$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(K_2CO_3) = 48$  мол% и  $T = 1250$  °С. В системе устойчива одна промежуточная фаза,  $K_2Fe(CO_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при 1210 °С (Shatskiy et al., 2014c) (Рис. 7а).

**$Na_2CO_3-FeCO_3$ .** В системе  $Na_2CO_3-FeCO_3$  установлены одна эвтектика при  $X(Na_2CO_3) = 66$  мол% и  $T = 1000$  °С и одна промежуточная фаза,  $Na_2Fe(CO_3)_2$ , плавящаяся инконгруэнтно при 1050 °С с образованием расплава, содержащего 55 мол%  $Na_2CO_3$  и сидерита (Shatskiy et al., 2014b) (Рис. 7б).

**$K_2CO_3-CaCO_3$ .** В системе  $K_2CO_3-CaCO_3$  установлены три эвтектики при  $X(K_2CO_3) = 63$  мол% и  $T = 1180$  °С, при  $X(K_2CO_3) = 44$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(K_2CO_3) = 23$  мол% и  $T = 1300$  °С. Две промежуточные фазы,  $K_6Ca_2(CO_3)_5$  и  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ , плавятся конгруэнтно при 1225 °С и 1350 °С, соответственно (Shatskiy et al., 2014d) (Рис. 7с).

**$Na_2CO_3-CaCO_3$ .** В системе  $Na_2CO_3-CaCO_3$  установлены три эвтектики при  $X(Na_2CO_3) = 70$  мол% и  $T = 1200$  °С, при  $X(Na_2CO_3) = 52$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(Na_2CO_3) = 21$  мол% и  $T = 1300$  °С. В системе устойчивы две промежуточные фазы,  $Na_4Ca(CO_3)_3$  и  $Na_2Ca_3(CO_3)_4$ , плавящиеся конгруэнтно при 1210 и 1310 °С, соответственно. На диаграмме присутствует область граничных твердых растворов  $CaCO_3$  в  $Na_2CO_3$ , содержащих до 6-8 мол%  $CaCO_3$  (Shatskiy et al., 2013c, 2014e) (Рис. 7д).

**$K_2CO_3-FeCO_3-MgCO_3$ .**  $T-X$  диаграмма системы  $K_2CO_3-FeCO_3-MgCO_3$  приведена на рисунке 8а (Shatskiy et al., 2014c). Сечение  $K_2Fe(CO_3)_2-K_2Mg(CO_3)_2$  является псевдобинарной системой с непрерывными рядами твердых и жидких растворов. Плавление контролируется двумя котектиками. С увеличением железистости от  $Fe/(Fe+Mg) = 0$  до 1, состав

и температура первой котектики изменяются от  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 48$  мол% и  $T = 1250$  °С до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 46$  мол% и  $T = 1150$  °С, а второй котектики от  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 74$  мол% и  $T = 1200$  °С до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 65$  мол% и  $T = 1100$  °С.

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ .**  $T$ - $X$  диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  приведена на рисунке 8b (Shatskiy et al., 2014b). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 50$ -55 мол%, плавление тройной системы контролируется котектикой. С увеличением железистости от  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) = 0$  до 1, состав и температура котектики изменяются от  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 71$  мол% и  $T = 1200$  °С до  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 66$  мол% и  $T = 1000$  °С. При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 50$ -55 мол%, плавление контролируется котектикой в магнезиальной части системы и перитектикой в железистой части. Значимые концентрации  $\text{MgCO}_3$  (до 9 мол%) и  $\text{FeCO}_3$  (до 3 мол%) в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  свидетельствуют о существовании граничных твердых растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

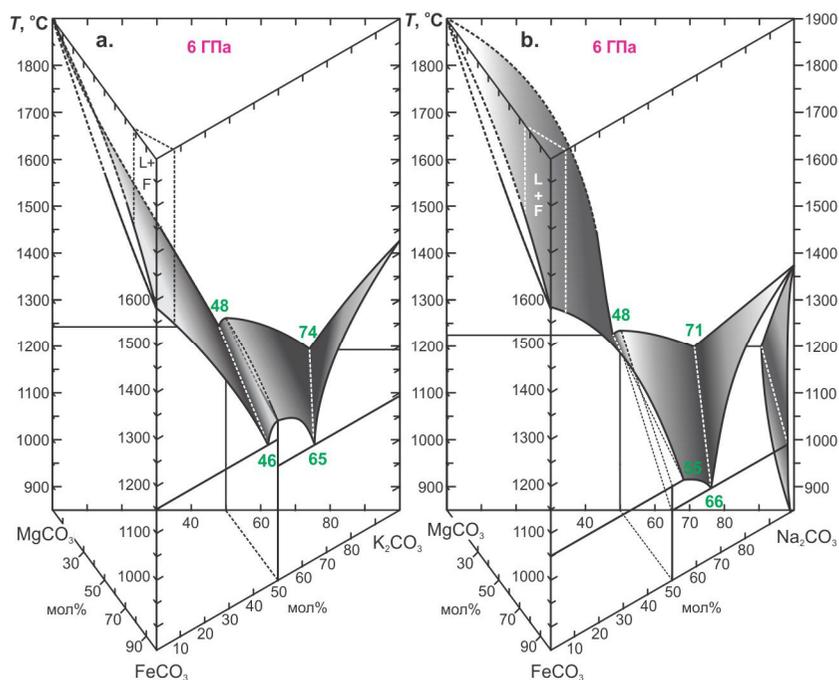


Рис. 8. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  (a) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  (b) при 6 ГПа.

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ .** Пространственная диаграмма состояния системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  характеризуется наличием двух точек минимума на поверхности ликвидуса (Рис. 9b).

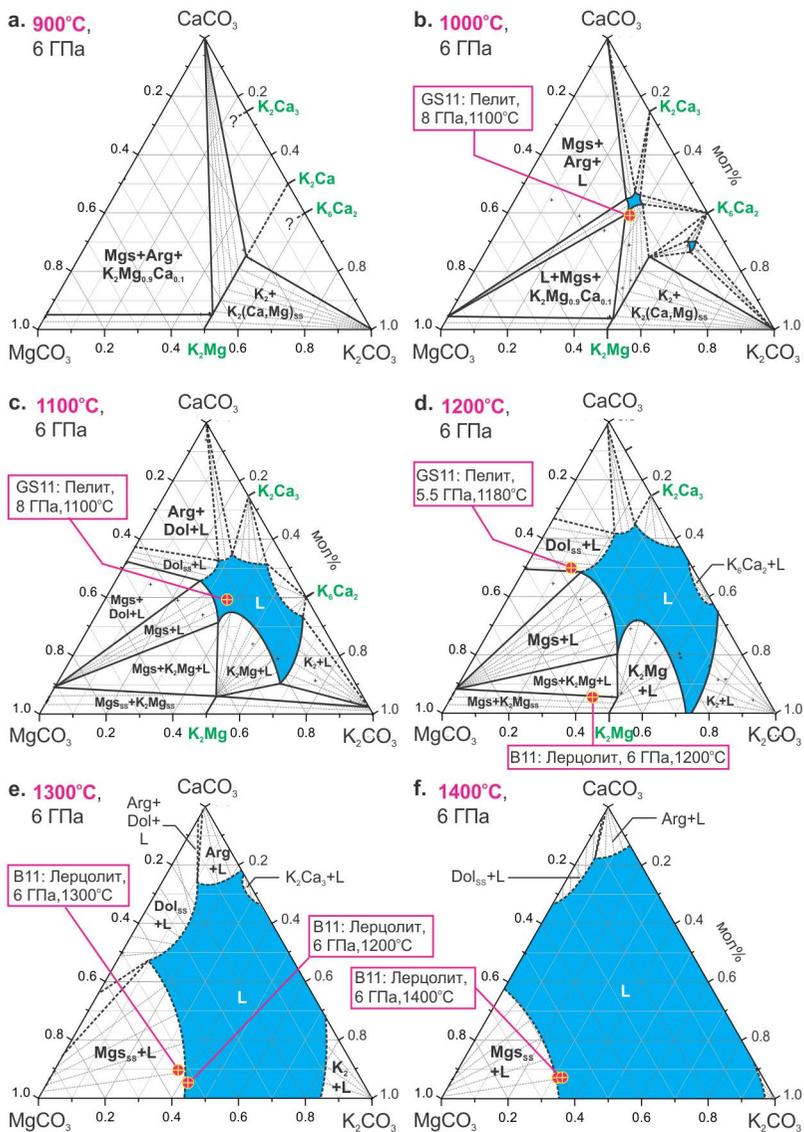


Рис. 9. Фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа. Результаты сопоставлены с составами карбонатных расплавов, полученных при частичном плавлении системы К-карбонатизированный лерцолит, B11 = (Brey et al., 2011) и системы К-карбонатизированный пелит, GS11 = (Grassi and Schmidt, 2011).  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_3Ca = K_6Ca_2(CO_3)_5$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $K_4CaMg =$

$K_2Ca_{0.5}Mg_{0.5}(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_3 = K_2Ca_3(CO_3)_4$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; L = жидкость.

Обе точки расположены около 1000 °С и имеют следующие составы:  $36K_2CO_3 \cdot 64(Ca_{0.65}Mg_{0.35})CO_3$  и  $62K_2CO_3 \cdot 38(Ca_{0.72}Mg_{0.28})CO_3$ . При этой температуре в качестве субликвидусных фаз установлены  $K_2CO_3$ ,  $K_2Mg(CO_3)_2$ , магнезит, доломит,  $K_2Ca_3(CO_3)_4$  и  $K_6Ca_2(CO_3)_5$ . Данный набор субликвидусных фаз сохраняется до 1200 °С. При 1300 °С субликвидусные фазы представлены  $K_2CO_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ . При 1400 °С субликвидусные фазы представлены только простыми карбонатами:  $K_2CO_3$ , магнезитом, магнезиальным кальцитом и арагонитом (Рис. 9).

**$Na_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$ .** В системе  $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  имеются два температурных минимума на поверхности ликвидуса. Обе точки расположены между 1000 и 1100 °С и имеют следующие составы:  $48Na_2CO_3 \cdot 52(Ca_{0.63}Mg_{0.37})CO_3$  и  $62Na_2CO_3 \cdot 38(Ca_{0.62}Mg_{0.38})CO_3$ . При 1000 °С в качестве субликвидусных фаз установлены  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2Mg(CO_3)_2$ , магнезит,  $Na_2Ca_4(CO_3)_4$  и  $Na_4Ca(CO_3)_3$ . При 1200 °С набор субликвидусных фаз пополняется доломитом. При 1250 и 1300 °С субликвидусные фазы представлены  $Na_2CO_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $Na_2Ca_3(CO_3)_4$ . При 1400 °С субликвидусные фазы представлены только щелочноземельными карбонатами: магнезитом, магнезиальным кальцитом и арагонитом (Рис. 10).

## **Глава 5. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ СИЛИКАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЩЕЛОЧНОМ КАРБОНАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ И НИЖНЕЙ МАНТИИ**

Проведены эксперименты по установлению скоростей массопереноса силикатных компонентов через расплав КМС [ $K_2Mg(CO_3)_2 + 25.7 \text{ мас\% } Mg_2SiO_4$ ] при 16.5 ГПа и 1700 °С и через расплав КМСН [ $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 31.7 \text{ мас\% } MgSiO_3$ ] при 24 ГПа и 1500 °С. Дополнительно поставлены аналогичные опыты в водно-силикатном расплаве-флюиде НМ [ $H_2O + 47.4$  и  $75.7 \text{ мас\% } MgSiO_3$ ] при 24 ГПа и 1350 и 1500 °С. В ходе экспериментов силикат ( $MgSiO_3$  перовскит и  $Mg_2SiO_4$  вадслеит) рекристаллизовывали через слой насыщенного раствора силиката в расплаве в поле температурного градиента (величиной 20 °С/мм) (Рис. 11).

В экспериментах различной длительности определен временной интервал, в котором массоперенос осуществляется в стационарном

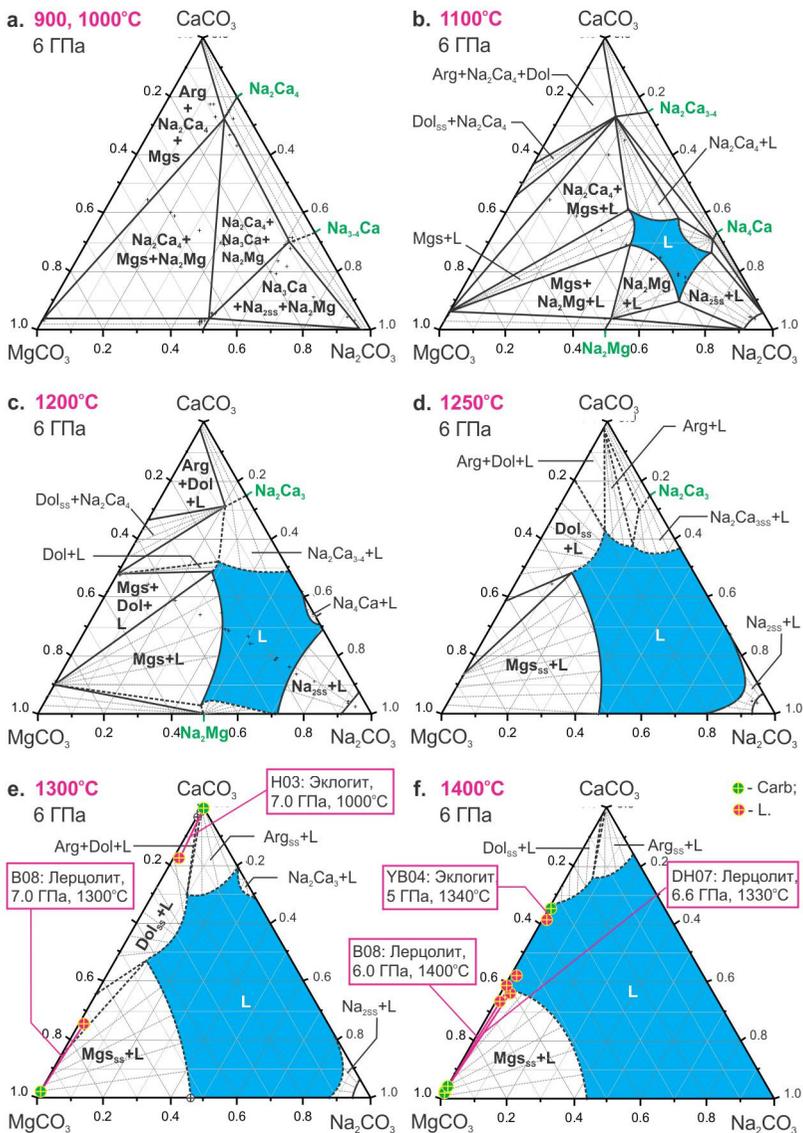


Рис. 10. Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа. Результаты сопоставлены с составами карбонатных расплавов, полученных при частичном плавлении системы Na-содержащий карбонатизированный эклогит: Y04 = (Yaxley and Brey, 2004), H03 = (Hammouda, 2003), и системы Na-содержащий карбонатизированный перидотит: B08 = (Brey et al., 2008), DH07 =

(Dasgupta and Hirschmann, 2007).  $\text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_4(\text{Ca,Mg}) = \text{Na}_4\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; Dol = доломит; L = расплав.

режиме (т.е., не меняется во времени) (Рис. 12). Установлено, что в стационарном режиме процесс массопереноса лимитируется скоростью диффузии силиката в растворе-расплаве, а не поверхностной кинетикой, т.е. диффузионный поток силиката,  $f_D = -D\Delta C/l$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\Delta C$  - градиент концентраций и  $l$  – толщина слоя раствора. Величину  $f_D$  определяли при достижении стационарных условий из приращения массы рекристаллизованного силиката,  $dm$ , перемещенной за время,  $dt$ , через сечение капсулы,  $A$  используя уравнение:  $f = dm/(A \cdot dt)$ . На основании полученных результатов, рассчитаны коэффициенты диффузии  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в расплаве КМС при 16.5 ГПа и 1700 °С,  $\text{MgSiO}_3$  в расплавах КМСН и НМ при 24 ГПа и 1500 °С. В данных условиях коэффициенты диффузии составили  $D_{\text{КМС}}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{КМСН}}^{\text{MgSiO}_3} = 4 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $D_{\text{НМ}}^{\text{MgSiO}_3} = 5 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  (Рис. 13).

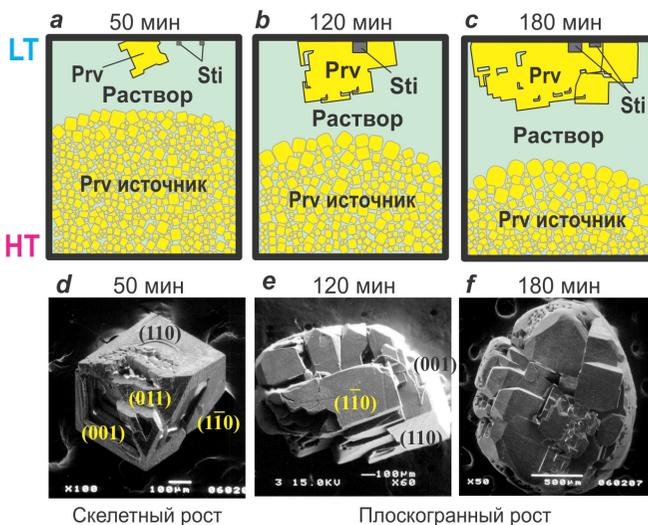


Рис. 11. Схема рекристаллизации  $\text{MgSiO}_3$  перовскита через слой раствора КМСН ( $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O} + 31.7 \text{ мас}\% \text{ MgSiO}_3$ ) в градиентном поле температур 20 °С/мм при 24 ГПа и 1500 °С (а-с). Ниже приведены фотографии полученных кристаллов в обратно рассеянных электронах (d-f). HT и LT = высоко и низкотемпературная область ( $\Delta T \sim 50$  °С). Prv =  $\text{MgSiO}_3$  перовскит; Sti = стишовит.

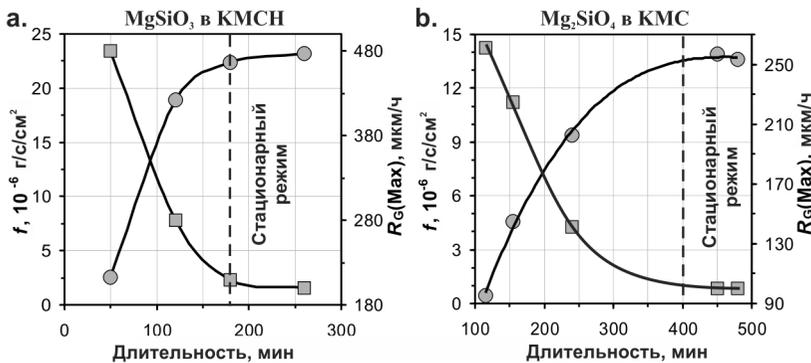


Рис. 12. Временная зависимость потока растворенного силиката,  $f$  (кружки), и максимальные скорости роста кристаллов,  $R_G(\text{Max})$  (квадраты). Перекристаллизацию силиката осуществляли через слой раствора толщиной 0.8-1.3 мм и диаметром 1.9-2.0 мм. В качестве движущей силы рекристаллизации выступал осевой температурный градиент,  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мм}$ . (a)  $\text{MgSiO}_3$  перовскит перекристаллизовывали в  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  при 24 ГПа и  $1500^\circ\text{C}$ . (b)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  вадлеит перекристаллизовывали в  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  при 16.5 ГПа и  $1700^\circ\text{C}$ .

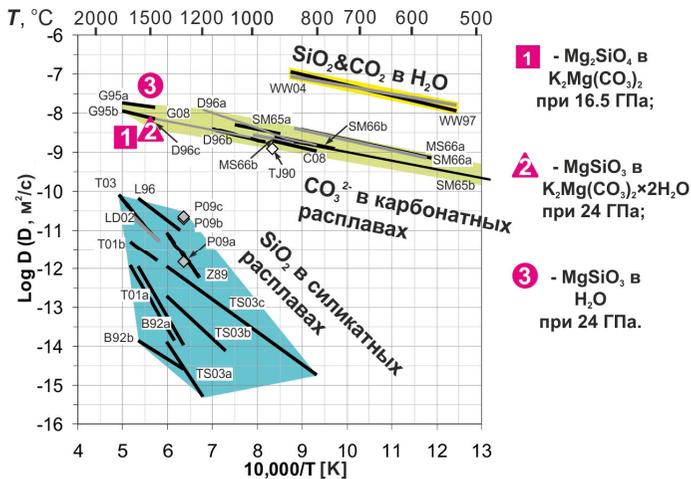


Рис. 13. Диаграмма Арениуса, показывающая зависимость коэффициентов диффузии в карбонатитовом (1), водно-карбонатитовом (2) и водно-силикатном (3) расплавах, полученные автором при параметрах переходной зоны и нижней мантии (Shatskiy et al., 2013d). Для сравнения приведены литературные данные по коэффициентам диффузии в водном суперкритическом флюиде, водно-силикатном и сухом силикатном расплавах и карбонатных расплавах, полученные при повышенном и атмосферном давлении.

## Глава 6. ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАНТИЙНЫХ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

### *Частичное плавление карбонатизированной мантии.*

Минимальные температуры солидусов карбонатизированных мантийных пород в безводных условиях контролируются плавлением их карбонатной составляющей. Состав карбонатов и, как следствие, температуры солидуса мантийных пород зависят от конкретной литологии: перидотитовой, эклогитовой или метапелитовой (Yaxley and Brey, 2004; Brey et al., 2011; Grassi and Schmidt, 2011).

### *Плавление в системе эклогит- $\text{CO}_2$ в присутствии натрия.*

Температуры солидуса Na-содержащего карбонатизированного эклогита по разным оценкам составляют 1225 °C при 6 ГПа, 975 °C при 6.5 ГПа (Hammouda, 2003) и 1080 °C при 6.1 ГПа (Dasgupta et al., 2004). В то же время температуры начала плавления в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$  составляют 1300-1350 °C при 6 ГПа (Buob et al., 2006; Shatskiy et al., 2014a). Различие связано с присутствием  $\text{Na}_2\text{O}$ . В эклогитах Na преимущественно концентрируется в виде жадеитового минала в клинопироксене (Соболев, 1974). Вблизи солидуса Na перераспределяется в карбонатную часть системы, инициируя плавление согласно реакции (Yaxley and Brey, 2004):  $4\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  (CPx) +  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (Dol<sub>SS</sub>) =  $2\text{Na}_2\text{CO}_3$  (L) +  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  (CPx) +  $6\text{SiO}_2$  (Coe).

Понижение температур солидуса карбонатизированного эклогита с 1340 °C (YB04) до 1060 °C (D04) и 980 °C (H03) коррелирует с увеличением соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CO}_2)$  (Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2004; Yaxley and Brey, 2004). Указанный температурный интервал совпадает с температурными минимумами плавления в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  (1350 °C) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  (1050 °C).

### *Плавление системы лерцолит- $\text{CO}_2$ в присутствии натрия.*

Солидус Na-содержащего карбонатизированного лерцолита DN07 (Dasgupta and Hirschmann, 2007) на 100 °C ниже температуры образования соответствующего расплава (с такими же соотношениями Ca, Mg и Fe) в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ . В лерцолите клинопироксен является основным концентратором натрия (Dasgupta and Hirschmann, 2007). Увеличение соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CO}_2)$  от 4.0 до 17.3 мол% в эклогитовой системе сопровождается понижением температуры солидуса от  $1315\pm 15$  до  $1205\pm 15$  °C при 6.6 ГПа (Dasgupta and Hirschmann, 2007). Частичные расплавы, сосуществующие с магнетитом в карбонатизированном лерцолите B08 при 6 ГПа и 1400 °C и в лерцолите DN07 при 6.6 ГПа и 1330 °C, близки по составу к ликвидусному расплаву, сосуществующему с магнетитом в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа и 1400 °C (Рис. 10f).

*Температурные тренды изменения состава расплавов при частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного*

**эклогита и лерцолита.** Составы расплавов, полученных при температурах ниже 1350 °С в Na-содержащих карбонатизированных эклогите и лерцолите в большинстве случаев неопределенны по причине сложности анализа межзерновых пленок расплава при малых степенях плавления (Dasgupta et al., 2004; Dasgupta and Hirschmann, 2007). Имеющиеся фрагментарные данные свидетельствуют о том, что ниже 1350 °С состав расплава смещается от доломитового в сторону  $\text{CaCO}_3$  (в случае эклогита), либо в сторону  $\text{MgCO}_3$  (в случае перидотита), при этом концентрация натрия в расплаве не меняется и не превышает 1 мол% (Hammouda, 2003; Brey et al., 2008). Эти результаты противоречат топологии системы  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$  и не согласуются с топологией системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  (Рис. 6b и 10e). Вероятнее всего данное несоответствие связано с аналитическими проблемами в карбонат-силикатных системах. (1) При малом размере анализируемой области (< 5 мкм) невозможно расфокусировать электронный пучок, чтобы предотвратить “выгорание” Na и карбонатной составляющей образца. (2) Малый размер интерстиций, заполненных продуктами закалки расплава, приводит к неизбежному вовлечению силикатной матрицы в анализируемую область.

Сходство состава расплавов (Рис. 10f), а также близкие температуры начала плавления, указывают на то, что закономерности плавления в Na-содержащих карбонат-силикатных системах близки к закономерностям, установленным в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ . Это позволяет сделать следующие выводы.

1) При частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного эклогита состав частичного расплава меняется от Na-Ca-доломитового  $[\text{48Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{52}(\text{Ca}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{CO}_3]$  при 1050 °С до Ca-доломитового  $[\text{1.2Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{98.8}(\text{Ca}_{0.64}\text{Mg}_{0.36})\text{CO}_3]$  при 1400 °С (Рис. 14).

2) При плавлении Na-содержащего карбонатизированного перидотита состав частичного расплава меняется от Na-Ca-доломитового  $[\text{30Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{70}(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3]$  при 1200 °С до Mg-доломитового  $[\text{0.5Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{99.5}(\text{Ca}_{0.60}\text{Mg}_{0.30})\text{CO}_3]$  при 1400 °С (Рис. 14).

**Плавление системы лерцолит- $\text{CO}_2$  в присутствии калия.** В системе лерцолит- $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  (B11) при 6 ГПа в интервале 1200-1600 °С частичный расплав сосуществует с ассоциацией  $\text{Ol} + \text{Orx} + \text{Grt}$  (Brey et al., 2011). С увеличением температуры от 1200 до 1400 °С состав расплава меняется от  $[\text{42K}_2\text{CO}_3\cdot\text{58Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{CO}_3 + \text{1.1 мол\% SiO}_2]$  до  $[\text{29K}_2\text{CO}_3\cdot\text{71Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{CO}_3 + \text{4.8 мол\% SiO}_2]$ . Тренд изменения состава расплава в системе B11 близок к ликвидусу псевдобинарной системы  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-(Mg,Fe)CO}_3$  (Рис. 7a) (Shatskiy et al., 2013, 2014b).

На основании вариации объемной фракции расплава Брай с соавторами заключили, что солидус B11 расположен около 1100 °С при 6 ГПа (Brey et al., 2011), что на 100-150 °С ниже температуры начала

плавления ассоциации  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  + магнезит (Рис. 7а). Также сообщается, что при 10 ГПа и 1262 °С данная ассоциация сосуществует с карбонатным расплавом (Brey et al., 2011). Это указывает на участие дополнительного, кальциевого, компонента в реакции плавления в системе В11. Перераспределение Са из силикатной в карбонатную составляющую системы В11 происходит по реакции  $CaMgSi_2O_6(CPx) + 2MgCO_3(Mgs) = CaMg(CO_3)_2(Dol) + Mg_2Si_2O_6(OPx)$ , которая реализуется выше 3-4 ГПа (Brey et al., 1983).

Согласно фазовым взаимоотношениям, установленным в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа,  $K_2Mg(CO_3)_2$  и  $MgCO_3$  могут сосуществовать с расплавом в интервале 1000-1200 °С (Рис. 9b-d). На основании этих данных минимальная температура солидуса системы К-лерцолит- $CO_2$  может составлять 1000 °С при 6 ГПа. По нашим данным при этих параметрах околосолидусный расплав имеет К-Са-доломитовый состав  $[36K_2CO_3 \cdot 64Ca_{0.65}Mg_{0.35}CO_3]$ . С увеличением температуры до 1300 °С состав расплава смещается в сторону К-магнезитового  $[42K_2CO_3 \cdot 58(Ca_{0.1}Mg_{0.9})CO_3]$  (Рис. 14b), близкого по составу к частичным расплавам в системе В11:  $[42K_2CO_3 \cdot 58Ca_{0.1}Mg_{0.8}Fe_{0.1}CO_3]$  при 1200 °С и  $[37K_2CO_3 \cdot 63Ca_{0.15}Mg_{0.75}Fe_{0.1}CO_3]$  при 1300 °С (Brey et al., 2011) (Рис. 9d,e).

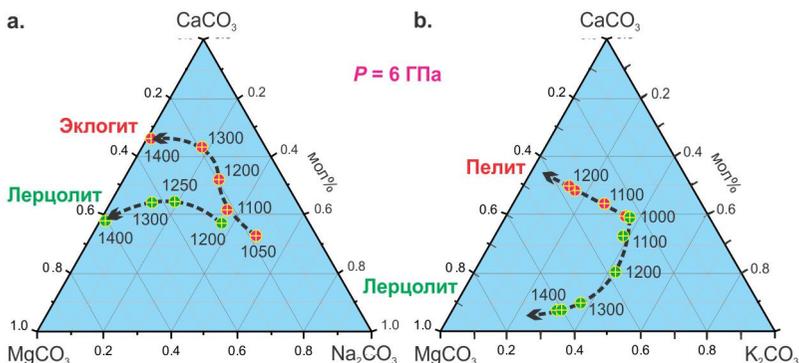


Рис. 14. Предполагаемые тренды изменения составов частичных расплавов в Na-содержащем карбонатизированном эклогите и перидотите (а) и К-содержащем карбонатизированном перидотите и пелите (b), на основании данных по фазовым взаимоотношениям в системе  $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  и в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа и данных по плавлению в модельных карбонат-силикатных системах: Na-перидотит- $CO_2$  (Dasgupta and Hirschmann, 2007; Brey et al., 2008), Na-эклогит- $CO_2$  (Yaxley and Brey, 2004), К-перидотите (Brey et al., 2011) и К-пелите (Grassi and Schmidt, 2011). Цифрами обозначены температуры в °С.

**Плавление карбонатизированного пелита в присутствии калия.** В интервале 5.5-6.5 ГПа температура солидуса системы калиевый

карбонатизированный пелит (GS11) составляет 1070 °С, а состав субсолидусной ассоциации представлен калиевым полевым шпатом (Kfs), доломитом (Dol), гранатом (Grt), клинопироксеном (CPx), кианитом (Ky) и коэситом (Coe). Частичное плавление данной ассоциации сопровождается исчезновением Kfs и Dol, понижением содержания кальция в гранате и образованием K-Ca доломитового расплава. Плавление контролируется реакцией  $KAlSi_3O_8$  (Kfs) +  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$  (Grt) +  $NaAlSi_2O_6$  (CPx) +  $CaMg(CO_3)_2$  (Dol) →  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  (Grt) +  $Al_2SiO_5$  (Ky) +  $SiO_2$  (Coe) + K-Ca-Mg карбонатный расплав (Grassi and Schmidt, 2011).

Состав расплава в системе GS11 очень чувствителен к температуре и меняется от [37(K<sub>0.94</sub>Na<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·63(Ca<sub>0.62</sub>Mg<sub>0.38</sub>)CO<sub>3</sub> + 0.6 мол% SiO<sub>2</sub>] при 1100 °С и 8 ГПа до [14(K<sub>0.74</sub>Na<sub>0.26</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>· 86(Ca<sub>0.58</sub>Mg<sub>0.42</sub>)CO<sub>3</sub> + 6.2 мол% SiO<sub>2</sub>] при 1180 °С и 5.5 ГПа (Grassi and Schmidt, 2011). Несмотря на разные субсолидусные калийсодержащие фазы (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), составы расплавов в системе GS11 совпадают с полученными в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>: [36K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·64(Ca<sub>0.65</sub>Mg<sub>0.35</sub>)CO<sub>3</sub>] при 1000 °С и [16K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·84(Ca<sub>0.58</sub>Mg<sub>0.42</sub>)CO<sub>3</sub>] при 1200 °С и 6 ГПа (Рис. 9b-d и 14). Таким образом, состав субсолидусного расплава в пелитовой системе определяется ее карбонатной составляющей, моделируемой системой K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>.

**Механизм и скорость миграции карбонатитовых расплавов в мантии.** На глубинах свыше 100-150 км мантия не содержит непрерывной сети готовых каналов, через которые может осуществляться направленное перемещение расплава и его сегрегация, как это происходит в случае базальтов в астеносферной мантии. В этой связи механизм растворения-переотложения, обеспечивающий движение расплава-раствора через монолитную породу, является наиболее адекватной моделью миграции расплавов в глубинной мантии. Этот механизм, включает растворение силиката на фронте движения → диффузию растворенного силиката через слой расплава → кристаллизацию силиката позади включения или слоя расплава. Скорость перемещения расплава в породе прямо пропорциональна потоку растворенного силиката через расплав. Поток силикатного компонента пропорционален его коэффициенту диффузии в расплаве и градиенту концентраций:  $f_D = D \cdot \Delta C / l$ . Градиент концентраций определяется величиной движущей силы. Далее рассмотрим движущие силы, которые можно ожидать в мантии, а именно поверхностное натяжение (Watson, 1982), температурный градиент (Whitman, 1926) и градиент напряжений (Гегузин и Кружанов, 1979).

**Роль поверхностного натяжения и модель инфильтрации.** При 1 ГПа и 1300 °С скорость инфильтрации натрокарбонатитового расплава в

агрегат дунита описывается уравнением:  $v_{inf} = dx / dt = \sqrt{D_\phi / t}$ , где  $x$  – длина диффузионного пробега и  $D_\phi = 1.8 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  – коэффициент диффузии фракции расплава в породе (Hammouda and Laporte, 2000). Хамуда и Лапорте отмечают, что значения  $D_\phi$  близки к значениям диффузии компонентов ( $D$ ) в карбонатном расплаве. Поскольку коэффициенты диффузии, полученные автором, согласуются в пределах порядка с  $D_\phi$  в работе (Hammouda and Laporte, 2000), в глубинной мантии следует ожидать столь же высоких скоростей инфильтрации. Очевидно, что быстрая инфильтрация расплава во вмещающую породу должна приводить к исчезновению магматических камер.

Однако, высокие скорости инфильтрации, наблюдаемые в миллиметровых экспериментальных объемах (Hammouda and Laporte, 2000), быстро убывают при увеличении глубины инфильтрации до геологически значимых масштабов. Это связано с увеличением длины диффузионного пробега молекул от места растворения на фронте инфильтрации до камеры с расплавом. Кроме этого, поверхностное натяжение является наиболее слабой движущей силой по сравнению с направленными силами к которым, например, относятся механические напряжения в конвективной мантии (Jin et al., 1994; Schenk and Urai, 2005). Поэтому полное рассеивание магматических камер маловероятно, о чем свидетельствуют извержения кимберлитов и лампроитов.

#### ***Миграция расплава в поле температурного градиента.***

Максимальные значения температурного градиента (TG) в мантии локализованы в плюмах и достигают  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$  (Steinberger and Antretter, 2006). Исходя из значений  $f_D$  максимальные скорости миграции карбонатных расплавов под действием TG в мантии не превышают  $4 \times 10^{-8} - 8 \times 10^{-7} \text{ м/год}$ . Эти значения на 4-7 порядков медленнее, чем скорости мантийной конвекции и скорости подъема мантийных плюмов (Smith and Lewis, 1999; Steinberger and Antretter, 2006). В среднем длительность подъема плюмов от границы ядро-мантия (слоя D") до переходной зоны не превышает 50 млн. лет. За этот период максимально возможная длина пробега включений не превышает 10 м для расплава КМС и 30 м для расплава КМСН. Очевидно, что столь незначительные расстояния не позволяют рассматривать температурный градиент в качестве потенциальной движущей силы сегрегации расплавов в мантии.

***Миграция в поле механических напряжений.*** Типичные значения механических напряжений в конвективной мантии оцениваются на уровне 0.1-10 МПа (Karato, 2010). Скорость миграции включений расплава зависит от длины диффузионного пробега (т.е. размера включений) и величины напряжений. Увеличение размера включений от 1 до 100 мкм на два порядка понижает скорость миграции, в то время как

увеличение напряжения с 0.1 до 10 МПа оказывает равный по величине обратный эффект.

Для типичного мантийного напряжения (1 МПа) и размера включений 10 мкм скорость миграции КМС расплава составляет 2 м/год при 16.5 ГПа и 1600 °С, а КМСН расплава – 9 м/год при 24 ГПа и 1700 °С. Для сравнения скорость подъема мантийных плюмов не превышает 0.1 м/год (Smith and Lewis, 1999), что на 1-2 порядка медленнее, чем скорости миграции расплавов.

В экспериментах автора в случае водно-силикатного расплава и карбонатного расплава при температурном градиенте 20 °С/мм разность химических потенциалов ( $\Delta\mu$ ) составляет 600 и 1900 Дж/мол, соответственно. Для сравнения в случае максимального мантийного температурного градиента ( $10^{-3}$  °С/мм) при аналогичных  $P$  и  $T$   $\Delta\mu$  едва превышает  $10^{-4}$  Дж/мол. В отличие от этого, в случае градиента напряжений, характерных для мантии,  $\Delta\mu$  достигает 2 – 400 Дж/мол. Следовательно, градиент напряжений является наиболее эффективной и распространенной движущей силой в мантии, которая может обеспечивать направленное движение и сегрегацию расплавов путем механизма растворения-переосаждения.

В глобальном масштабе процессы магмообразования в мантии совпадают во времени и в пространстве с интенсивными деформациями мантийных пород (Kohlstedt and Holtzman, 2009). Предполагается, что наиболее значимые эпизоды плавления в мантии связаны с активностью плюмов (Добрецов и Шацкий, 2012) в периферических частях которых происходили интенсивные деформации мантийных пород (van Thienen et al., 2003). Примерами таких пород являются деформированные гранатовые лерцолиты, вынесенные кимберлитами с глубин 170-230 км (Boyd, 1973; Sobolev, 1977; Agashev et al., 2008). Эти породы несут следы интенсивных метасоматических изменений (Agashev et al., 2013) и содержат включения щелочно-карбонатитовых расплавов (Sharygin et al., 2013). Предполагается, что деформация этих пород происходила на фронте поднимающегося плюма в субкратонной мантии непосредственно перед их выносом на поверхность кимберлитами (Green and Gueguen, 1974). Наши данные свидетельствуют о том, что в условиях интенсивных деформаций, характерных для конвективной мантии и плюмов, дисперсные включения карбонатитовых расплавов, заключенные в монолитной силикатной породе, способны мигрировать путем механизма растворения-переосаждения и концентрироваться в деформируемом слое пород на фронте плюма и в его периферических частях. Этот механизм объясняет сегрегацию мантийных расплавов на ранней стадии на глубинах превышающих 150 км. Более того, данный механизм объясняет эффективный обмен редкими и рассеянными элементами между расплавом и силикатной породой, через которую он движется.

**Пластификация пород в присутствии межзернового расплава.** В процессе деформации породы напряжения концентрируются на границах зерен. Напряженные участки кристаллов менее энергетически выгодны, чем свободные от напряжений. Поэтому минимизируя энергию система стремится избавиться от напряженных (деформированных) участков путем их рекристаллизации в зонах свободных от напряжений. В результате этой рекристаллизации осуществляется пластическое течение породы. В случае породы не содержащей расплава, пластическое течение лимитируется твердофазной диффузией (Herring, 1950; Coble, 1963), а именно, диффузией кремния в случае силикатной мантии (Yamazaki et al., 2000). Коэффициенты диффузии кремния в мантийных породообразующих минералах при  $P$ - $T$  параметрах соответствующих кратонной геотерме, оцениваются на уровне  $10^{-21} - 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ . Следуя допущению, о том, что ширина межзерновых границ составляет  $10^{-10} - 10^{-9} \text{ м}$  (Atkinson and Taylor, 1979; Ricoult and Kohlstedt, 1983; Farver et al., 1994), коэффициенты межзерновой диффузии на 4 порядка выше и соответствуют интервалу вязкости  $10^{18} - 10^{22} \text{ Па}\cdot\text{с}$  (Yamazaki et al., 2000; Yamazaki and Karato, 2001; Shatskiy et al., 2010; Fei et al., 2012). Если межзерновое пространство содержит расплав (равновесный раствор породы в расплаве или флюиде), обеспечивающий быстрый диффузионный транспорт силикатных компонентов, то твердофазная рекристаллизация (дислокационная или диффузионная ползучесть) сменяется рекристаллизацией через жидкую фазу в межзерновом пространстве.

Вклад жидкофазной рекристаллизации в пластическое течение породы пропорционален доле межзерновой поверхности, смоченной расплавом. Тенденция расплавов к сегрегации в области максимальных напряжений (деформаций), малые углы смачивания силикатов карбонатитовым расплавом при высоких  $P$  и  $T$  (Mibe et al., 1998; 2004; Yoshino et al., 2007), а также общая тенденция к увеличению смачиваемости породы при ее деформации (Hier-Majumder and Kohlstedt, 2006) указывают на преобладание смоченных межзерновых границ над сухими. Поскольку диффузия силикатных компонентов в жидкой фазе ( $10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ) на 11–13 порядков выше, чем диффузия кремния в твердой фазе (силикатных породообразующих минералах), присутствие межзернового расплава должно вызывать значительную пластификацию породы.

Таким образом, сегрегация даже малых количеств карбонатного расплава в деформируемом слое породы, окружающем плюм, должна менять механизм пластического течения с лимитируемого твердофазной диффузией (Karato and Wu, 1993; van Thienen et al., 2003), на лимитируемый скоростью диффузии силикатных компонентов в межзерновом расплаве (Weyl, 1959; Rutter, 1983; Urai et al., 1986; Karcz et

al., 2008). Данный механизм объясняет большую скорость подъема термохимических плюмов, в разы превышающую скорости среднemannтийной конвекции (Burke et al., 2008; Добрецов и Шацкий, 2012). Поскольку карбонатит является одним из вероятных составов жидкого компонента термохимических плюмов, последние могут являться эффективными каналами доставки сегрегированных порций карбонатитовых расплавов к основанию кратонной мантии. Недавняя находка щелочных карбонатитовых включений в ксенолите деформированного гранатового лерцолита из трубки Удачная-Восточная, вынесенного с глубины 150-230 км (Sharygin et al., 2013), а также Na-K-Са-доломитовый состав протокимберлитового расплава (Шарыгин и др., 2013) являются прямым доказательством данного предположения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводится анализ экспериментальных данных, по фазовым взаимоотношениям в системах:  $K_2CO_3-CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaCO_3$ ,  $K_2CO_3-MgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-MgCO_3$ ,  $K_2CO_3-FeCO_3$ ,  $Na_2CO_3-FeCO_3$ ,  $MgCO_3-CaCO_3$  и  $MgCO_3-FeCO_3$ ,  $K_2CO_3-CaMgCO_3$ ,  $Na_2CO_3-CaMgCO_3$ ,  $K_2CO_3-Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Na_2CO_3-Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  при 6 ГПа в интервале температур 900–1700 °С. На основании полученных результатов, построены бинарные и тройные диаграммы для карбонатных систем при 6 ГПа. Установлены основные ассоциации карбонатных фаз, контролирующих плавление. Помимо известных двойных карбонатов,  $K_2Mg(CO_3)_2$  и  $Na_2Mg(CO_3)_2$ , выявлено восемь новых соединений  $K_6Ca_2(CO_3)_5$ ,  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_4Ca(CO_3)_3$ ,  $Na_2Ca_3(CO_3)_4$ ,  $Na_2Ca_4(CO_3)_5$ ,  $K_2Ca_{0.5}Mg_{0.5}(CO_3)_2$ ,  $K_2Fe(CO_3)_2$ ,  $Na_2Fe(CO_3)_2$  и серия полиморфных превращений, как в бинарных, так и в простых карбонатах  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$ .

Минимальные температуры плавления в системе  $CaCO_3-(Mg_{>0.5}Fe_{<0.5})CO_3$  превышают 1300 °С при 6 ГПа. Это означает, что карбонатные расплавы анкерит-доломитового состава могут образовываться только при *P-T* параметрах океанической геотермы, в то время как при параметрах континентальной геотермы они не устойчивы. Минимальные температуры плавления в системах  $K_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3$  (1000 °С) и  $Na_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3$  (1050 °С) при 6 ГПа находятся ниже континентальной геотермы. При этом частичные расплавы имеют К-Са доломитовый  $[36K_2CO_3 \cdot 64(Ca_{0.65}Mg_{0.35})CO_3]$  и Na-Са доломитовый  $[48Na_2CO_3 \cdot 52(Ca_{0.63}Mg_{0.37})CO_3]$  составы. Высокие концентрации Na, K и Са являются неотъемлемой характеристикой карбонатных расплавов, образующихся в основании литосферной мантии (1000-1200 °С и 6.0 ± 0.5 ГПа). С увеличением температуры до 1300-1400 °С частичные расплавы становятся малощелочными эволюционируя до Са-

доломитовых в случае Na-эклогита и К-пелита, Mg-доломитовых в случае Na-лерцолита и К-магнезитовых в случае К-лерцолита.

В работе также приводится анализ экспериментальных данных по скоростям массопереноса силикатных компонентов ( $Mg_2SiO_4$  и  $MgSiO_3$ ) через карбонатитовый, КМС [ $K_2Mg(CO_3)_2 + 25.7 \text{ мас\% } Mg_2SiO_4$ ], и водосодержащий карбонатитовый, КМСН [ $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 31.7 \text{ мас\% } MgSiO_3$ ], расплавы при *P-T* параметрах переходной зоны и верхних горизонтов нижней мантии. Установлено, что при установлении стационарных условий процесс массопереноса лимитируется скоростью диффузии силикатных компонентов в расплаве. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты диффузии  $Mg_2SiO_4$  в расплаве КМС при 16.5 ГПа и 1700 °С и  $MgSiO_3$  в расплаве КМСН при 24 ГПа и 1500 °С. Коэффициенты диффузии составили  $D_{KMC}^{Mg_2SiO_4} = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , и  $D_{KMCN}^{MgSiO_3} = 4 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Полученные коэффициенты согласуются в пределах порядка с коэффициентами диффузии компонентов в щелочных карбонатных расплавах при атмосферном давлении и температурах 800-1500 °С.

Используя полученные коэффициенты диффузии, автором рассчитаны скорости миграции изолированных включений расплавов в мантии под действием различных движущих сил. В качестве единственно возможного механизма миграции принят механизм растворения-переотложения. Показано, что температурный градиент ( $TG_{\text{max}} = 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$  в плюмах) является очень слабой движущей силой не способной обеспечить сегрегацию капель карбонатитового расплава в геологически значимых объемах (скорость миграции =  $4 \times 10^{-8} - 8 \times 10^{-7} \text{ м/год}$ ). С другой стороны, скорости миграции в поле механических напряжений (~1 МПа) в мантии и при размере включений 0.01 мм оцениваются на уровне 1-10 м/год, что на 1-2 порядка быстрее скоростей подъема плюмов. Это означает, что рассеянные включения расплава на пути плюма и в его непосредственной близости должны сегрегироваться в интенсивно деформируемом слое пород в апикальной части плюма. Этот механизм объясняет сегрегацию мантийных магм с источником глубже 150-230 км, таких как кимберлиты.

### Основные публикации по теме диссертации

#### Статьи в журналах по перечню Web of Science и ВАК

1. Shatskiy A., Borzdov Y.M., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Ohtani E. and Palyanov Y.N. Phase relations in the system  $FeCO_3$ - $CaCO_3$  at 6 GPa and 900-1700 °C and its relation to the system  $CaCO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  // American Mineralogist. - 2014f. - V. 99. - P. 773-785.

2. Litasov K.D., **Shatskiy A.** and Ohtani E. Melting and subsolidus phase relations in peridotite and eclogite systems with reduced C-O-H fluid at 3-16 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2014. - V. 391. - P. 87-99.
3. Zedgenizov D.A., **Shatskiy A.**, Ragozin A.L., Kagi H. and Shatsky V.S. Merwinite in diamond from São Luis, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // *American Mineralogist*. - 2014. - V. 99. - P. 547-550.
4. **Shatskiy A.**, Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Shcherbakova A.V., Higo Y., Funakoshi K., Palyanov Y.N. and Ohtani E. The system  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  at 6 GPa and 900-1450 °C // *American Mineralogist*. - 2013a. - V. 98. - P. 1593-1603.
5. **Shatskiy A.**, Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Y., Borzdov Y.M., Funakoshi K., Palyanov Y.N. and Ohtani E. Melting and subsolidus phase relations in the system  $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ + $H_2O$  at 6 GPa and the stability of  $Na_2Mg(CO_3)_2$  in the upper mantle // *American Mineralogist*. - 2013b. - V. 98. - P. 2172-2182.
6. **Shatskiy A.**, Sharygin I.S., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N. and Ohtani E. New experimental data on phase relations for the system  $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$  at 6 GPa and 900-1400 °C // *American Mineralogist*. - 2013c. - V. 98. - P. 2164-2171.
7. Litasov K.D., **Shatskiy A.**, Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Ohtani E., Higo Y. and Funakoshi K. *P-V-T* equation of state of siderite to 33 GPa and 1673 K // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2013. - V. 224. - P. 83-87.
8. Litasov K.D., **Shatskiy A.**, Ohtani E. and Yaxley G.M. The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*. - 2013. - V. 41. - P. 79-82.
9. Литасов К.Д., **Шацкий А.Ф.**, Овчинников С.Г., Попов З.И., Пономарев Д.С. and Отани Е. Фазовые превращения нитридов железа  $Fe_3N$ - $Fe_4N$  при давлении до 30 ГПа, исследованные методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии // *Письма в ЖЭТФ*. - 2013. - Т. 98. - С. 907-911.
10. **Shatskiy A.**, Litasov K.D., Borzdov Y.M., Katsura T., Yamazaki D. and Ohtani E. 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 // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2013d. - V. 225. - P. 1-11.
11. Шарыгин И.С., Литасов К.Д., **Шацкий А.Ф.**, Головин А.В., Отани Е. and Похиленко Н.П. Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-восточная при 3–6.5 ГПа и 900–1500 °C // *Доклады академии наук*. - 2013. - Т. 448. - С. 452-457.
12. Добрецов Н.Л. и **Шацкий А.Ф.** Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика : роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // *Геология и Геофизика*. - 2012. - Т. 53. - С. 1455-1475.
13. Yoneda A., Cooray T. and **Shatskiy A.** Single-crystal elasticity of stishovite: New experimental data obtained using high-frequency resonant ultrasound spectroscopy and a Gingham check structure model // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2012. - V. 190. - P. 80-86.
14. **Shatskiy A.**, Katsura T., Litasov K.D., Shcherbakova A.V., Borzdov Y.M., Yamazaki D., Yoneda A., Ohtani E. and Ito E. High pressure generation using

- scaled-up Kawai-cell // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2011a. - V. 189. - P. 92-108.
15. **Shatskiy A.**, Borzdov Y.M., Litasov K.D., Ohtani E., Khokhryakov A.F., Pal'yanov Y.N. and Katsura T. Pressless split-sphere apparatus equipped with scaled-up Kawai-cell for mineralogical studies at 10–20 GPa // *American Mineralogist*. - 2011b. - V. 96. - P. 541-548.
  16. Литасов К.Д., **Шацкий А.Ф.** и Похиленко Н.П. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> и эклогит–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> при давлениях 3–27 ГПа // *Докалады Академии Наук*. - 2011. - Т. 437. - С. 669-674.
  17. Litasov K.D., **Shatskiy A.**, Ohtani E. and Katsura T. Systematic study of hydrogen incorporation into Fe-free wadsleyite // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2011. - V. 38. - P. 75-84.
  18. **Shatskiy A.**, Borzdov Y.M., Yamazaki D., Litasov K.D., Katsura T. and Palyanov Y.N. Aluminum Nitride Crystal Growth from an Al-N System at 6.0 GPa and 1800 °C // *Crystal Growth & Design*. - 2010a. - V. 10. - P. 2563-2570.
  19. **Shatskiy A.**, Litasov K.D., Terasaki H., Katsura T. and Ohtani E. Performance of semi-sintered ceramics as pressure-transmitting media up to 30 GPa // *High Pressure Research*. - 2010b. - V. 30. - P. 443-450.
  20. **Shatskiy A.**, Yamazaki D., Borzdov Y.M., Matsuzaki T., Litasov K.D., Cooray T., Ferot A., Ito E. and Katsura T. Stishovite single-crystal growth and application to silicon self-diffusion measurements // *American Mineralogist*. - 2010c. - V. 95. - P. 135-143.
  21. Ito E., Yoshino T., Yamazaki D., **Shatskiy A.**, Shan S., Guo X., Katsura T., Higo Y. and Funakoshi K. High pressure generation and investigation of the spin transition of ferropericlaase (Mg<sub>0.83</sub>Fe<sub>0.17</sub>)O // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2010. - V. 215. - P. 012099.
  22. **Shatskiy A.**, Litasov K.D., Matsuzaki T., Shinoda K., Yamazaki D., Yoneda A., Ito E. and Katsura T. Single crystal growth of wadsleyite // *American Mineralogist*. - 2009a. - V. 94. - P. 1130-1136.
  23. **Shatskiy A.**, Yamazaki D., Morard G., Cooray T., Matsuzaki T., Higo Y., Funakoshi K., Sumiya H., Ito E. and Katsura T. Boron-doped diamond heater and its application to large-volume, high-pressure, and high-temperature experiments // *Review of Scientific Instruments*. - 2009b. - V. 80. - P. 023907.
  24. Litasov K.D., **Shatskiy A.**, Fei Y., Suzuki A., Ohtani E. and Funakoshi K. Pressure-volume-temperature equation of state of tungsten carbide to 32 GPa and 1673 K // *Journal of Applied Physics*. - 2010. - V. 108. - P. 053513-053513-7.
  25. Литасов К.Д., Шарьгин И.С., **Шацкий А.Ф.**, Отани Э. и Похиленко Н.П. Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // *Докалады Академии Наук*. - 2010. - Т. 435. - С. 667-672.
  26. Matsuzaki T., Hagiya K., **Shatskiy A.**, Katsura T. and Matsui M. Crystal structure of anhydrous phase X, K<sub>1.93</sub>(Mg<sub>2.02</sub>Cr<sub>0.02</sub>)Si<sub>2.00</sub>O<sub>7</sub> // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. - 2010. - V. 105. - P. 303-308.
  27. Katsura T., **Shatskiy A.**, Mantihalake M., Zhai S., Yamazaki D., Matsuzaki T., Yoshino T., Yoneda A., Ito E., Sugita M., Tomioka N., Nozawa A. and Funakoshi K. *P-V-T* relations of wadsleyite determined by in situ X-ray diffraction in a large-

- volume high-pressure apparatus // *Geophysical Research Letters*. - 2009. - V. 36. - P. L11307.
28. Katsura T., **Shatskiy A.**, Manthilake M., Zhai S., Fukui H., Yamazaki D., Matsuzaki T., Yoneda A., Ito E. and Kuwata A. Thermal expansion of forsterite at high pressures determined by in situ X-ray diffraction: The adiabatic geotherm in the upper mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2009. - V. 174. - P. 86-92.
  29. Литасов К.Д., **Шацкий А.Ф.**, Катсура Т. и Отани Э. Вхождение водорода в структуру форстерита в системах  $Mg_2SiO_4-K_2Mg(CO_3)_2-H_2O$  и  $Mg_2SiO_4-H_2O-C$  при давлении 7,5–14,0 ГПа // *Геология и геофизика*. - 2009. - Т. 50. - С. 1456–1469.
  30. Литасов К.Д., **Шацкий А.Ф.**, Катсура Т. и Отани Э. Растворимость воды в форстерите при давлении 8–14 ГПа // *Доклады Академии Наук*. - 2009. - Т. 425. - С. 522-526.
  31. Yoshino T., Matsuzaki T., **Shatskiy A.** and Katsura T. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2009. - V. 288. - P. 291-300.
  32. Xue X., Kanzaki M. and **Shatskiy A.** Dense hydrous magnesium silicates, phase D, and superhydrous B: New structural constraints from one- and two-dimensional  $^{29}Si$  and  $^1H$  NMR // *American Mineralogist*. - 2008. - V. 93. - P. 1099-1111.
  33. Katsura T., Yokoshi S., Kawabe K., **Shatskiy A.**, Okube M., Fukui H., Ito E., Nozawa A. and Funakoshi K.-i. Pressure dependence of electrical conductivity of  $(Mg, Fe)SiO_3$  ilmenite // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2007. - V. 34. - P. 249-255.
  34. Litasov K.D., Kagi H., **Shatskiy A.**, Ohtani E., Lakshtanov D.L., Bass J.D. and Ito E. High hydrogen solubility in Al-rich stishovite and water transport in the lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2007. - V. 262. - P. 620-634.
  35. **Shatskiy A.**, Fukui H., Matsuzaki T., Shinoda K., Yoneda A., Yamazaki D., Ito E. and Katsura T. Growth of large (1 mm)  $MgSiO_3$  perovskite single crystals: A thermal gradient method at ultrahigh pressure // *American Mineralogist*. - 2007. - V. 92. - P. 1744-1749.
  36. Zhang B., Katsura T., **Shatskiy A.**, Matsuzaki T. and Wu X. Electrical conductivity of  $FeTiO_3$  ilmenite at high temperature and high pressure // *Physical Review B*. - 2006. - V. 73. - P. 134104.
  37. **Шацкий А.Ф.**, Борздов Ю.М., Сокол А.Г. и Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // *Геология и Геофизика*. - 2002. - Т. 43. - С. 936-946.
  38. Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., **Shatsky A.F.** and Sobolev N.V. The diamond growth from  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  and  $Cs_2CO_3$  solvent-catalysts at  $P=7$  GPa and  $T=1700-1750$  °C // *Diamond and Related Materials*. - 1999. - V. 8. - P. 1118-1124.