

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**ШАЦКИЙ Антон Фарисович**

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

25.00.05 – минералогия, кристаллография

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
**на соискание ученой степени**  
**доктора геолого-минералогических наук**

НОВОСИБИРСК - 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ДАННЫХ, СВИДЕТЕЛЬСТВУЮЩИХ О ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТОВ В МАНТИИ, И СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ	15
1.1. Природные свидетельства присутствия карбонатов в мантии	15
1.1.1. Кристаллические карбонаты в мантии	15
1.1.2. Карбонатные расплавы в мантии	16
1.2. Состояние исследований фазовых взаимоотношений в карбонатных системах	21
1.2.1. Устойчивость простых карбонатов при высоких $P$ - $T$ параметрах	22
1.2.2. Фазовые $T$ - $X$ диаграммы бинарных карбонатных систем	33
1.2.3. Фазовые $T$ - $X$ диаграммы тройных карбонатных систем	41
1.3. Заключение к главе 1	46
ГЛАВА 2. АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МИГРАЦИИ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОРОДЕ И МОДЕЛЕЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕЖЗЕРНОВОГО РАСТВОРА	48
2.1. Механизм взаимодействия насыщенных растворов-расплавов с силикатной мантией	49
2.2. Модель миграции включений насыщенного раствора	50
2.3. Модели инфильтрации насыщенного раствора-расплава в “сухую” породу	53

2.4. Влияние механических напряжений на распределение расплава в породе	60
2.5. Модели деформации пород в присутствии межзернового раствора	63
2.6. Заключение к главе 2	68
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МНОГОПУАНСОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ	70
3.1. Эксперименты на аппаратах Каваи	70
3.2. Методика калибровочных экспериментов	73
3.3. Результаты экспериментов по разработке увеличенной ячейки Каваи	76
3.3.1. Генерация давления	76
3.3.2. Геометрия деформируемых уплотнений	79
3.4. Анализ тестовых экспериментов	82
3.4.1. Эффективность генерации давления	82
3.4.2. Относительные размеры ячейки и рабочих площадок	83
3.4.3. Деформируемые уплотнения	90
3.4.4. Ячейка высокого давления	99
3.5. Методика исследования фазовых взаимоотношений в карбонатных системах	105
3.5.1. Закалочные эксперименты на аппаратах Каваи	106
3.5.2. Закалочные эксперименты на аппаратах БАРС	111
3.5.3. Рентгенографические <i>in situ</i> эксперименты	115
3.5.4. Исходные вещества	117
3.5.5. Исследование продуктов экспериментов	118
3.6. Методика экспериментов по измерению скорости массопереноса силикатных компонентов в карбонатном расплаве	120
3.7. Заключение к главе 3	123

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ 6 ГПа и 900-1700 °С	126
4.1. Система $MgCO_3$ - $FeCO_3$	126
4.2. Система $CaCO_3$ - $FeCO_3$	130
4.2.1. Плавление $CaCO_3$ и превращение кальцит-арагонит	139
4.2.2. Инконгруэнтное плавление, растворение и разложение $FeCO_3$	141
4.3. Система $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$	145
4.4. Система $K_2CO_3$ - $CaCO_3$	147
4.5. Система $K_2CO_3$ - $MgCO_3$	155
4.6. Система $K_2CO_3$ - $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	162
4.7. Система $K_2CO_3$ - $FeCO_3$	165
4.8. Система $K_2CO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$	170
4.9. Система $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$	171
4.10. Система $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$	183
4.10.1. Рамановские спектры Na-Ca карбонатов	188
4.10.2. Рентгеноструктурный анализ $Na_2Ca_3(CO_3)_4$	192
4.11. Система $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$	196
4.11.1. Фазовая диаграмма $Na_2CO_3$	200
4.11.2. Структура $Na_2Mg(CO_3)_2$	202
4.11.3. Рамановские спектры $\gamma$ - $Na_2CO_3$ и $Na_2Mg(CO_3)_2$	204
4.12. Система $Na_2CO_3$ - $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	206
4.13. Система $Na_2CO_3$ - $FeCO_3$	209
4.14. Система $Na_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$	214
4.15. Система $Na_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$	217
4.16. Заключение к главе 4	229

## ГЛАВА 5. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ

СИЛИКАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЩЕЛОЧНОМ КАРБОНАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ И НИЖНЕЙ МАНТИИ	234
5.1. Проблемы определения коэффициентов диффузии силикатных компонентов в глубинных расплавах	235
5.2. Принцип определения коэффициентов диффузии растворенных веществ в расплавах и флюидах при высоких давлениях	236
5.3. Методика анализа экспериментальных образцов	240
5.4. Выбор модельных систем	242
5.5. Результаты экспериментов по измерению скорости массопереноса силикатных компонентов в карбонатном расплаве	244
5.6. Анализ экспериментальных данных	250
5.6.1. Стационарный и нестационарный массоперенос	250
5.6.2. Процесс, лимитирующий стационарный массоперенос	253
5.6.3. Диффузия силикатных компонентов в карбонатном расплаве	255
5.7. Заключение к главе 5	258
ГЛАВА 6. ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАНТИЙНЫХ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ	260
6.1. Частичное плавление карбонатизированной мантии	260
6.1.1. Плавление в системе эклогит- $\text{CO}_2$	262
6.1.2. Плавление в системе лерцолит- $\text{CO}_2$	263
6.1.3. Плавление в системе эклогит- $\text{CO}_2$ в присутствии натрия	264
6.1.4. Плавление в системе лерцолит- $\text{CO}_2$ в присутствии натрия	266
6.1.5. Температурные тренды изменения состава расплавов при частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного эклогита и лерцолита	267
6.1.6. Фазы-концентраторы калия в верхней мантии	269

6.1.7. Плавление системы лерцолит-СО <sub>2</sub> в присутствии калия	270
6.1.8. Плавление карбонатизированного пелита в присутствии калия	276
6.2. Механизм и скорость миграции карбонатных расплавов в мантии	278
6.2.1. Роль поверхностного натяжения и модель инфильтрации	280
6.2.2. Миграция расплава в поле температурного градиента	283
6.2.3. Миграция расплава, обусловленная $\Delta\mu$ стабильной и метастабильной фазы	285
6.2.4. Миграция в поле механических напряжений	286
6.2.5. Пластификация пород в присутствии межзернового расплава	289
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	292
ЛИТЕРАТУРА	294

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность исследования**

Карбонаты являются одними из наиболее вероятных фаз-концентраторов 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 находки кальцита (Sobolev et al., 1997; McDade and Harris, 1999), доломита (Stachel et al., 1998; Соболев и др., 2009), магнезита (Буланова и Павлова, 1987; Wang et al., 1996) и сидерита (Stachel et al., 2000) в виде моно- и полиминеральных включений в алмазах из кимберлитов.

Различные количества кальцита, арагонита, доломита и магнезита установлены в коэсит- и алмазсодержащих ультравысокобарических метаморфических породах (Sobolev and Shatsky, 1990; Shatsky et al., 1995; Перчук и др., 2009; Schertl and Sobolev, 2013) эксгумированных с глубин 130-220 км (4-7 ГПа) (Dobretsov and Shatsky, 2004; Шацкий и др., 2006; Mikhno and Korsakov, 2013).

Экспериментально показано, что карбонаты устойчивы вплоть до *P-T* условий нижней мантии, где они претерпевают фазовые переходы с образованием ортокарбонатов (Fiquet et al., 2002; Ono et al., 2007; Boulard et al., 2011, 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 (Ito and Kennedy, 1967; Yasuda et al., 1994; Zerr et al., 1998; Trønnes and Frost, 2002). 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).

Многочисленные находки подобных расплавов во включениях в алмазах из кимберлитов (Navon, 1991; Schrauder and Navon, 1994; Tomlinson et al., 2006; Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009; Zedgenizov et al., 2009), а также в самых глубинных ксенолитах деформированных гранатовых лерцолитов (Sharygin et al., 2013), являются прямым свидетельством существования щелочных карбонатных расплавов в мантии. Экспериментально обосновано, что данные расплавы могли обеспечивать кристаллизацию природных алмазов (Pal'yanov et al., 1999, 2002; Шацкий и др., 2002), а также являлись источником углерода при их кристаллизации (Pal'yanov et al., 2002, 2013).

Предполагается, что обогащенные некогерентными элементами карбонатные расплавы вносили 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) и могли являться прекурсорами силикатных магм высоких степеней плавления, генерируемых на глубинах менее 100 км (Добрецов и Шацкий, 2012). Также отмечена тесная генетическая связь мантийных карбонатных расплавов с наиболее глубинным кимберлитовым магматизмом (Kamenetsky et al., 2004; Agashev et al., 2008; Girnits 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 давлении 6 ГПа в интервале температур 900-1700 °С и 2) при давлениях 17 и 24 ГПа и температурах 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 лаборатории № 453 Института геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (Новосибирск) и в лаборатории высоких давлений Университета Тохоку (Сендай, Япония). Вторая серия экспериментов проведена в лаборатории высоких давлений Института исследования Земных недр (Университет Окаяма, Мисаса, Япония). Исследование фазового и химического состава, а также исследование новых фаз в продуктах экспериментов выполнено автором в аналитических центрах Института геологии и минералогии, Университета Тохоку и Университета Окаяма. В работе использованы методы сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, микронзондового 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 Ca 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 магнезит + арагонит +  $K_2Ca_{0.1}Mg_{0.9}(CO_3)_2$  реализуется при  $1000$  °С и сопровождается образованием K-Ca-доломитового расплава [ $36K_2CO_3 \cdot 64(Ca_{0.65}Mg_{0.35})CO_3$ ]. В Na-содержащей системе плавление субсолидусной ассоциации магнезит +  $Na_2(Ca_{0.9}Mg_{0.1})_4(CO_3)_5$  +  $Na_2Ca_{0.1}Mg_{0.9}(CO_3)_2$  происходит при  $1050$  °С и сопровождается образованием Na-Ca-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 [ $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$  +  $32$ – $47$  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 породообразующих

мантийных минералах. Пластическое течение пород без расплава лимитируется твердофазной диффузией Si, а в присутствии расплава контролируется диффузией через межзерновой 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 и обсуждались на следующих конференциях: Международный симпозиум "Петрология литосферы и происхождение алмаза" (Новосибирск, 2008); XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии (Черноголовка, Московская область, 2010); Международный семинар по глубинному циклу углерода 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 Американского геофизического союза 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 по научной программе Японского правительства COE-21 в Университете Окаяма (Мисаса, Япония, 2006-2008); международное совещание «Динамика воды» (Сэндай, Япония, 2009-2012); Global-Network Symposium on Earth's Dynamics (Сэндай, Япония, 2010); Международный симпозиум по научной программе Японского правительства G-COE в Университете Тохоку (Сэндай, Япония, 2010-2012); Генеральная Европейская ассамблея по геологическим наукам (Вена, Австрия, 2010); 51-я конференция по высоким давлениям (Сэндай, Япония, 2010); международная конференция Японского общества наук о Земле и планетах (Макухари, Япония, 2010-2013); Гольдшмитовская конференция (Прага, Чехия, 2011); 9-я международная кимберлитовая конференция (Бангалор, Индия, 2012); объединенный симпозиум Мисаса-2012 и Геофлюид-2 (Динамика и эволюция Земных недр: особая роль флюидов) (Мисаса, Япония, 2012).

## **Публикации**

Диссертант является автором 56 статей в журналах по перечню Web of Science, которые также входят в перечень ВАК, в том числе 38 статей по теме диссертации.

## **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. Особую благодарность автор выражает своему преподавателю д.г.-м.н. Г.Г. Лепезину за неоценимую помощь в ходе работы 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 проекты НИР № П.7.5.8 и 67.3.1, интеграционный проект № 97, проект Российского фонда фундаментальных исследований № 12-05-01167, проекты Министерства Образования и Науки Российской Федерации № 14.В37.21.0601 и 14.В25.31.0032, программ и проектов Японского общества поддержки и развития науки, Министерства образования, культуры, науки, спорта и технологий правительства Японии СОЕ-21 и G-СОЕ.

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

## *1.1. Природные свидетельства наличия карбонатов в мантии*

### *1.1.1. Кристаллические карбонаты в мантии*

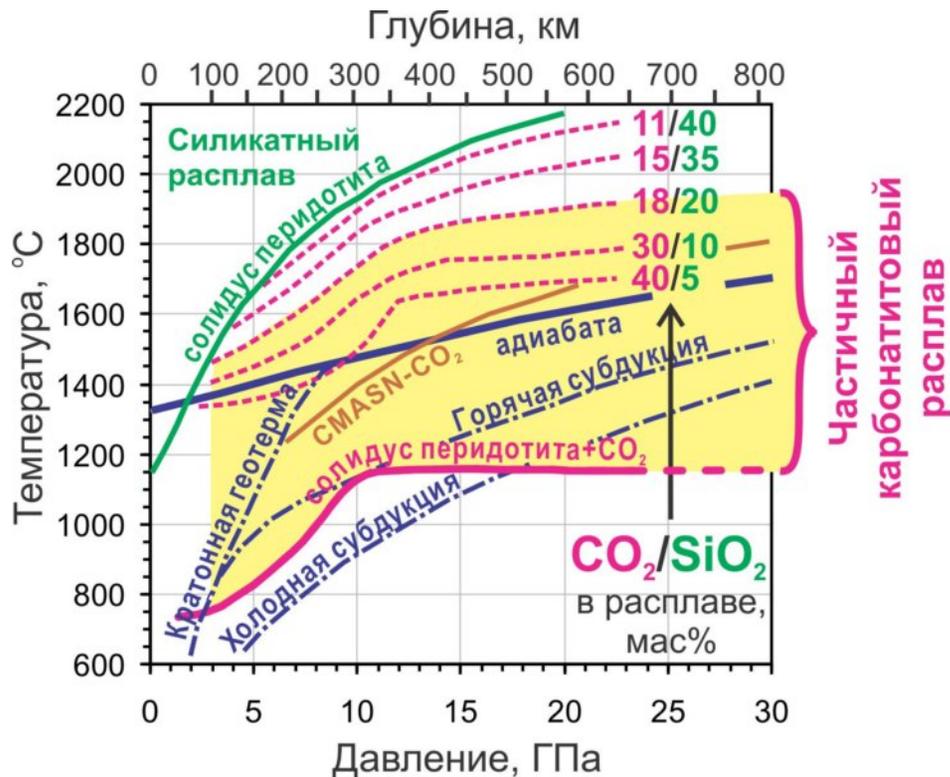
О присутствии карбонатов в мантии свидетельствуют их находки в виде моно- и полиминеральных включений в алмазах из кимберлитов. В таких включениях установлены кальцит, в том числе в сростании с флогопитом (Sobolev et al., 1997; McDade and Harris, 1999; Leost et al., 2003; Zedgenizov et al., 2014), кальцит с реликтами доломита (Соболев et al., 2009), доломит (Stachel et al., 1998; Bulanova et al., 2010), магнезит (Буланова и Павлова, 1987; Wang et al., 1996; Stachel et al., 1998; Leost et al., 2003; Phillips et al., 2004) и сидерит (Stachel et al., 2000).

Различные количества карбонатов (кальцита, арагонита, доломита и магнезита) присутствуют в коэсит- и алмазсодержащих ультравысокобарических (УНР) метаморфических породах: эклогитах, гнейсах, метапелитах и доломитовых породах (Sobolev and Shatsky, 1990; Xu et al., 1992; Okay, 1993; Dobrzhinetskaya et al., 1995; Shatsky et al., 1995; Korsakov and Hermann, 2006; Perraki et al., 2006; Sobolev et al., 2007; Korsakov et al., 2009a; Schertl and Sobolev, 2013). Минеральные ассоциации данных пород свидетельствуют об их эксгумации с глубин 130-220 км (4-7 ГПа) (Searle et al., 2001; Dobretsov and Shatsky, 2004; Yaxley and Brey, 2004; Шацкий и др., 2006; Mikhno and Korsakov, 2013). Детальное исследование микроалмазов из гранат-клинопироксен-доломитовых пород с применением просвечивающей электронной микроскопии позволило выявить мономинеральные включения арагонита и магнезита (Dobrzhinetskaya et al., 2006).

Экспериментально показано, что карбонаты устойчивы в широком интервале давлений и температур, вплоть до  $P$ - $T$  параметров нижней мантии (Fiquet et al., 2002; Ono et al., 2007; Boulard et al., 2011, 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 даже нижней мантии (Stachel et al., 2000; Brenker et al., 2007).

### 1.1.2. Карбонатные расплавы в мантии

Известно, что обедненные летучими компонентами силикатные расплавы термодинамически неустойчивы в условиях глубинной ( $> 100$ - $150$  км) мантии (Рис. 1.1.1). Это объясняется тем, что солидусы



**Рис. 1.1.1.** Солидусы перидотита, карбонатизированного перидотита (СМАСN- $\text{CO}_2$ ) и модельного карбонатита. Температуры солидуса карбонатизированного перидотита могут быть завышены. Это связано со сложностью обнаружения карбонатитового расплава около солидуса в силу малых степеней плавления и малых углов смачивания (сложно обнаружить тончайшие пленки продуктов закалки насыщенного щелочами карбонатного расплава,

которые легко вымываются при полировке образцов). Пунктирные линии показывают примерное содержания  $\text{CO}_2/\text{SiO}_2$  в карбонатитовом расплаве (Ghosh et al., 2014). CMASN- $\text{CO}_2$  – солидус перидотита в системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (Litasov and Ohtani, 2009). K-carbonatite – солидус K-содержащего карбонатита с составом близким к составу частичного расплава карбонатизированного перидотита (Litasov et al., 2013b). MA – Мантийная адиабата. SG – плитная геотерма, HS и CS – горячая и холодная субдукционные геотермы, соответственно.

мантийных пород (эклогитов и перидотитов) расположены на сотни градусов выше мантийной адиабаты (Ito and Kennedy, 1967; Yasuda et al., 1994; Zerr et al., 1998; Trønnes and Frost, 2002; Liebske, 2005). Вместе с тем присутствие карбонатов и щелочей (Na и K) понижает температуры солидусов мантийных пород до 1100-1200 °C (Dasgupta and Hirschmann, 2007; Brey et al., 2011; Grassi and Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013b).

Составы результирующих мантийных расплавов кардинально отличаются от материнских силикатных пород и, в зависимости от флюидного режима ( $\text{CO}_2$  или  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), варьируют от богатых Na и/или K карбонатитовых до водосодержащих карбонатно-силикатных составов. Эти расплавы устойчивы в широком интервале температур вдоль мантийной адиабаты, по меньшей мере, до верхних горизонтов нижней мантии (Grassi and Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013b). Образование карбонатитовых расплавов возможно в окисленных мантийных доменах, которыми являются геодинамически активные части конвективной мантии: субдуцируемые океанические и континентальные плиты и разогретые восходящие потоки вещества к которым относятся термохимические плюмы (Добрецов и Шацкий, 2012).

Существует целый ряд прямых и косвенных свидетельств образования карбонатитовых и водно-карбонатитовых расплавов в мантии Земли в ходе ее эволюции. (1) 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). Впрочем есть и альтернативная точка зрения, согласно которой карбонатиты имеют исключительно коровый источник (Doucelance et al., 2010).

(2) Микровключения щелочных карбонатитовых и водно-карбонатитовых расплавов установлены в алмазах из кимберлитов (Navon, 1991; Schrauder and Navon, 1994; Tomlinson et al., 2006; Kaminsky et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009; Zedgenizov et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011). Характерной особенностью данных расплавов являются высокие содержания щелочей K и Na (Schrauder and Navon, 1994; Shirey et al., 2013), а также редких и несовместимых элементов в особенности Ba и Sr (Klein-BenDavid et al., 2009). Исследование этих включений с применением просвечивающей электронной микроскопии позволило выявить следующие дочерние карбонатные фазы: магнезит (Логвинова и др., 2011; Kaminsky et al., 2013), доломит (Logvinova et al., 2008; Wirth et al., 2009; Логвинова и др., 2011), кальцит (Wirth et al., 2009), Ca-Fe карбонат (Логвинова и др., 2011), Ba-Ca и Ca-Ba-Sr карбонаты (Klein-BenDavid et al., 2006; Logvinova et al., 2008; Kaminsky et al., 2009; Логвинова и др., 2011), нахколит  $[\text{NaHCO}_3]$  (Kaminsky et al., 2009), ниеререит  $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$  (Kaminsky et al., 2009) и эйтелит  $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$  (Kaminsky et al., 2013).

(3) Включения щелочных карбонатитовых расплавов также установлены в минералах (олиивине, гранате, пироксене) из ксенолитов деформированных гранатовых лерцолитов, вынесенных кимберлитами с глубин 190-230 км,  $P = 6.0-7.3$  ГПа и  $T = 1230-1370$  °C (Sharygin et al., 2008). В качестве дочерних карбонатных фаз в этих включениях диагностированы доломит, арагонит, кальцит, ниеререит  $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ , шортит  $[\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3]$ , Ba-Na-Sr карбонаты, нортупит  $[\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}]$ , Na-Mg карбонаты (Golovin et al., 2012, 2014), буркеит  $[\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2]$  (Korsakov et al., 2009b) и эйтелит  $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$  (Sharygin et al., 2013).

(4) Продукты раскristализации щелочного карбонатитового расплава обнаружены во вторичных и первичных включениях во вкрапленниках оливина и хромшпинели из кимберлитов. Среди дочерних фаз в этих включениях диагностированы кальцит, доломит, магнезит, анкерит, Ca-Mg-Ba карбонаты, эйтелит  $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$ , шортит  $[\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3]$ , ниеререит  $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ , земеорит  $[(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ , нортупит  $[\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}]$ , файчилдит  $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$  и брадлейит  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$ , (Головин et al., 2003, 2007; Kamenetsky et al., 2004, 2009, 2013).

(5) Одним из доказательств существования щелочных карбонатитовых расплавов в мантии являются кимберлиты, магматические карбонат-силикатные породы, образовавшиеся из расплава, претерпевшего частичную декарбонатизацию на малых глубинах и содержащие существенные количества ксеногенного материала (преимущественно мантийного оливина). Исследования основной массы неизмененных гипабиссальных кимберлитов из трубки Удачная-Восточная (Якутия) указывают на щелочной карбонатитовый состав протокимберлитового расплава, что согласуется с экспериментальными данными (Литасов и др., 2010; Шарьгин и др., 2013). Помимо оливина в качестве доминирующих минералов основной массы данных пород установлены Sr-содержащий кальцит и карбонаты сложного состава, содержащие 31-43 мас% CaO, 11-21 мас%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 6-8 мас%  $\text{K}_2\text{O}$  (Kamenetsky et al., 2004). Первичный, магматический, генезис этих карбонатов обоснован данными по изотопии стронция (Kamenetsky et al., 2004).

(6) Многие мантийные ксенолиты перидотитов несут следы карбонатитового метасоматоза (Menzies and Chazot, 1995). Так, ассоциация, содержащая натровый клинопироксен, апатит и карбонаты, свидетельствует о воздействии перидотита с Na-Ca-Mg-карбонатитовым расплавом. Учитывая геохимические особенности (распределение редкоземельных и рассеянных элементов) предполагается, что метасоматизирующие карбонатитовые расплавы могли существенным образом изменять геохимию мантийных пород

(Green and Wallace, 1988; Haggerty, 1989; Yaxley et al., 1991; Taylor et al., 2000) и вносили важный вклад в геохимические особенности базальтов горячих точек и срединно-океанических хребтов (Yaxley et al., 1991; Hauri et al., 1993; Harmer et al., 1998; Faul, 2001).

(7) Алмаз является минералом-индикатором присутствия углеродсодержащих расплавов в мантии. Образование крупных монокристаллов алмаза невозможно в твердой среде. В кристаллических силикатных породах это проблематично в силу (a) низких концентраций углерода в мантии, на уровне 100-230 г/т (Javoy, 1997; McDonough, 2003), (b) отсутствия движущих сил, стимулирующих его сегрегацию (Shatskiy et al., 2013), (c) пренебрежимо малой растворимости углерода в силикатах, на уровне 4-12 г/т (Keppler, 2003; Shcheka et al., 2006) и (d) низкой подвижности (коэффициентов диффузии) углерода, на несколько порядков ниже, чем отмечено в работе (Hayden and Watson, 2008). Кроме этого  $P$ - $T$  область образования большинства природных алмазов, 5-7 ГПа и 900-1400 °С (Meyer, 1985; Haggerty, 1986; Gurney et al., 2010) расположена существенно ниже условий прямого превращения графита в алмаз,  $P > 15$  ГПа и  $T > 1500$  °С (Bundy et al., 1996; Sumiya and Irifune, 2008; Shatskiy et al., 2009). Поэтому алмаз мог кристаллизоваться только из раствора углерода в расплаве, понижающем кинетический барьер его нуклеации и роста. Согласно экспериментальным данным щелочные карбонатные расплавы являются одними из вероятных сред кристаллизации природных алмазов (Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Taniguchi et al., 1996; Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1998a, 1998b, 2005; Litvin et al., 1999; Pal'yanov et al., 1999a, 1999b; Борздов и др., 1999; Литвин и Жариков, 2000; Sokol et al., 2001; Шацкий и др., 2002; Palyanov et al., 2007; Bataleva et al., 2012) и одновременно являются источником углерода алмазов (Pal'yanov et al., 2002; Palyanov et al., 2013).

Одной из интересных особенностей состава некоторых карбонатитовых включений в мантийных минералах являются аномально высокие

концентрации Ba и Sr, в некоторых случаях сопоставимые с концентрациями основных петрогенных элементов (Ca, Mg, Fe), что следует из валового состава карбонатитовых (Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009), и водно-хлорид-карбонатных микровключений в алмазах (Klein-BenDavid et al., 2007; Зедгенизов и др., 2007), а также обнаружения Ba и Sr-содержащих карбонатов в качестве дочерних фаз в расплавных включениях в алмазах (Logvinova et al., 2008; Kaminsky et al., 2009; Логвинова и др., 2011) в оливине из деформированных лерцолитов (Golovin et al., 2012, 2014) и в фенокристаллах оливина из кимберлитов (Головин и др., 2007; Kamenetsky et al., 2009). Присутствие примеси BaO во включениях флогопита в алмазах (Соболев и др., 2009), достигающей 0.8 мас%, а также во флогопите из оливинов Гулинского массива (Когарко и др., 2012) до 10.8 мас%, делает вполне возможным присутствие обогащенного Ba карбонатитового расплава в глубинных условиях, о чем также свидетельствует выявление широкого диапазона примеси BaO во флогопите из порфинового кимберлита трубки Малокуонапская (от 5 до 14 мас%) (Соболев Н. В. и др., не опубликованные данные).

Несмотря на очевидность существования карбонатитовых расплавов в глубинной мантии, состав и структура кристаллических карбонатных фаз, способных контролировать температуры плавления пород в мантии остаются малоизученными.

## ***1.2. Состояние исследований фазовых взаимоотношений в карбонатных системах***

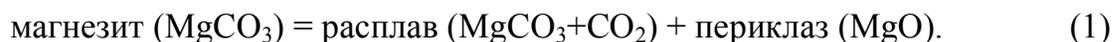
Температуры солидуса и состав частичных расплавов в карбонатизированной мантии контролируются фазовыми взаимоотношениями в карбонатной части данных систем (Luth, 2006; Dasgupta and Hirschmann, 2007). На это указывает близость солидусов соответствующих карбонат-силикатных и карбонатных систем CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (1380 °C при 6 ГПа) и

$\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  (1350 °C при 6 ГПа) (Dalton and Presnall, 1998a,b; Buob et al., 2006; Luth, 2006), а также низкая растворимость силиката в околосолидусном карбонатном расплаве ( $\leq 5$  мас%  $\text{SiO}_2$ ) (Dalton and Presnall, 1998). В последнее время было установлено, что добавление щелочных металлов (Na и/или K) значительно (на сотни градусов) понижает солидус карбонатизированных мантийных пород (Kiseeva et al., 2013; Litasov et al., 2013b). Вместе с тем определение количественного состава расплава и субсолидусных карбонатных фаз, контролирующего плавление в сложных системах, осложнено пренебрежимо малой объемной фракцией карбонатных фаз и их субмикронными размерами. Для решения данной проблемы необходимо систематическое исследование фазовых взаимоотношений в карбонатных системах при высоких давлениях.

### ***1.2.1. Устойчивость простых карбонатов при высоких $P$ - $T$ параметрах***

Карбонаты являются одними из наиболее вероятных фаз-концентраторов 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. Среди многообразия возможных карбонатных фаз в мантии на сегодняшний день экспериментально исследованы фазовые превращения в  $\text{MgCO}_3$  (Fiquet et al., 1994, 2002; Santillan et al., 2005; Litasov et al., 2008),  $\text{CaCO}_3$  (Santillán and Williams, 2004b; Ono et al., 2005a, 2007; Merlini et al., 2012b),  $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$  (Логвинов и Дорошев, 1983; Santillán et al., 2003; Buob et al., 2006; Morlidge et al., 2006; Hammouda et al., 2011; Franzolin et al., 2012; Merlini et al., 2012a),  $\text{SrCO}_3$  (Логвинов и Дорошев, 1983; Ono et al., 2005b),  $\text{BaCO}_3$  (Дорошев и Логвинов, 1982; Логвинов и Дорошев, 1983; Ono, 2007b),  $\text{MnCO}_3$  (Santillán and Williams, 2004a; Ono, 2007a) и  $\text{FeCO}_3$  (Santillán and Williams, 2004a; Mattila et al., 2007; Lavina et al., 2010; Nagai et al., 2010; Boulard et al., 2011, 2012; Farfan et al., 2012; Litasov et al., 2013a) (Рис. 1.2.1).

**MgCO<sub>3</sub>**. Ниже 2.3 ГПа при нагреве выше 1550 °С магнезит разлагается на MgO + CO<sub>2</sub>. В интервале 2.3-2.7 ГПа магнезит плавится инконгруэнтно с образованием расплава и периклаза (Irving and Wyllie, 1975):

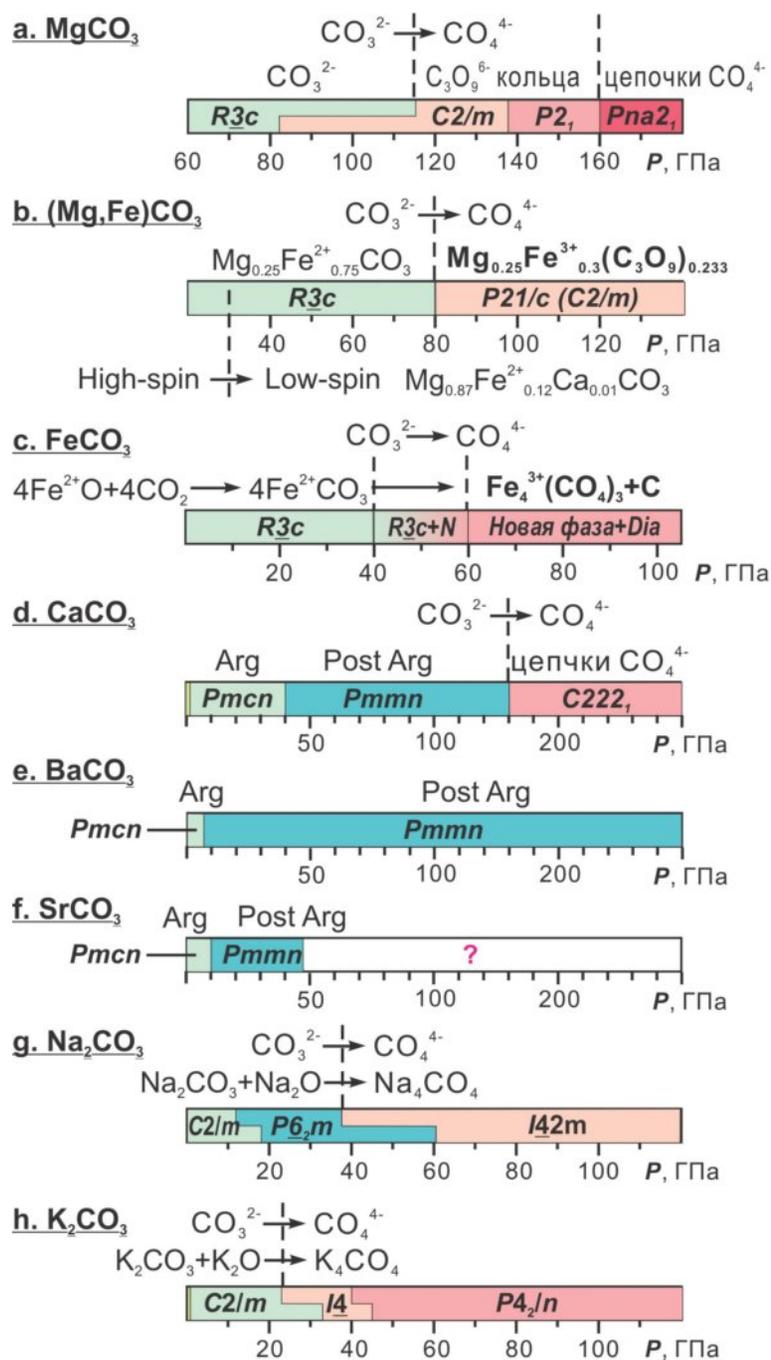


Выше по давлению MgCO<sub>3</sub> плавится конгруэнтно при температурах выше 1600 °С (Huang and Wyllie, 1976; Katsura and Ito, 1990) (Рис. 1.2.2 и 1.2.3).

Установлено, что MgCO<sub>3</sub> магнезит *R3c* устойчив по меньшей мере до 80 ГПа (Fiquet et al., 2002) и трансформируется в новую фазу выше 100 ГПа (Isshiki et al., 2003). Имеющиеся рентгенографические данные недостаточны для расшифровки структуры новой фазы. Расчеты из первых принципов показали, что выше 82 ГПа устойчива фаза с пространственной группой *C2/m*, а выше 138 ГПа фаза *P2<sub>1</sub>* (Oganov et al., 2008) (Рис. 1.2.1a).

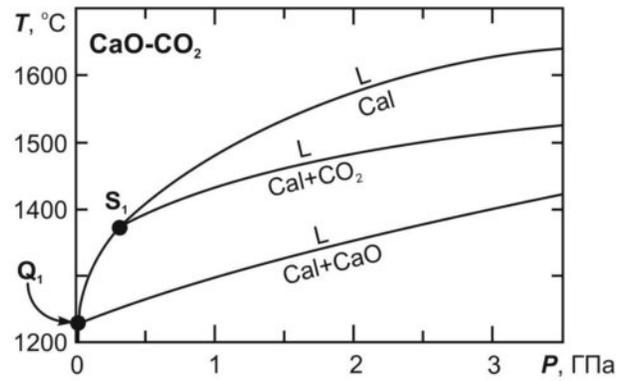
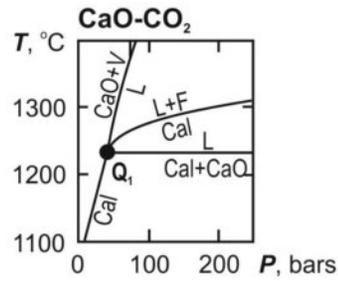
**CaCO<sub>3</sub>**. Экспериментально показано, что при атмосферном давлении при нагреве выше 1230 °С кальцит разлагается на CaO + CO<sub>2</sub>. Выше по давлению CaCO<sub>3</sub> плавится инконгруэнтно с образованием расплава и CO<sub>2</sub> ниже сингулярной точки *S*, расположенной между 0.1-0.7 ГПа (Irving and Wyllie, 1975). Выше по давлению CaCO<sub>3</sub> плавится конгруэнтно (Irving and Wyllie, 1975; Suito et al., 2001; Спивак et al., 2011; Spivak et al., 2012) (Рис. 1.2.2, 1.2.4). Предполагается (Suito et al., 2001), что при 6 ГПа с увеличением температуры выше 1200 °С арагонит превращается в разупорядоченный кальцит, фазу подобную низкобарическому разупорядоченному кальциту (Ishizawa et al., 2013) (Рис. 1.2.4). Однако данный вопрос требует более детальной проверки.

Согласно экспериментам (Ono et al., 2005a, 2007) при 1200-2200 °С выше 40 ГПа CaCO<sub>3</sub> арагонит (*Pmnc*) переходит в пост-арагонит (*Pmmn*), а выше 130 ГПа в структуру подобную пироксену (*C222<sub>1</sub>*) с углеродом в четверной координации, CO<sub>4</sub><sup>4+</sup> (Рис. 1.2.1d).



**Рис. 1.2.1.** Фазовые превращения в карбонатах с ростом давления, установленные экспериментально или предположенные теоретически: (а) расчетные данные, температура не рассматривается (Oganov et al., 2008); (b) экспериментальные данные при 1850-2300 К (Boulard et al., 2011); (c) экспериментальные данные при 1450-3600 К (Boulard et al., 2012); (d) экспериментальные данные при 1200-2200 °С (Ono et al., 2005a, 2007); (e) экспериментальные данные (Holl et al., 2000; Ono, 2007b); (f) экспериментальные данные (Ono et al., 2005b); (g, h) расчетные данные при  $T=0$  К (Cancarevic et al., 2006, 2007).

Mgs = MgCO<sub>3</sub>;  
 Per = MgO;  
 Cal = CaCO<sub>3</sub>;  
 L = расплав;  
 F = CO<sub>2</sub> флюид;  
 V = CO<sub>2</sub> газ.

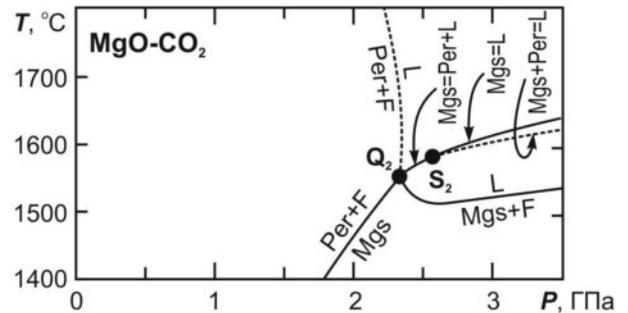


С увеличением давления диссоциация CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> сменяется инконгруэнтным

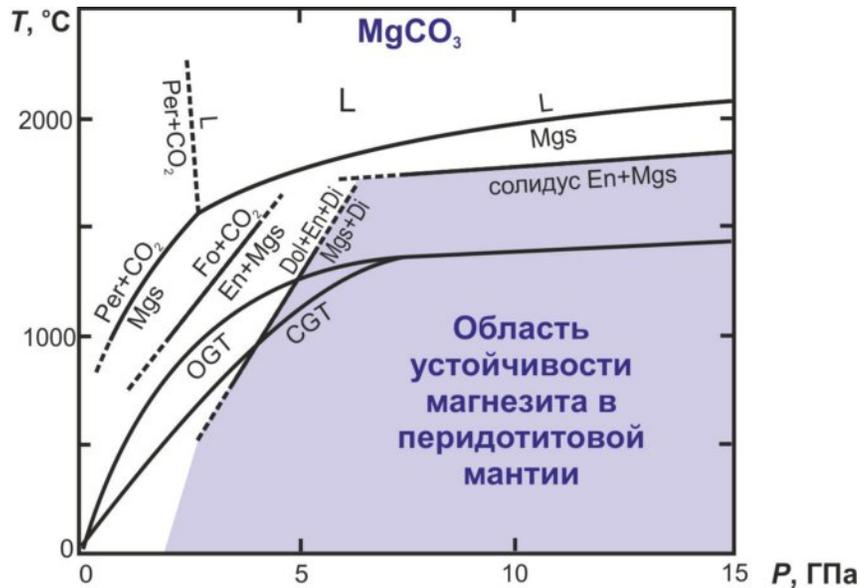
плавлением (инвариантные точки Q<sub>1</sub> и Q<sub>2</sub>):



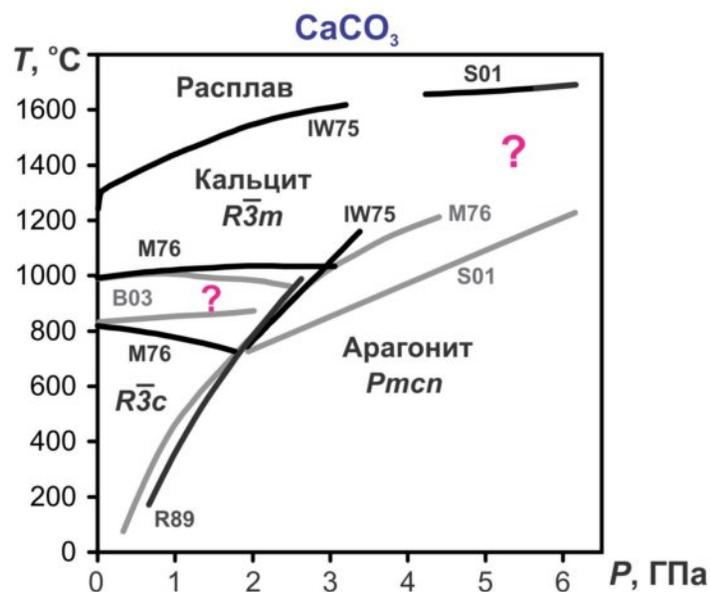
Дальнейшее увеличение давления сопровождается сменой инконгруэнтного плавления конгруэнтным (сингулярные точки S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>).



**Рис. 1.2.2.** Фазовые взаимоотношения в системах CaO-CO<sub>2</sub> и MgO-CO<sub>2</sub> (Huang and Wyllie, 1976).



**Рис. 1.2.3.** P-T диаграмма, иллюстрирующая экспериментальные данные Кацуры и др. (Katsura and Ito, 1990) по плавлению в системах MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> и MgO-CO<sub>2</sub>. Fo = форстерит; En = энстатит; Di = диопсид; Dol = доломит; Mgs = MgCO<sub>3</sub>; Per = MgO; L = жидкость; OGT = океаническая геотерма; CGT = континентальная геотерма.



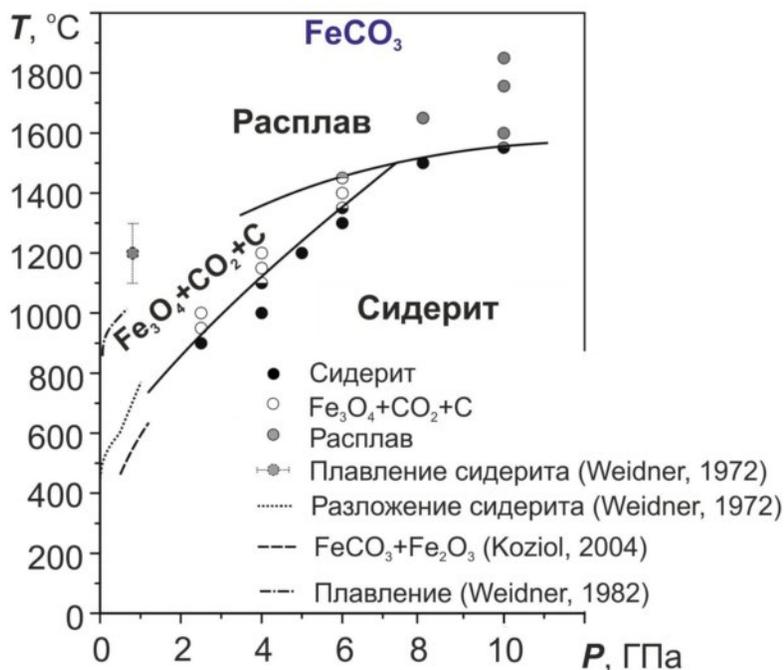
**Рис. 1.2.4.** Фазовые взаимоотношения в  $\text{CaCO}_3$ . IW75 - (Irving and Wyllie, 1973); M76 - (Mirwald, 1976); R89 - (Redfern et al., 1989); S01 - (Suito et al., 2001); B03 - (Bagdassarov and Slutskii, 2003).

**$\text{FeCO}_3$ .** В случае  $\text{FeCO}_3$ , интервал диссоциации на оксид +  $\text{CO}_2$  распространяется вплоть до 7 ГПа (Тао et al., 2013) (Рис. 1.2.5). Однако в данной работе использовали платиновые капсулы, что могло приводить к окислению образцов в силу диспропорционирования железа между платиной и образцом. Кроме этого кристаллизация магнетита во всем интервале  $P$ - $T$  условий также сомнительна в силу пересечения буферных реакций магнетит-вюстит и  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$  ( $\text{CCO}$ ) при высоком давлении.

В экспериментах при нижнемантийных давлениях и температурах 27 и 1200 °C показано, что сидерит претерпевает спиновый переход (Mattila et al., 2007; Lavina et al., 2009; Boulard et al., 2012; Farfan et al., 2012), который зафиксирован при 47 ГПа (Lavina et al., 2010; Nagai et al., 2010).

В системе  $\text{FeO} + \text{CO}_2$  установлено, что при 40-50 ГПа и 1200-2000 °C вюстит ( $\text{Fe}^{2+}$ ) реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , алмаза и ортокарбоната железа  $\text{Fe}^{3+}_4(\text{CO}_4)_3$ . В интервале 60-75 ГПа и 1900-2100 °C продукты экспериментов также включают вюстит. При 70-97 ГПа и 2000-2370

°С в продуктах опытов установлены  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , алмаз и  $\text{Fe}^{3+}_4(\text{CO}_4)_3$  (Рис. 1.2.1с) (Boulard et al., 2012).



**Рис. 1.2.5.** *P-T* диаграмма, иллюстрирующая область устойчивости сидерита из работы Тао с соавторами (Тао et al., 2013). На графике также приведены данные более ранних исследований (Weidner, 1972; 1982; Koziol, 2004).

Эксперименты по фазовым превращениям в Mg-содержащем сидерите показали, что выше 80 ГПа он разлагается с образованием соединения с углеродом в тетраэдрической координации  $\text{CO}_4^{4-}$ :  $20\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}^{2+}_{0.75}\text{CO}_3 = 20\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.3}(\text{C}_3\text{O}_9)_{0.233} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{C} + \text{CO}_2$  (Boulard et al., 2011) (Рис. 1.2.1b).

**ВaCO<sub>3</sub>.** Витерит (witherite) имеет арагонитовый тип структуры (*Pmca*) и является единственным карбонатом бария, известным при нормальных условиях (De Villiers, 1971). При нагреве до 811 °С витерит превращается в тригональную форму (*R3m*) (Antao and Hassan, 2007), а при 976 °С переходит в кубическую форму со структурой типа NaCl (Lander, 1949). В отличие от разупорядоченного кальцита *R3m*, в структуре *R3m* высокотемпературного  $\text{BaCO}_3$   $\text{CO}_3^{2-}$  группы имеют одну ориентировку (Antao and Hassan, 2007). Установлено, что высокотемпературные полиморфы  $\text{BaCO}_3$  не закаляются.

Переход  $Pmcsn \rightarrow R3m$  также исследован при давлении до 3.6 ГПа методом дифференциально-термического анализа (ДТА) (Rapoport and Pistorius, 1967) (Рис. 1.2.6). В *in situ* рентгенографических опытах с использованием алмазных

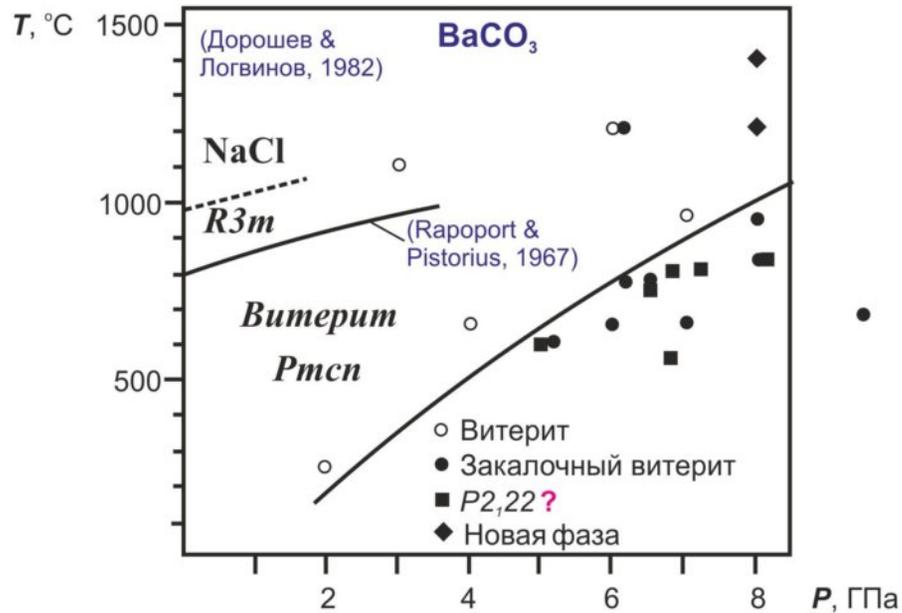


Рис. 1.2.6.  $P$ - $T$  диаграмма, иллюстрирующая фазовые превращения в  $BaCO_3$ .

наковален (DAC) установлено, что витерит переходит в тригональную фазу  $P\bar{3}1c$  при 7.2 ГПа и комнатной температуре (Holl et al., 2000). Поскольку эксперименты проведены без нагрева, область термодинамической устойчивости фазы  $P\bar{3}1c$  неясна. Рентгенограмма образца  $BaCO_3$ , извлеченного из эксперимента при 1000 °C и 15 ГПа, соответствует ромбической  $P2_122$  структуре (Lin and Liu, 1997). В *in situ* DAC экспериментах установлено, что в интервале 10-150 ГПа после нагрева до 1000-1700 °C  $BaCO_3$  имеет постарагонитовую структуру  $Pm\bar{m}n$  (Ono, 2007b; Townsend et al., 2013) (Рис. 1.2.1e). При снятии давления данная фаза трансформируется в ромбическую фазу  $P2_122$  (Lin and Liu, 1997; Ono, 2007b). Также известны результаты закалочных многопуансонных экспериментов при высоких давлениях и температурах (Дорошев и Логвинов, 1982; Логвинов и Дорошев, 1983), приведенные на диаграмме (Рис 1.2.6).

**SrCO<sub>3</sub>.** Стронцианит (strontianite) арагонитовый тип структуры (*Pmcn*) (De Villiers, 1971). При нагреве до 912 °С витерит превращается в гексагональную кальцитоподобную модификацию (Lander, 1949), а при 1416 °С и  $P(\text{CO}_2) = 20$  атм переходит в кубическую форму со структурой типа NaCl (Baker, 1962). Превращения карбоната стронция обратимы и его высокотемпературные фазы закалить не удастся. Рапорпорт и Писториус (Rapoport and Pistorius, 1967) исследовали переход из арагонитовой в кальцитовую структуру методом ДТА до 4 ГПа и предложили уравнение границы реакции  $T(^{\circ}\text{C}) = 930 P + 9.1 P + 0.0081 P^2 - 0.00135 P^3$  (кбар). Согласно *in situ* DAC экспериментам с лазерным нагревом, при 10 ГПа стронцианит переходит в фазу с постарагонитовой структурой, которая устойчива по меньшей мере до 32 ГПа (Ono et al., 2005b) (Рис. 1.2.1f).

**M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M = Li, Na, K, Rb и Cs).** Щелочные карбонаты представляют большой интерес в области кристаллохимических исследований, например, сегнетоэластический переход в Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Harris and Dove, 1995; Swainson et al., 1995), смена координационного числа углерода (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → CO<sub>4</sub><sup>4-</sup>) (Al-Shemali and Boldyrev, 2002; Mellot-Draznieks et al., 2002), склонность к образованию разупорядоченных соединений (Depater, 1979) и сверхструктур (Harris and Salje, 1992; Dusek et al., 2003) (Табл. 1.2.1 и 1.2.2).

Существует целый ряд исследований фазовых превращений в щелочных карбонатах при атмосферном давлении: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Reisman, 1958), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Reisman, 1958; Brouns and Visser, 1964; Harris and Salje, 1992; Harris and Dove, 1995; Swainson et al., 1995), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Reisman, 1958; Schneide and Levin, 1973; Becht and Struikmans, 1976; Dinnebier et al., 2005), Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Reisman, 1958; Dinnebier et al., 2005) (Рис. 1.2.7а и Табл. 1.2.2).

Вместе с тем, исследованию структуры щелочных карбонатов при высоких давлениях посвящена только одна экспериментальная работа в системе Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Grzechnik et al., 2003), где сообщается о существовании новой полиморфной модификации Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при давлениях выше 10 ГПа.

**Табл. 1.2.1.** Фазовые превращения в щелочных карбонатах при 1 атм

Me	T, K	Простр. группа	T, K	a	b	c	$\beta$	метод	лит.
Li	993(m)							DTA	1
	683 ( $\alpha$ - $\beta$ )?							DTA	1
	300	C2/c	300	8.359	4.974	6.194	114.79	PND	2
Na	1127(m)							DTA	1
	754-1124	$\alpha$ P6 <sub>3</sub> /mmc	972	5.213		6.676		NPD	3
			756	5.208		6.454		NPD	3
		Refer to monocle. Trans. to orthorh.		9.022	5.209				4
				9.02	5.21	6.50	90		5
Na	605-754	$\beta$ C2/m	751	9.019	5.206	6.442	91.603	PND	3
			605	8.976	5.251	6.211	99.327	PND	3
Na	170-628	$\gamma$ C2/m( $\alpha 0 \gamma$ )0s	295	8.920	5.245	6.050	101.35	SXRD	5
Na	<170	$\delta$ P2 <sub>1</sub> /n	110	8.898	5.237	5.996	101.87	SXRD	5
K	1174(m)							DTA	1
	693-1164	$\alpha$	1078	5.69		7.61		PXRD	6,10
			698	5.70		7.16		PXRD	6
	695 ( $\alpha$ - $\beta$ )							DTA	1,10
	523-693	$\beta$ C2/c	691	5.70	9.87	7.14	92.43	PXRD	6
			583	5.675	9.920	7.018	96.8	PXRD	7
	523 ( $\beta$ - $\gamma$ )							DTA	1,10
	<523	$\gamma$ P2 <sub>1</sub> /c	501	5.66	9.92	6.97	97.62	PXRD	6
		300	5.640	9.839	6.874	98.703	PND	2	
Rb	1146(m)	$\alpha$ P6 <sub>3</sub> /mmc						DTA	1
		$\beta$ Pnma						DTA	1
	840( $\alpha$ - $\beta$ )	$\gamma$ P2 <sub>1</sub> /c	300					PXRD	8
Cs	1065(m)							DTA	1
		$\gamma$ P2 <sub>1</sub> /c	300					Raman	9

Примечания: (m) – плавление; DTA – дифференциально термический анализ; PND – нейтронная дифракция с порошка; SXRD – монокристаллическая рентгенографическая съемка; PXRD – рентгенографический анализ порошкоф. 1 - (Reisman, 1958); 2 - (Idemoto et al., 1998); 3 - (Swainson et al., 1995); 4 - (Arakcheeva and Chapuis, 2005); 5 - (Dusek et al., 2003); 6 - (Schneide and Levin, 1973); 7 - (Becht and Struikmans, 1976); 8 - (Dinnebier et al., 2005); 9 - (Brooker and Wang, 1992); 10 - (Markov and Shulgina, 1940).

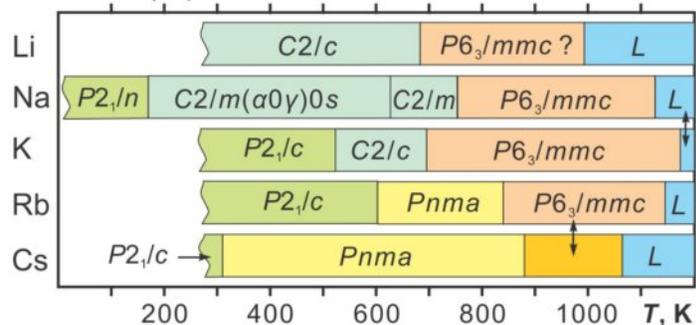
Установленный переход забулеит (C2/c)  $\rightarrow$  Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-HP (P6<sub>3</sub>/mcm) сопровождается изменением координации Li с тетрагональной на октаэдрическую. Тем не менее, почти полное отсутствие экспериментальных данных компенсируется теоретическими расчетами из первых принципов для составов M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, M = Li, Na, K, Rb и Cs (Cancarevic et al., 2006, 2007) (Рис. 1.2.7b,c, Табл. 1.2.2). Несмотря на отсутствие экспериментальных данных по фазовым переходам при высоких давлениях в карбонатах K и Na, имеются данные теоретических расчетов (Cancarevic et al., 2006, 2007). Эти данные указывают на возможность образования ортокарбонатов K и Na выше 23 и 40 ГПа, соответственно (Cancarevic et al., 2007) (Рис. 1.2.3g,h).

Некоторые обрывочные данные о температурах плавления в щелочных карбонатных системах под давлением приведены в работе по измерению вязкости щелочных карбонатов методом “тонущих сфер” с применением *in situ* рентгеновской радиографии (Dobson et al., 1996):  $K_2Mg(CO_3)_2$   $T_{пл.} < 800^\circ C$  (3 ГПа),  $<< 1200^\circ C$  (5.5 ГПа),  $K_2Ca(CO_3)_2$   $T_{пл.} < 950^\circ C$  (2.5 ГПа),  $< 1050^\circ C$  (4 ГПа).

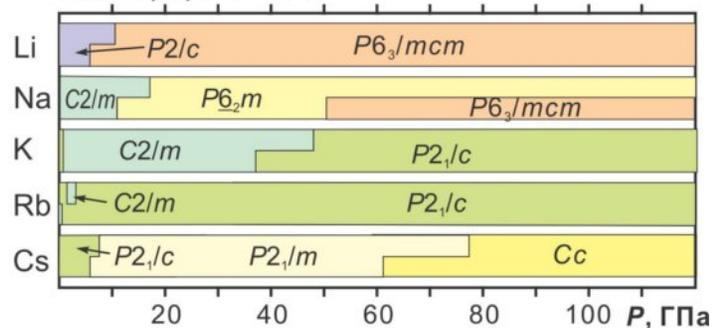
**Табл. 1.2.2.** Фазовые превращения в щелочных карбонатах при 27 °C по данным расчетов из первых принципов с использованием метода DFT в приближении V3LYP и Хартри-Фока HF (Сансаревиц et al., 2006).

М	P, ГПа		Синг ония	Фаза	Простр. группа	a	b	c	$\beta$
	DFT	HF							
Li	5.76	10.49	mon	Zabuyelite	$P2_1/c(15)$	8.369	4.978	6.208	114.83
			hex	$Li_2CO_3$ -HP	$P6_3/mcm(193)$	4.473		5.144	
	80	110	mon	$Li_4CO_4$ -X	$C2(5)$	8.424	3.901	4.063	114.02
Na	11.34	17.7	mon	$\gamma$ - $Na_2CO_3$	$C2/m(12)$	8.911	5.323	5.956	101.35
			hex	$Li_2CO_3$ -8	$P6_2m(189)$	4.727		2.888	90
	37	60	tetr	$Li_4CO_4$ -IV	$I42m(121)$	4.372		8.812	90
K	No	0.86	mon	$\gamma$ - $K_2CO_3$	$P2_1/c(14)$	5.758	10.193	6.707	98.70
			mon	$\beta$ - $Na_2CO_3$	$C2/m(12)$	9.776	5.925	6.628	99.33
	0.84	2.75	mon	$\gamma$ - $Na_2CO_3$	$C2/m(12)$	9.820	5.866	6.563	101.35
	23	33	tetr	$K_4CO_4$ -III	$I4(82)$	6.819		5.582	90
	40	45	tetr	$K_4CO_4$ -VII	$P4_2/n(86)$	6.666		5.484	90
Rb	No	1.59	mon	$\gamma$ - $Rb_2CO_3$	$P2_1/c(14)$	6.130	10.629	7.062	97.65
			mon	$\beta$ - $Na_2CO_3$	$C2/m(12)$	10.247	6.210	6.948	99.3
	No	3.40	mon	$\gamma$ - $K_2CO_3$	$P2_1/c(14)$	5.918	10.478	6.893	98.70
			mon	$Rb_4CO_4$ -IX	$P2_1(4)$	8.804	5.270	6.839	91.315
	44	52	mon	$Rb_4CO_4$ -XI	$Cm(8)$	6.926	8.523	5.659	103.80
Cs	1.55	3.13	mon	$\gamma$ - $Cs_2CO_3$	$P2_1/c(14)$	6.266	10.784	8.126	95.85
			mon	$\gamma$ - $Rb_2CO_3$	$P2_1/c(14)$	6.289	10.905	7.246	97.65
	6.05	7.79	mon	$\gamma$ - $K_2CO_3$	$P2_1/c(14)$	6.184	10.949	7.204	98.70
	22.28	28.23	mon	$Cs_2CO_3$ -37	$P2_1/m(11)$	3.460	6.025	10.311	90.29
	61.27	77.42	mon	$Cs_2CO_3$ -27	$Cc(9)$	9.714	5.771	7.208	108.08
	220	310	mon	$Cs_4CO_4$ -III	$C2(5)$	12.753	3.446	9.274	124.66

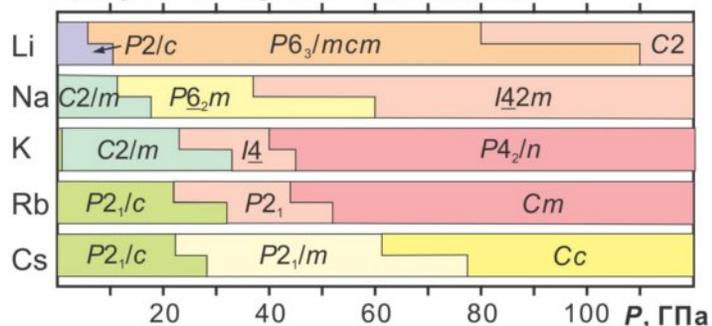
**a.** Фазовые переходы в  $M_2CO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) при  $P = 1$  атм



**b.** Фазовые переходы в  $M_2CO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) при  $T = 0$  К



**c.** Фазовые превращения в  $M_2CO_3$  в присутствии  $M_2O$ ,  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$



**Рис. 1.2.7.** Фазовые превращения в щелочных карбонатах: (а) с ростом температуры при 1 атм., установленные экспериментально (Markov and Shulgina, 1940; Reisman, 1958; Schneide and Levin, 1973; Becht and Struikmans, 1976; Brooker and Wang, 1992; Swainson et al., 1995; Idemoto et al., 1998; Dusek et al., 2003; Arakcheeva and Chapuis, 2005; Dinnebier et al., 2005); (b) с ростом давления при комнатной температуре, предположенные теоретически (Cancarevic et al., 2006); (c) с ростом давления при комнатной температуре в присутствии соответствующего оксида металла (Cancarevic et al., 2007).

По косвенным данным, из опытов по кристаллизации алмаза (Pal'yanov et al., 1999), температуры плавления  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  могут составлять порядка  $\leq 1300$

и  $\leq 1360$  °С, соответственно. Согласно экспериментальным данным Liu et al., 2006 температура плавления  $K_2CO_3$  составляет 1165°С при 1.9 ГПа и 1185 °С при 3.1 ГПа.

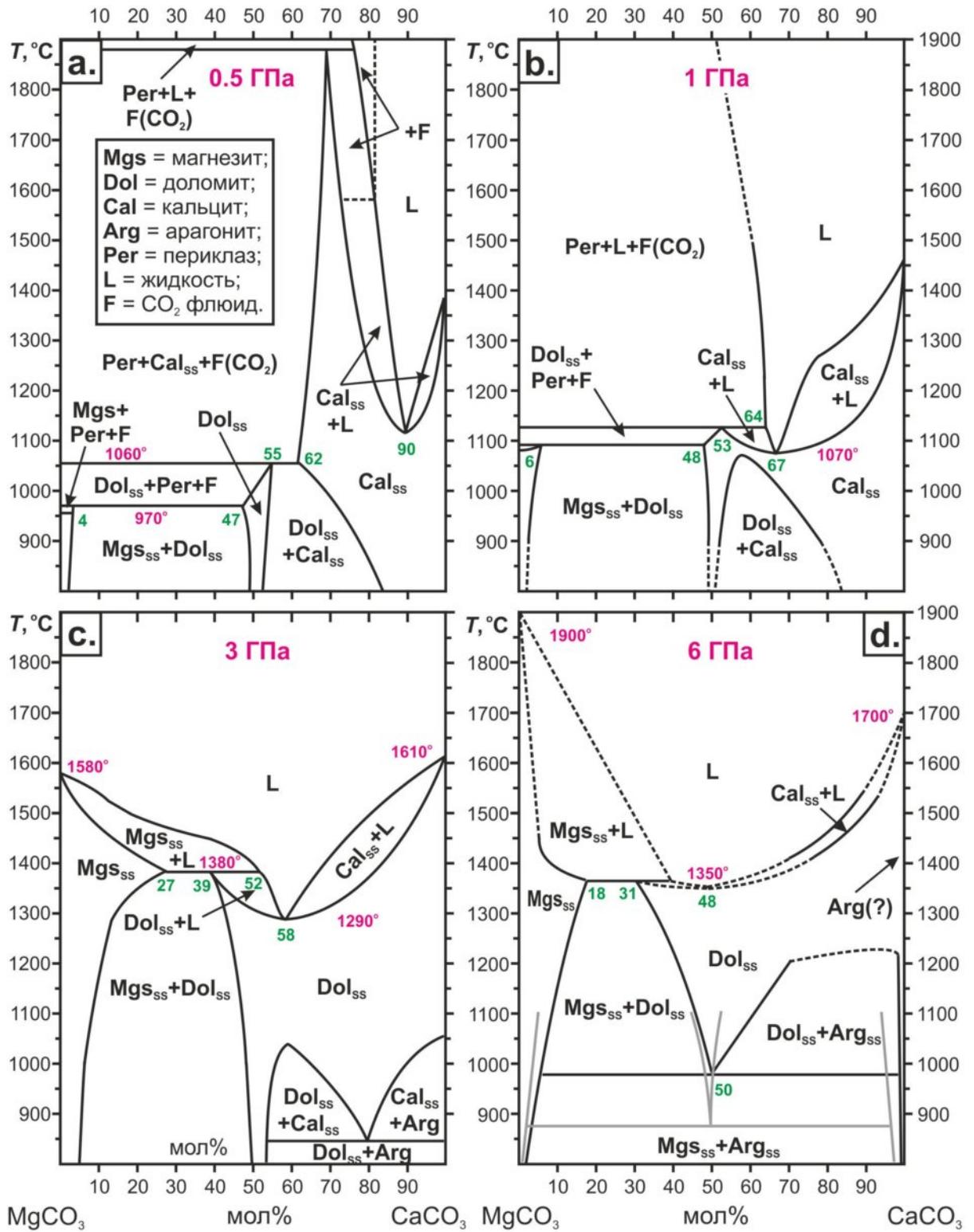
### **1.2.2. Фазовые T-X диаграммы бинарных карбонатных систем**

История исследований фазовых взаимоотношений в карбонатных системах насчитывает без малого сто лет. В задачи исследований входило установление фазовых взаимоотношений в геологически важных системах, моделирующих составы большинства породообразующих карбонатов, осадочных, метаморфических и магматических пород.

**CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>.** Прежде всего к этим работам относятся исследования в системе CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при  $P(CO_2) \leq 0.1$  ГПа и 625-850 °С (Graf and Goldsmith, 1955), при  $P(CO_2) = 0.1-0.3$  ГПа и 500-900 °С (Harker and Tuttle, 1955), при  $P(CO_2) \leq 1.0$  ГПа и 700-1200 °С (Goldsmith and Heard, 1961), при  $P = 1.0$  ГПа и 900-1400 °С (Byrnes and Wyllie, 1981) (Рис. 1.2.8b), при  $P = 3.0$  ГПа и 1100-1600 °С (Irving and Wyllie, 1975) (Рис. 1.2.8c), при  $P = 3.5$  ГПа и 900-1100 °С (Franzolin et al., 2011) и при  $P = 6$  ГПа и 1100-1600 °С (Vuob et al., 2006) (Рис. 1.2.8d).

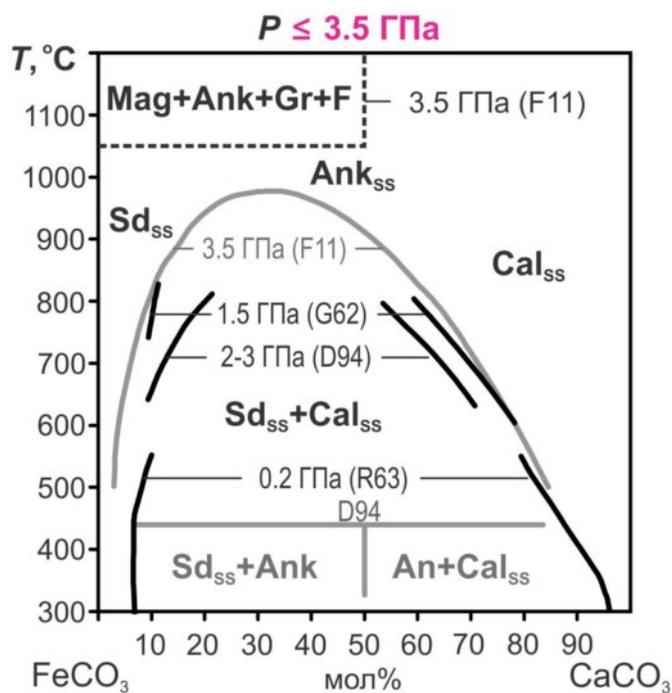
Исследования показали, что в области низких температур существует область несмесимости магнезита и CaCO<sub>3</sub>, которая сменяется областью граничных твердых растворов. При всех давлениях T-X диаграммы имеют температурные минимумы на кривых солидуса и ликвидуса, положение которых смещается с давлением из кальциевой в магнезиальную область: 30 %/1100 °С/1 ГПа, 42 %/1300 °С/3 ГПа и 52 %/1350 °С/6 ГПа.

**CaCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>.** Субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе CaCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> исследовали ниже солидуса при  $P(CO_2) = 0.2-0.4$  ГПа и 300-550 °С (Rosenberg, 1963), при  $P = 1.5$  ГПа и 600-800 °С (Goldsmith et al., 1962), при  $P$



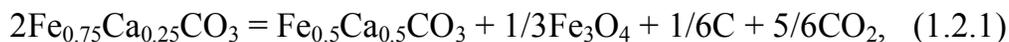
**Рис. 1.2.8.** Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  при 0.5 ГПа (Irving and Wyllie, 1975) (a), при 1 ГПа (Byrnes and Wyllie, 1981) (b), при 3 ГПа (Irving and Wyllie, 1975) и при 6 ГПа: серые линии (Логвинов и Дорошев, 1983), черные линии (Buob et al., 2006).

= 2-3 ГПа и 650-800 °С (Davidson et al., 1994) и при  $P = 3.5$  ГПа и 600-900 °С (Franzolin et al., 2011). Как видно из диаграммы (Рис. 1.2.9) при низких температурах карбонаты кальция и железа имеют широкую область несмесимости. Взаимная растворимость компонентов возрастает с температурой. Экстраполяция экспериментальных данных предполагает образование непрерывного ряда твердых растворов карбонатов железа и кальция выше 1000 °С. Сопоставление этих данных не показывает заметного влияния давления на топологию диаграммы в исследованном диапазоне (Рис. 1.2.9). В экспериментах при 3.5 ГПа в составных платино-графитовых капсулах,



**Рис. 1.2.9.** Субсолидусные взаимоотношения в псевдобинарной системе  $\text{FeCO}_3\text{-CaCO}_3$  при  $P \leq 3.5$  ГПа.  $T\text{-}X$  диаграмма иллюстрирует совокупность предшествующих экспериментальных данных (черные линии) и термодинамических расчетов (серые линии). Числа перед “GPa” обозначают давления в ГПа. G62 - (Goldsmith et al., 1962); R63 - (Rosenberg, 1963); D94 - (Davidson et al., 1994); F11 - (Franzolin et al., 2011).  $\text{Sd}_{\text{ss}}$  = Ca-сидерит;  $\text{Ank}_{\text{ss}}$  = твердый раствор анкерита;  $\text{Cal}_{\text{ss}}$  = Fe-кальцит; Mag = магнетит; Gr = графит; F =  $\text{CO}_2$  флюид.

Франзолин и соавторы (Franzolin et al., 2011) установили, что при 1100 °С с железистой стороны системы,  $\text{Fe}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CO}_3$  разлагается согласно реакции:



хотя полная смесимость между  $\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  сохраняется (Franzolin et al., 2011) (Рис. 1.2.9).

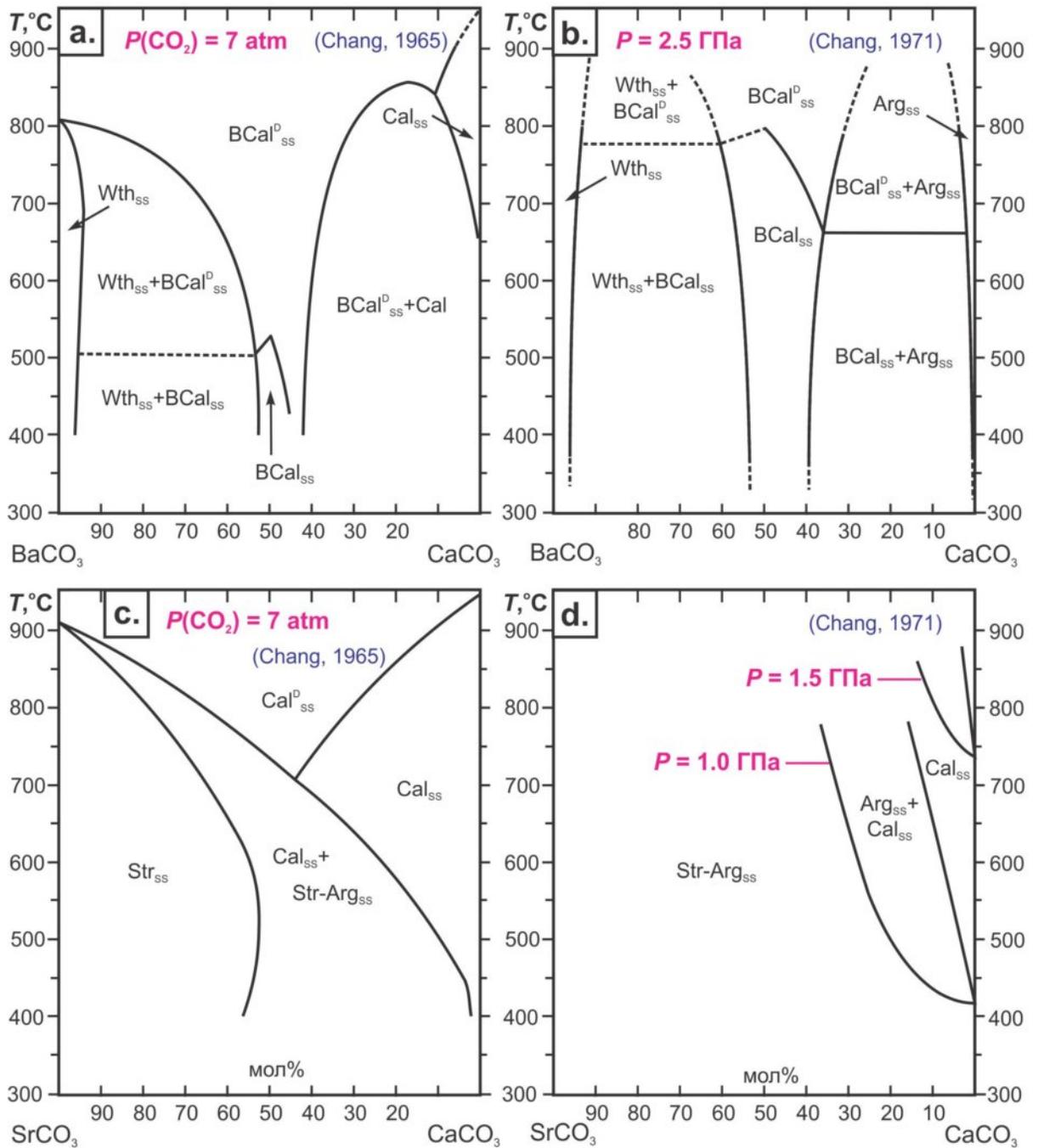
**$\text{BaCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ .** Субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{BaCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  исследованы при давлениях 7 атм (Chang, 1965) и 2.5 ГПа (Chang, 1971). Полученные  $T$ - $X$  диаграммах относятся к типу граничных твердых растворов (Рис. 1.2.10a,b). На диаграммах присутствуют две области разрыва смесимости, разделенные областью стабильности баритокальцитового твердого раствора. Взаимная растворимость компонентов возрастает с температурой и падает с увеличением давления.

**$\text{SrCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ .** Субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{SrCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  исследованы при давлениях 7 атм (Chang, 1965) и 2.5 ГПа (Chang, 1971). Полученные  $T$ - $X$  диаграммах относятся к типу граничных твердых растворов (Рис. 1.2.10c,d). В силу структурного различия стронцианита, имеющего арагонитовую структуру, и кальцита при низком давлении существует разрыв смесимости между карбонатами стронция и кальция. При повышении давления до 2.5 ГПа в области низких температур стабилизируется арагонит и появляется область непрерывных твердых растворов.

**$\text{BaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$ .** При низкой температуре и давлении  $\text{CO}_2$  7 атм карбонаты бария и стронция образуют непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа арагонита. Выше 750 °С твердые растворы испытывают фазовое превращение в тригональную фазу ( $R3m$ ), близкую по структуре к кальциту (Chang, 1965; Antao and Hassan, 2007) (Рис. 1.2.11).

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  исследованы при 1 атм (Niggli, 1916), а также при давлении 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975) (Рис. 1.2.12). Установлено, что вблизи солидуса в интервале 400-700 °С система имеет одну промежуточную фазу  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (ниеререит), которая

испытывает конгруэнтное плавление при 817 °С и 0.1 ГПа. Ниже 300 °С  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  неустойчив и разлагается с образованием кальцита и низкотемпературной фазы  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  (шортит) (Cooper et al., 1975).



**Рис. 1.2.10.** Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы систем  $\text{BaCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  при 7 атм (Chang, 1965) (a,c) и при 2.5 ГПа (Chang, 1971) (b,d). Wth = витерит, BCal = баритокальцит, Cal = кальцит,  $\text{Cal}^D$  = разупорядоченный кальцит, Arg = арагонит, Str = стронцианит, ss = твердые растворы.

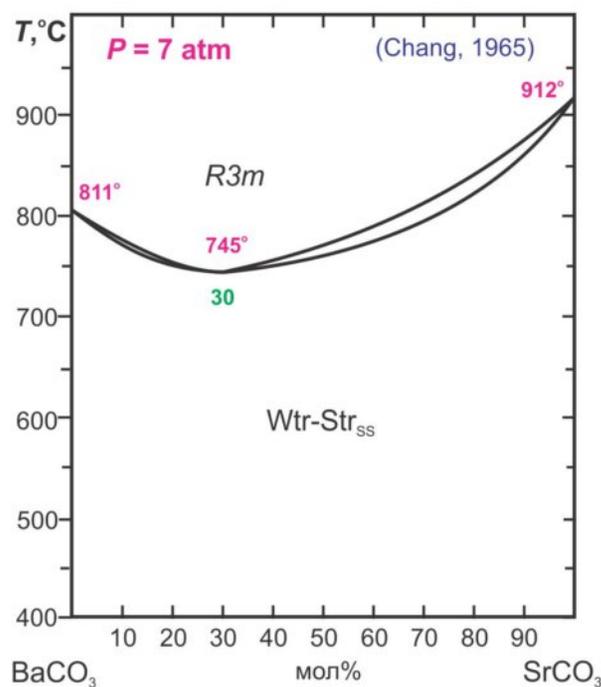
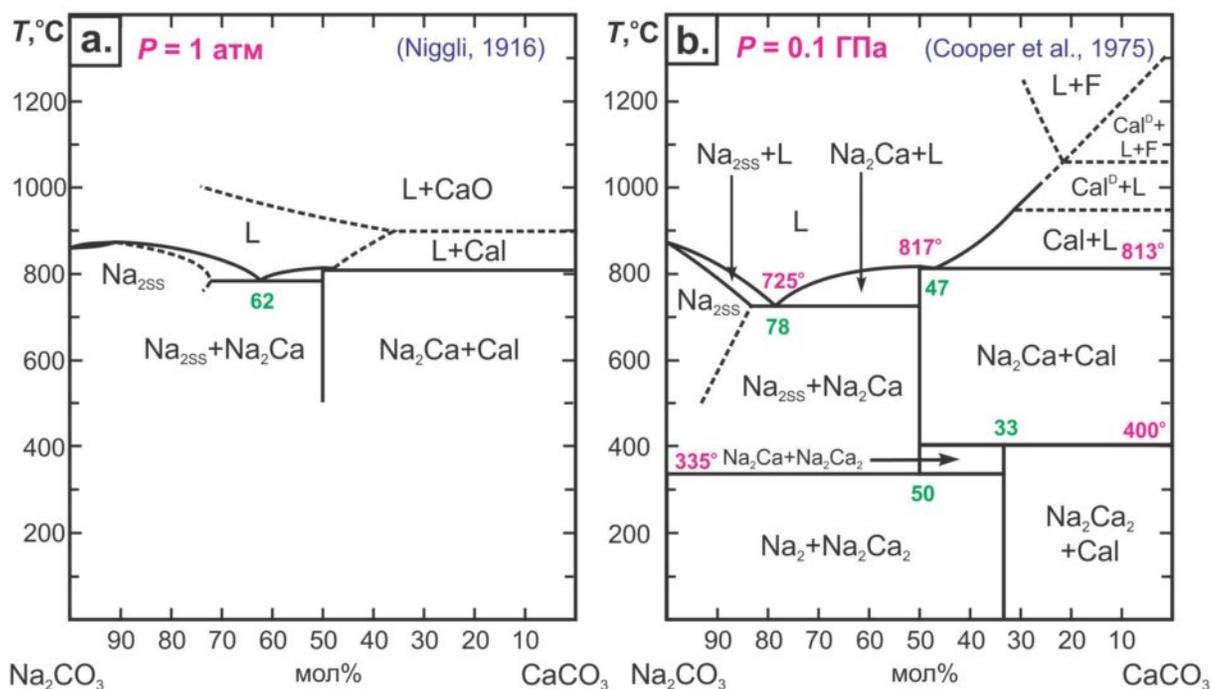


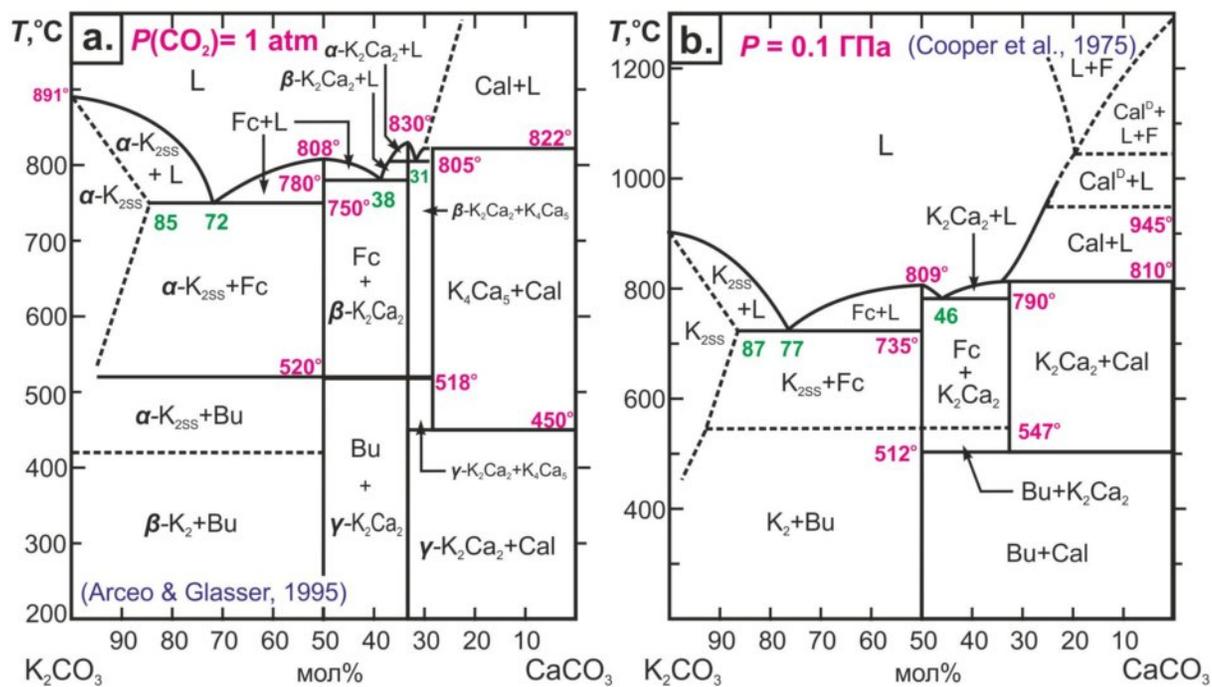
Рис. 1.2.11. Изобарические  $T$ - $X$  диаграммы систем  $\text{BaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  при 7 атм (Chang, 1965).

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  были исследованы при 1 атм в интервале  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 100$ -50 мол% (Niggli, 1916) и в интервале  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0$ -50 мол% (Kröger et al., 1943), а также при давлении 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975) (Рис. 1.2.13). Установлено, что вблизи солидуса при 600-700 °С система имеет две промежуточные фазы:  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (файчилдит) и  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ . Ниже 512 °С при 0.1 ГПа  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  неустойчив и разлагается с образованием кальцита и низкотемпературной модификации  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (бючлиита) (Cooper et al., 1975). Конгруэнтное плавление файчилдита происходит при 809 °С.  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  плавится инконгруэнтно с образованием кальцита и расплава при 810 °С и 0.1 ГПа.

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  не изучали ранее. Однако есть данные по фазовым взаимоотношениям в системах  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgF}_2$  при 0.1 ГПа (McKie, 1990; Mitchell and Kjarsgaard, 2011). Эти исследования показали, что эйтелит,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , устойчив в субсолидусной ассоциации ниже 550 °С в обеих системах. При

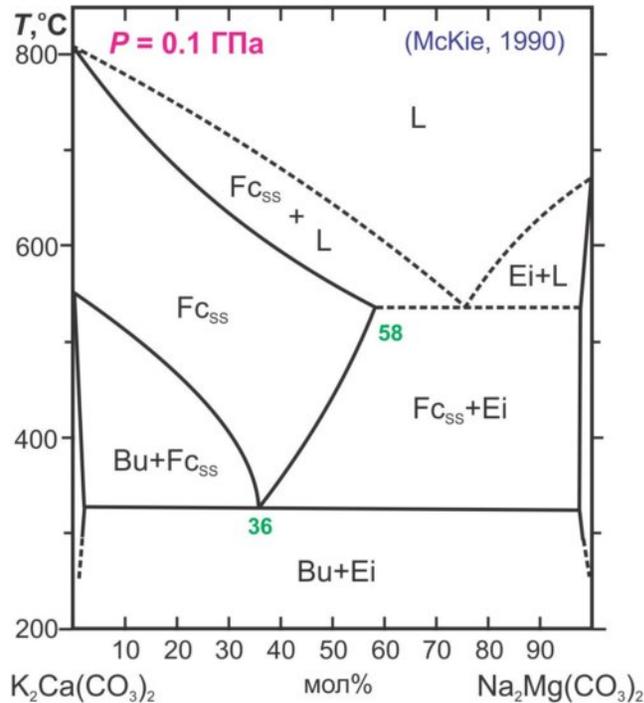


**Рис. 1.2.12.** Фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (a) при атмосферном давлении (Niggli, 1916) и (b) при давлении 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975).  $\text{Na}_{2\text{SS}}$  – твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}$  – ниеререит,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_2$  – шортит,  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Cal}$  – кальцит,  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Cal}^{\text{D}}$  – разупорядоченный кальцит;  $\text{L}$  = жидкость,  $\text{F}$  –  $\text{CO}_2$  флюид.



**Рис. 1.2.13.** Фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (a) при 1 атм (Niggli, 1916; Kröger et al., 1943; Arceo and Glasser, 1995) и (b) при 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975).  $\text{K}_2$  –  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_{2\text{SS}}$  – твердый раствор  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Bu}$  – бюшлиит (buetschliite),

$K_2Ca(CO_3)_2$ ; Fc – файчилдит (fairchildite),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_2 - K_2Ca_2(CO_3)_3$ ;  $K_4Ca_5 - K_4Ca_5(CO_3)_7$ ; Cal – кальцит,  $CaCO_3$ ;  $Cal^D$  – разупорядоченный кальцит; L = жидкость; F =  $CO_2$  флюид.



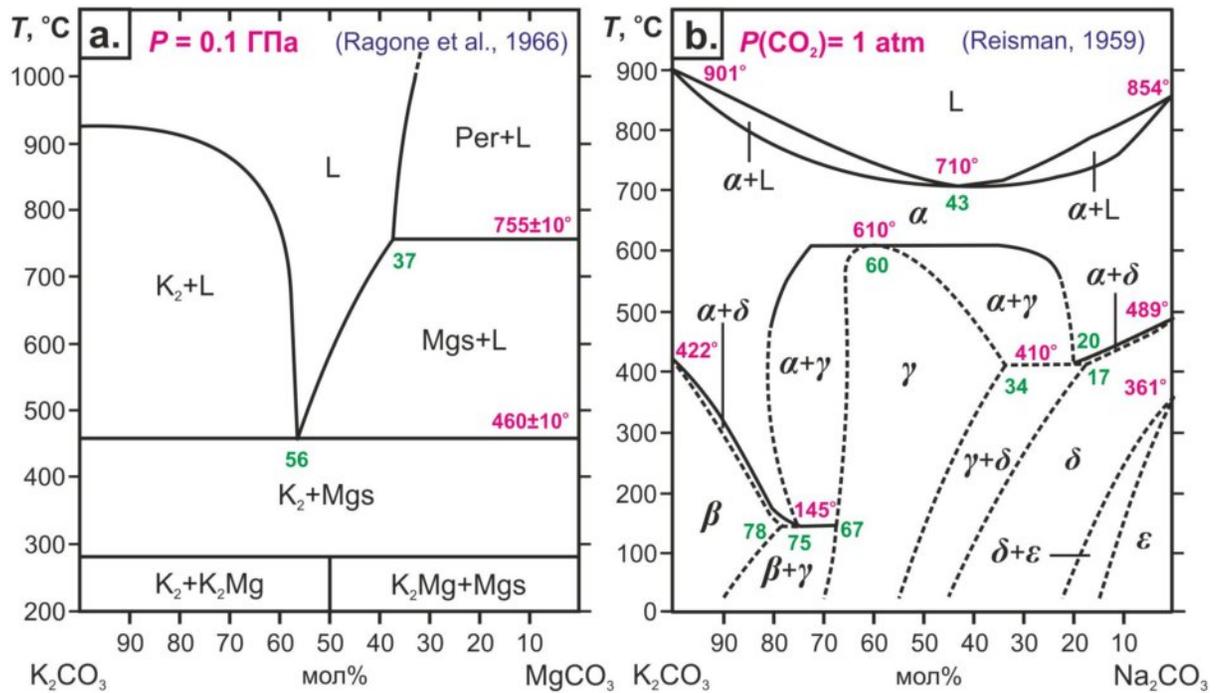
**Рис. 1.2.14.** Фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $K_2Ca(CO_3)_2$ -  $Na_2Mg(CO_3)_2$  при давлении 0.1 ГПа (McKie, 1990). Bu – бючлиит (buetschliite),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ; Fc – файчилдит (fairchildite),  $K_2Ca(CO_3)_2$ ; Ei = эйтелит,  $Na_2Mg(CO_3)_2$ ; ss = твердые растворы; L = жидкость.

0.124 ГПа температура плавления эйтелита составляет 677 °C (Eitel and Skaliks, 1929) (Рис. 1.2.14).

**$K_2CO_3$ - $MgCO_3$ .** Исследования фазовых взаимоотношений в системе  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  проводились при  $P(CO_2) = 0.0034$  ГПа (Eitel and Skaliks, 1929) и при 0.1 ГПа (Ragone et al., 1966) (Рис. 1.2.15a). Существование промежуточной фазы  $K_2Mg(CO_3)_2$  установлено в экспериментах ниже 300 °C и 0.0034 ГПа (Eitel and Skaliks, 1929). При 0.025 ГПа ниже 300 °C  $K_2Mg(CO_3)_2$  имеет структуру  $R\bar{3}m$  (Hesse and Simons, 1982) и разлагается на  $K_2CO_3$  и  $MgCO_3$  при более высоких температурах. Начало плавления установлено при 460 °C. Эвтектическая жидкость содержит 56 мол%  $K_2CO_3$ . Инконгруэнтное плавление

магнезита с образованием периклаза и расплава, содержащего 37 мол%  $K_2CO_3$ , установлено при  $755\text{ }^\circ\text{C}$  (Ragone et al., 1966).

$K_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ . При низких температурах и атмосферном давлении карбонаты калия и натрия образуют серию граничных твердых растворов (Рис. 1.2.15b) (Reisman, 1959). С увеличением температуры взаимная растворимость калиевого и натриевого карбонатов возрастает. Выше  $610\text{ }^\circ\text{C}$  фазовые взаимоотношения в системе описываются  $T$ - $X$  диаграммой с непрерывными рядами твердых растворов с точкой минимума на линии солидуса и ликвидуса, расположенной при  $710\text{ }^\circ\text{C}$  и 43 мол%  $K_2CO_3$ .

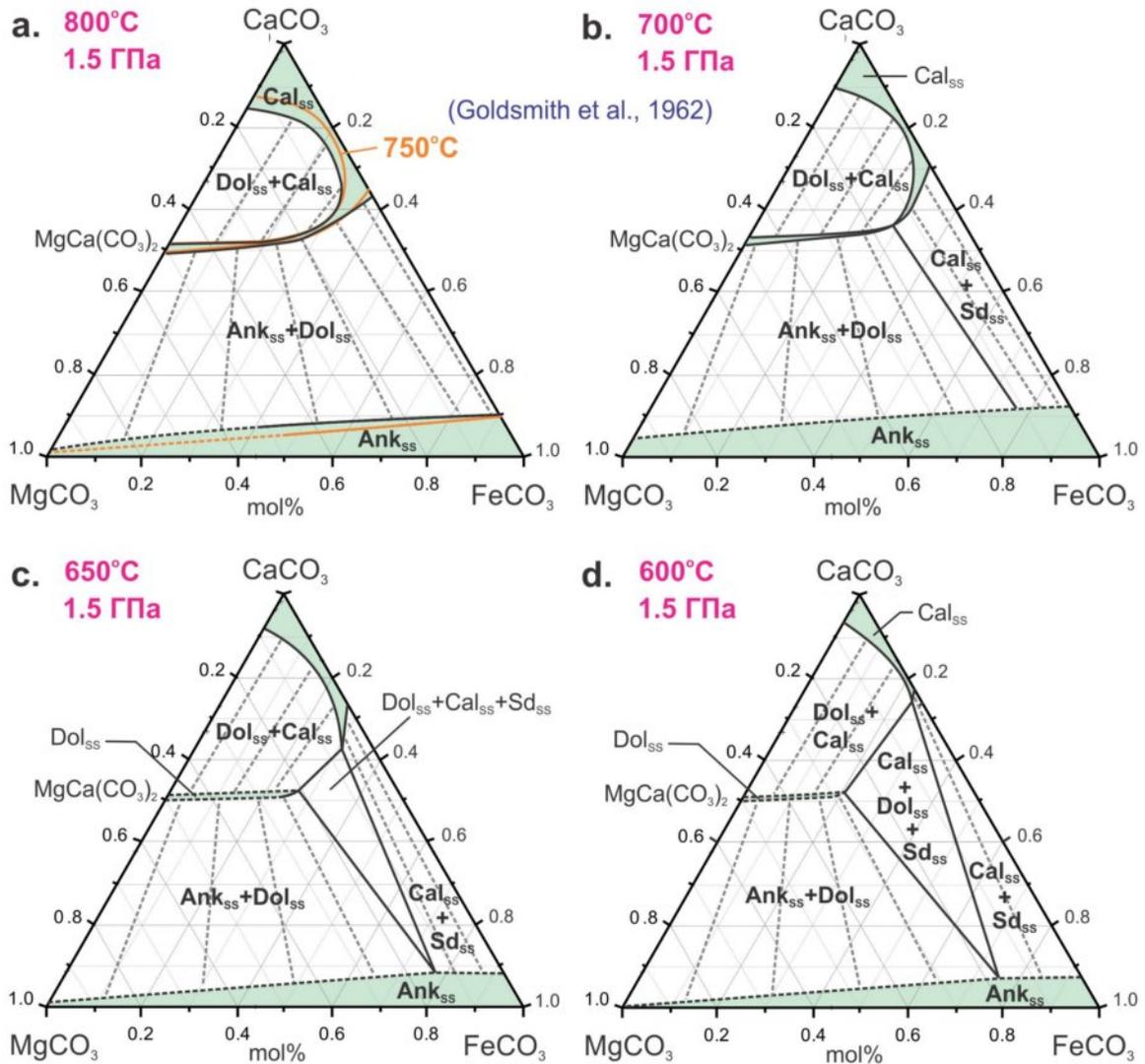


**Рис. 1.2.15.** Фазовые взаимоотношения в системах  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  (Ragone et al., 1966) (a) и  $K_2CO_3$ - $Na_2CO_3$  (Reisman, 1959) (b).  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $Mgs = MgCO_3$ ;  $Per =$  периклаз;  $L =$  жидкость.

### 1.2.3. Фазовые $T$ - $X$ диаграммы тройных карбонатных систем

$CaCO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$ . Субсолидусные взаимоотношения в трехкомпонентной системе  $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$  исследованы при  $P(CO_2) = 0.2$ - $0.4$  ГПа и  $350$ - $550\text{ }^\circ\text{C}$  (Rosenberg, 1967) и при  $P = 1.5$  ГПа и  $600$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$

(Goldsmith et al., 1962) (Рис. 1.2.16). Из диаграмм видно, что при 1.5 ГПа система  $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  характеризуется наличием граничных твердых растворов  $\text{FeCO}_3$  в  $\text{CaCO}_3$ , а также областью непрерывных твердых растворов  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . С увеличением температуры от 600 до 800 °С возрастает взаимная растворимость сидерита в кальците и кальцита в анкерите.



**Рис. 1.2.16.** Система  $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 1.5 ГПа (Goldsmith et al., 1962). Dol = доломит; Sd = сидерит; Ank = анкерита; Cal = кальцит;  $ss$  = твердые растворы.

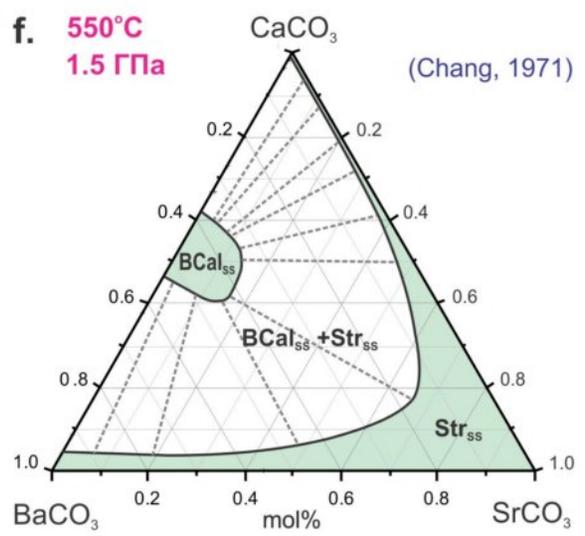
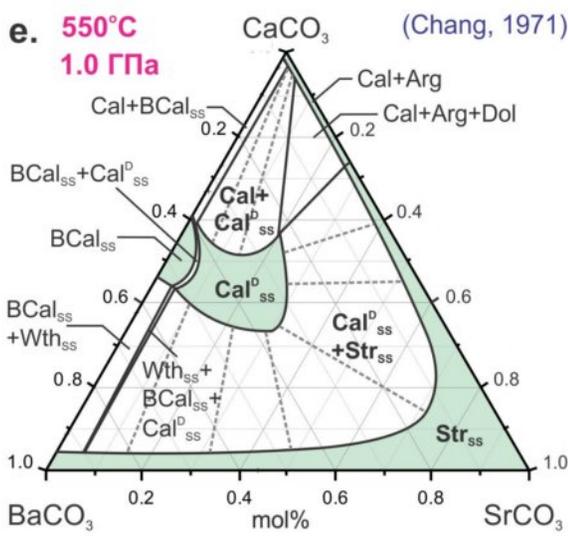
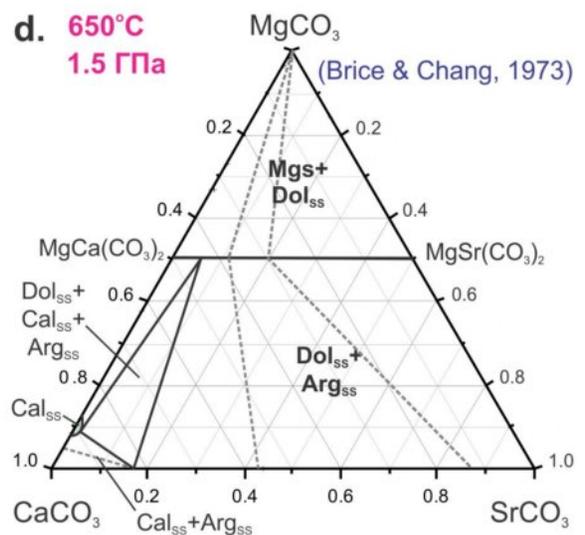
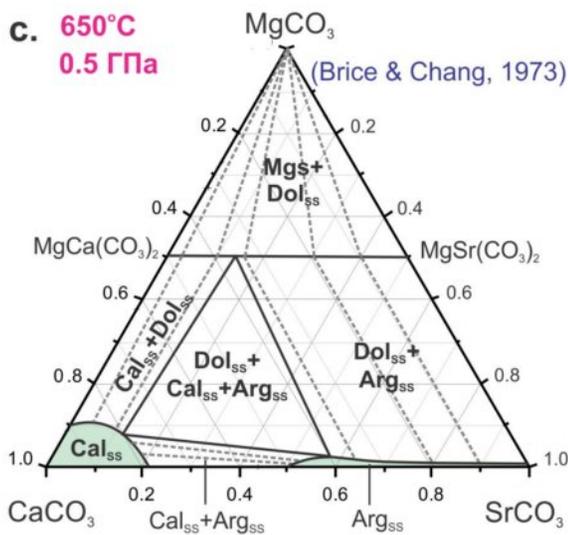
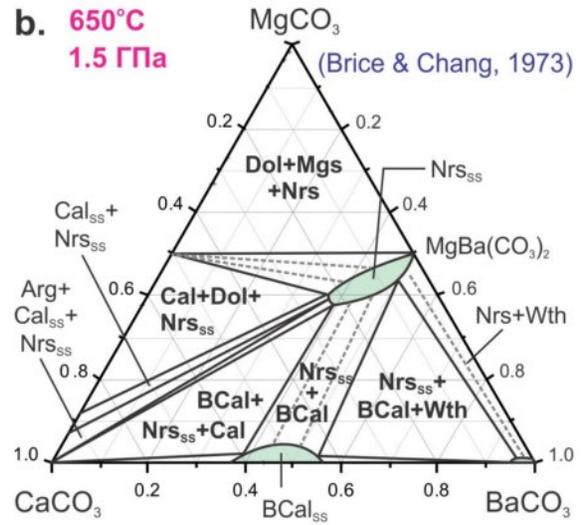
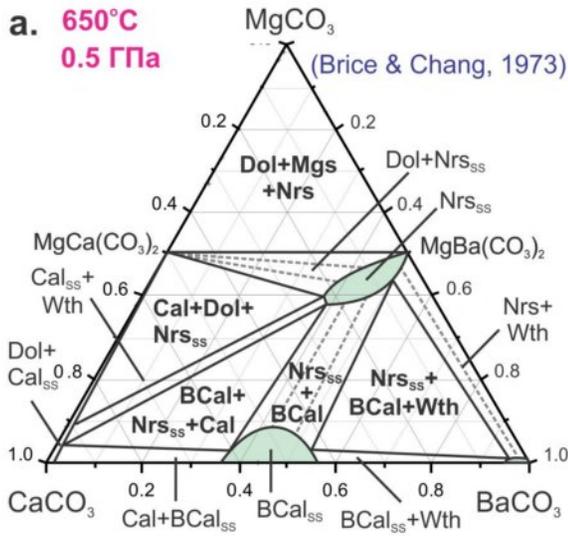
**$\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-BaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-BaCO}_3$  исследованы ниже солидуса при 660 °С и 0.4 ГПа (Froese, 1967) и при 650 °С и 0.5 и 1.5 ГПа (Brice and Chang, 1973). Помимо крайних членов,

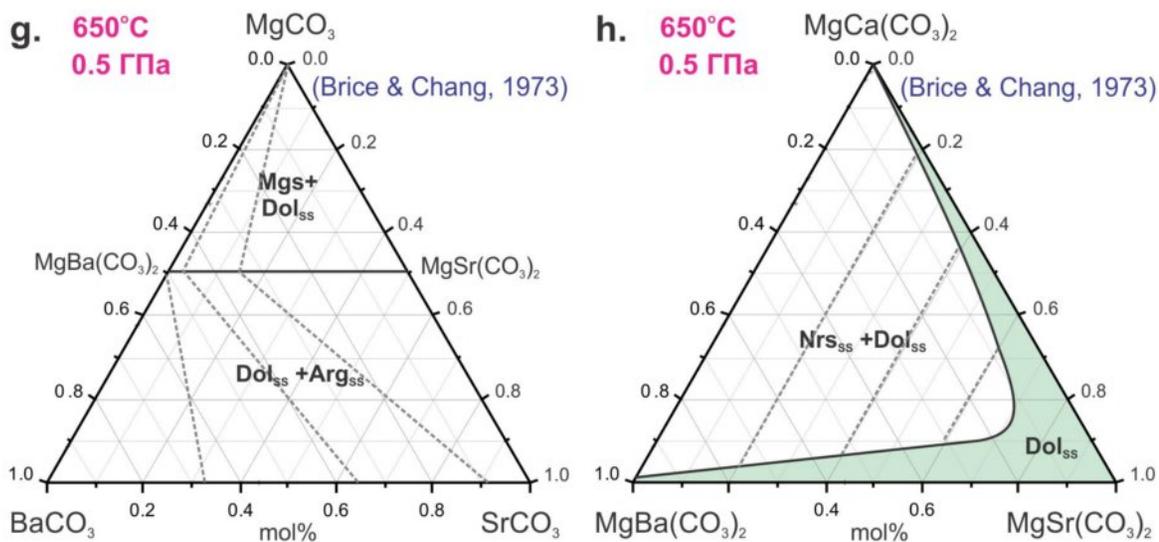
магнезита, кальцита и витерита, в продуктах экспериментов установлены доломит, норсетит  $\text{MgBa}(\text{CO}_3)_2$  (norsethite) и две полиморфные модификации  $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ , моноклинный баритокальцит и фаза изоструктурная разупорядоченному кальциту (Brice and Chang, 1973). Норсетит и баритокальцит образуют ограниченный ряд твердых растворов (Рис. 1.2.17a,b).

**$\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SrCO}_3$ .** Субсолидусные взаимоотношения в трехкомпонентной системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SrCO}_3$  исследованы при температуре 650 °С и давлениях 0.5 и 1.5 ГПа (Brice and Chang, 1973) (Рис. 1.2.17c,d). Помимо крайних членов, магнезита, кальцита и стронцианита, в продуктах экспериментов установлены арагонит, доломит и  $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$ .  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. При 0.5 ГПа установлены две области ограниченных твердых растворов: кальцита (со стороны  $\text{CaCO}_3$ ) и арагонита (на отрезке  $\text{CaSr}(\text{CO}_3)_2\text{-SrCO}_3$ ).

**$\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-SrCO}_3$  исследованы ниже солидуса при 1.0 и 1.5 ГПа и 550 °С (Chang, 1971) (Рис. 1.2.17e,f). В области, прилегающей к  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3\text{-BaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ , устойчивы ограниченные твердые растворы с арагонитовой структурой. Со стороны  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  обнаружено поле твердых растворов баритокальцита. Области устойчивости ограниченных твердых растворов разделены широким двухфазным полем баритокальцит + арагонит (стронцианит).

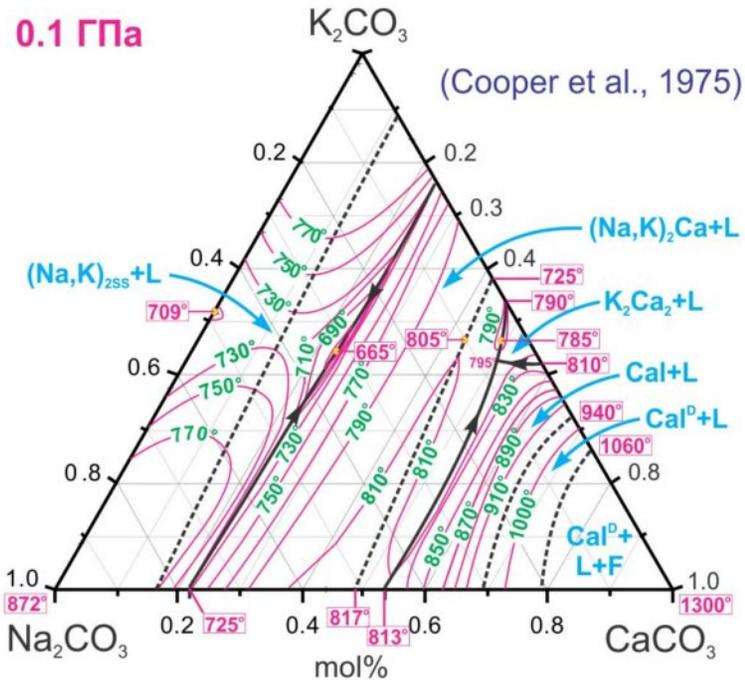
**$\text{BaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SrCO}_3$ .** Субсолидусные взаимоотношения в трехкомпонентной системе  $\text{BaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SrCO}_3$  исследованы при 650 °С и 0.5 ГПа (Brice and Chang, 1973) (Рис. 1.2.17g). Результаты указывают на существование непрерывных рядов твердых растворов между  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  с арагонитовой структурой и на отрезке  $\text{MgBa}(\text{CO}_3)_2\text{-MgSr}(\text{CO}_3)_2$  (со структурой, подобной доломиту). Изотермическое  $T\text{-X}$  сечение диаграммы включает две двухфазные области несмесимости: между твердыми растворами  $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$  (арагонитом) и  $\text{Mg}(\text{Ba,Sr})(\text{CO}_3)_2$  (доломитом) и между доломитом и магнезитом.





**Рис. 1.2.17.** Изотермические разрезы тройных  $T-X$  диаграмм:  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-BaCO}_3$  (Brice and Chang, 1973) (a,b),  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SrCO}_3$  (Brice and Chang, 1973) (c,d),  $\text{CaCO}_3\text{-BaCO}_3\text{-SrCO}_3$  (Chang, 1971) (e,f),  $\text{MgCO}_3\text{-BaCO}_3\text{-SrCO}_3$  (Brice and Chang, 1973) (g) и  $\text{MgBa}(\text{CO}_3)_2\text{-MgCa}(\text{CO}_3)_2\text{-MgSr}(\text{CO}_3)_2$  (Brice and Chang, 1973) (h) при 0.5 и 1.5 ГПа. Mgs = магнезит; Cal = кальцит; BCal = баритокальцит;  $\text{Cal}^D$  = разупорядоченный кальцит; Arg = арагонит; Dol = доломит; Str = стронцианит; Wth = витерит; Nrs = норсетит; ss = твердые растворы.

**$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ .** Фазовые взаимоотношения в тройной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  при 0.1 ГПа проиллюстрированы на рисунке 1.2.18 (Cooper et al., 1975). В качестве ликвидусных фаз в данной системе установлены твердый раствор  $\text{CaCO}_3$  в  $(\text{Na,K})_2\text{CO}_3$ , твердый раствор ниеререйт-файчилдит  $(\text{Na,K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , кальцит и фаза  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ , плавящаяся инконгруэнтно с образованием расплава и кальцита. Котектика между  $(\text{Na,K})_2\text{CO}_3$  и  $(\text{Na,K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  имеет минимум при 665 °С. Котектика между  $(\text{Na,K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и кальцитом и между  $(\text{Na,K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  имеет реакционную точку [7% $\text{Na}_2\text{CO}_3$  42.5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  50.5%  $\text{CaCO}_3$ ] при 795 °С и точку минимума плавления [4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  47%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  49%  $\text{CaCO}_3$ ] при 785 °С.



**Рис. 1.2.18.** Проекция изобарической  $T$ - $X$  диаграммы системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  при 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975).  $(\text{Na,K})_{2\text{SS}}$  = твердый раствор  $\text{CaCO}_3$  в  $(\text{Na,K})_2\text{CO}_3$ ;  $(\text{Na,K})_2\text{Ca}$  = твердый раствор ниеререйт-файрчилдит  $(\text{Na,K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2\text{Ca}_2$  =  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Cal}$  = кальцит;  $\text{Cal}^{\text{D}}$  = разупорядоченный кальцит;  $\text{L}$  = жидкость;  $\text{F} = \text{CO}_2$  флюид.

### 1.3. Заключение к главе 1

Карбонатитовые и водосодержащие карбонатно-силикатные расплавы являются наиболее характерными расплавами геодинамически активных мантийных доменов восходящей и нисходящей мантии на глубинах свыше 100-150 км. Данные расплавы установлены во множественных находках субмикронных включений в алмазах из кимберлитов. Также установлены их включения и следы их метасоматического взаимодействия с наиболее глубинными образцами мантийных пород, деформированными гранатовыми лерцолитами.

Температуры солидуса и состав частичных расплавов в карбонатизированной мантии контролируются фазовыми взаимоотношениями в карбонатной части данных систем. Поэтому, для выявления фаз, контролирующих плавление и состав расплавов в карбонатизированной

мантии, необходимы данные по фазовым взаимоотношениям в простых карбонатных системах при высоких давлениях. Поскольку многие мантийные процессы с участием карбонатов, такие как образование ультравысокобарических алмазоносных пород, мантийный метасоматоз, образование кимберлитов и образование большинства мантийных алмазов, происходили на глубинах 150-230 км; 5-7 ГПа – наиболее важный диапазон давлений для исследования карбонатных систем. Однако, среди данных систем при мантийных параметрах изучен только один бинарный разрез  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  (до 6 ГПа). Остальные системы исследованы при давлениях  $\leq 1.5$  ГПа. В связи с этим представляется актуальным детальное изучение фазовых взаимоотношений при высоких давлениях в щелочноземельных и в более сложных щелочно-щелочноземельных карбонатных системах.

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

Окисленные формы углерода и водорода могут концентрироваться в мантии Земли в виде щелочных карбонатных и водосодержащих карбонатно-силикатных расплавов, установленных во включениях в алмазах из верхней и нижней мантии (Navon, 1991; Logvinova et al., 2008; Kaminsky et al., 2009; Zedgenizov et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011). Предполагается, что данные расплавы играли важную роль в процессах мантийного метасоматоза и алмазообразования (Pal'yanov et al., 1999; Walter et al., 2008; Agashev et al., 2013). Однако, закономерности распределения, механизм и движущие силы, ответственные за перемещение и сегрегацию данных расплавов, как и их влияние на реологические свойства мантийных пород, остаются невыясненными. В частности, общепринятые модели просачивания и сегрегации расплавов (Cooper and Kohlstedt, 1984; Riley et al., 1990; Kohlstedt and Holtzman, 2009), а также модели мантийной конвекции частично или полностью (van Keken et al., 1992) игнорируют вклад диффузионного переноса силикатных компонентов через межзерновой расплав.

Большинство экспериментальных исследований, на которых базируются современные модели, ограничены низкими давлениями, соответствующими глубинам 10-30 км. Ситуация усугубляется тем, что имеющиеся низкобарические данные, полученные для силикатных расплавов, не могут быть экстраполированы в область высоких давлений в силу того, что состав и свойства расплавов на глубинах свыше 100 км радикально отличаются от силикатных жидкостей (Dalton and Presnall, 1998; Wyllie and Ryabchikov, 2000), рассматриваемых в большинстве моделей (Kohlstedt and Holtzman, 2009).

## ***2.1. Механизм взаимодействия насыщенных растворов-расплавов с силикатной мантией***

Известно, что средние концентрации углерода и водорода в примитивной мантии чрезвычайно низки и оцениваются на уровне 100-230 и 20-120 г/т, соответственно (Javoy, 1997; McDonough, 2003). Это подразумевает, то что образование карбонатных и водно-карбонатитовых расплавов в мантии происходило путем их сегрегации из объемов пород в сотни раз превышающих объемы результирующих магм. Значительное обогащение данных расплавов несовместимыми и редкими элементами (Zedgenizov et al., 2007; Shatsky et al., 2008; Araujo et al., 2009; Stachel and Harris, 2009; Tomlinson and Muller, 2009; Zedgenizov et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2010) также указывает на длительную историю сегрегации. Однако вопрос о механизме и движущих силах сегрегации данных расплавов остается открытым.

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; Kohlstedt and Holtzman, 2009). 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 проблем. 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.

## **2.2. Модель миграции включений насыщенного раствора**

Решение проблемы направленного перемещения дисперсных включений расплава в мантии на начальной стадии сегрегации возможно с привлечением механизма, согласно которому расплав является равновесным раствором силикатной породы в карбонатном, водно-карбонатном или водном расплаве/флюиде. Наиболее наглядно данный механизм может быть проиллюстрирована на примере модельной системы кристаллическая соль–водный раствор при комнатных условиях. Включение водного раствора может перемещаться в кристалле соли путем растворения соли на фронте движения, диффузии соли через раствор и ее кристаллизации на противоположной стенке включения (Cline and Anthony, 1972b; Jones, 1972b). Очевидно, что 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):

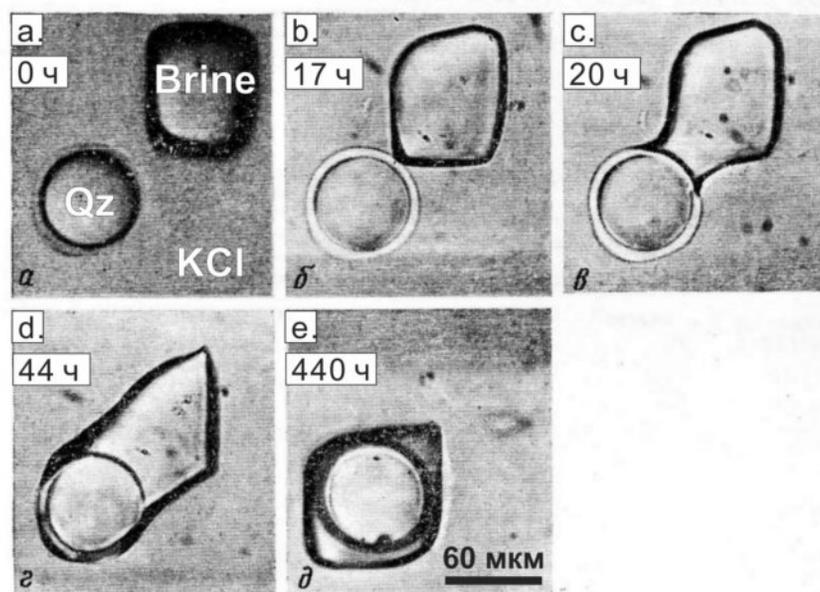
$$\text{Поток} = (\text{Проницаемость}) \times (\text{Движущая сила}). \quad (2.2.1)$$

Фактически движущей силой процесса является градиент концентраций,  $\Delta C/l$ .  $\Delta C$  - это разность растворимостей кристаллического вещества:

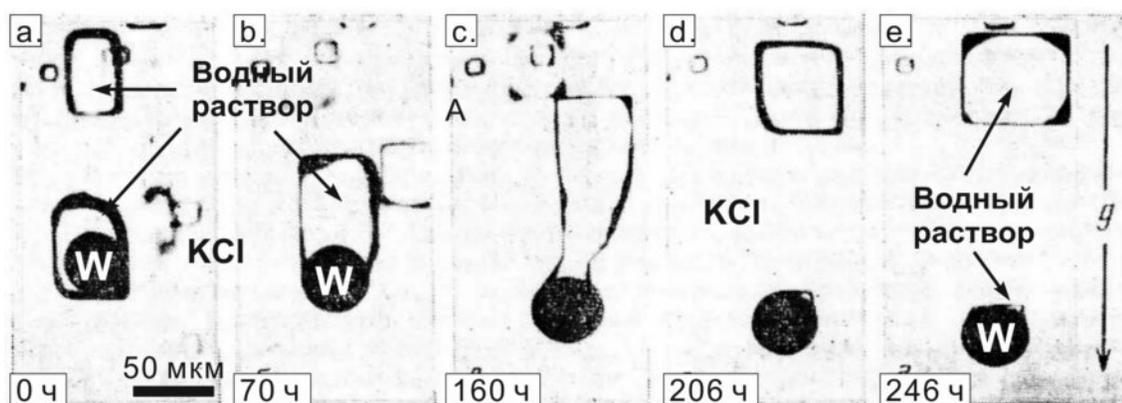
$$\Delta C' = C'_E \left( \exp\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right) - 1 \right) \approx C'_E \frac{\Delta\mu}{RT}, \quad (2.2.2)$$

где  $C'_E$  – равновесная растворимость при заданных условиях [мол/м<sup>3</sup>]. На примере модельных солевых систем экспериментально показано, что в качестве движущей силы процесса диффузионного массопереноса растворенного вещества могут выступать температурный градиент (Whitman, 1926; Harrison, 1965; Hoekstra et al., 1965; Bradshaw and Sanchez, 1969; Jones, 1970, 1972b,a,

1974a,b; Anthony and Cline, 1971a,b, 1972a,b; Cline and Anthony, 1971b, 1972b,a, 1976; Jones and Chadwick, 1971; Cline and Anthony, 1973; Jones, 1973; Гегузин и Кружанов, 1973; Гегузин и др., 1975, 1978; Anthony et al., 1976; Schiano et al., 2006; Gershanov and Garmashov, 2009; Гершанов и др., 2009), механическое напряжение (Гегузин и Кружанов, 1979; Гегузин и др., 1985a; Drury and Urai, 1990; Schenk and Urai, 2005), сила тяжести (Anthony and Cline, 1970; Wilcox, 1971, 1972; Кружанов и Старухина, 1983; Гегузин и др., 1985a), разность растворимостей стабильной и метастабильной фазы (Strong and Hanneman, 1967; Гегузин и др., 1985b), градиент электрического поля (Tiller, 1963; Howard, 1973), контраст в зернистости породы (Anthony, 1984; Cline, 1984) и анизотропия поверхностной энергии (Cline, 1981).



**Рис. 2.2.1.** Микрофотографии, иллюстрирующие перемещение включений равновесного водного раствора в кристалле KCl в поле напряжений при комнатных условиях (Гегузин и Кружанов, 1979). Кварцевый шарик (Qz) был расплавлен в кристалл KCl при высокой температуре. Охлаждение до комнатной температуры вызвало напряжения вокруг кварца вследствие разностей термических расширений двух веществ. Включения раствора перемещались в направлении шарика кварца. Диаметр кварцевых шариков варьировал от 40 до 120 мкм. Размер включений раствора варьировал от 30 до 80 мкм.



**Рис. 2.2.2.** Последовательные стадии движения вольфрамового шарика в кристалле KCl в поле центрифуги ( $g = 2.5 \times 10^4 g_0$ ) при наличии жидкой прослойки между шариком и кристаллом (Гегузин и др., 1985а); (а) - исходное состояние; (b-e) через 70-246 ч.

Среди вышеперечисленных движущих сил механическое напряжение является одной из характерных особенностей конвективной мантии (Karato and Wu, 1993), наряду с температурным градиентом и возможным присутствием метастабильных фаз в зонах субдукции (Kubo et al., 1998; Green II, 2007). Возможность перемещения жидких включений в пределах монокристаллов под действием механического напряжения была показана в работе (Гегузин и Кружанов, 1979). Авторы данной работы наблюдали миграцию включений водного раствора в монокристалле KCl в направлении максимального напряжения при комнатных условиях. Напряжение создавали вживляя шар кварца в кристалл соли при высокой температуре (Рис. 2.2.1). Разность термических расширений кварца и KCl обеспечивала концентрацию напряжений вокруг шара, оцениваемую на уровне  $\leq 10^5$  Па. Для сравнения диапазон значений механических напряжений в мантии составляет  $10^5$ - $10^7$  Па (Karato and Wu, 1993; Karato, 2010). Установленные скорости миграции включений варьировали в пределах 0.2-0.5 см/год. Помимо этого в работе (Гегузин и др., 1985а) экспериментально установлена миграция пленки расплава в направлении напряжения, создаваемого вольфрамовым шаром в кристалле KCl в силовом поле с ускорением  $2.5 \times 10^4 g$ , где  $g$  – ускорение свободного падения (Рис. 2.2.2). На основании полученных кинетических

констант скоростей и коэффициента диффузии компонентов в системе КС1-вода авторы заключили, что процесс интеркристаллической миграции пленок расплава контролируется диффузией (Гегузин и др., 1985а).

### ***2.3. Модели инфильтрация насыщенного раствора-расплава в “сухую” породу***

На больших глубинах подъем расплава, обусловленный разностью плотностей расплава и вмещающей породы, может осуществляться посредством просачивания расплава по межзерновым границам (Stevenson, 1986). Для того чтобы расплав перемещался необходимо, чтобы на его фронте образовывались межзерновые каналы. Тенденция к просачиванию расплава в породу обусловлена силами поверхностного натяжения, которые характеризуются углом смачивания пород ( $\theta$ ). Угол смачивания определяется соотношением свободных энергий несмооченных (сухих) границ зерен ( $\gamma_{SS}$ ) и границы зерно-расплав ( $\gamma_{SL}$ ) (Watson, 1982):

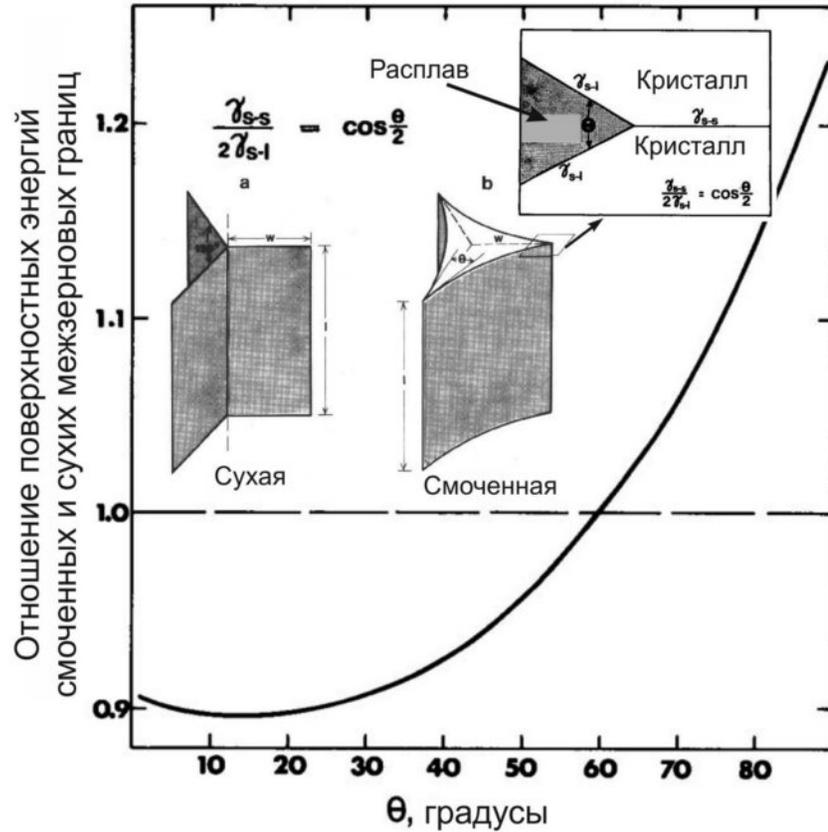
$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{SS}}{\gamma_{SL}}. \quad (2.3.1)$$

Поскольку угол смачивания силиката (оливина) расплавами (базальтовым, водно-силикатным и карбонатитовым) составляет менее  $60^\circ$  (Bulau et al., 1979; Toramaru and Fujii, 1986; Hunter and McKenzie, 1989; Watson et al., 1990; Minarik and Watson, 1995; Yoshino et al., 2007, 2009; Yoshino et al., 2010), смоченная порода имеет меньшую поверхностную энергию, чем “сухая” порода (Рис. 2.3.1). Поэтому, глубинные расплавы должны стремиться пропитать вмещающую породу (Watson, 1982).

Изменение объемной фракции расплава в направлении просачивания схематически показано на рисунке 2.3.2. Поток расплава,  $J_{fluid}$ , выражается через произведение объемной фракции расплава и скорости движения расплава,  $V_{fluid}$ . При условии равновесия между расплавом и вмещающей породой в закрытой системе, поток расплава сбалансирован эквивалентным по объему

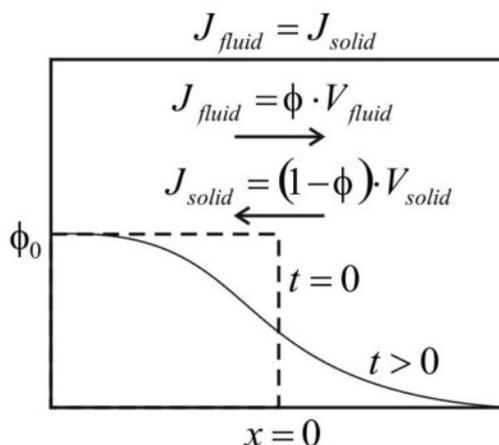
обратным потоком твердой матрицы,  $J_{solid}$ . Поток вмещающей породы выражается через произведение ее объемной фракции,  $1-\phi$ , и скорости течения,  $V_{solid}$  (Riley and Kohlstedt, 1991):

$$\phi \cdot V_{fluid} = -(1-\phi) \cdot V_{solid} + V_{inertial-reference-frame} \cdot \quad (2.3.1)$$



**Рис. 2.3.1.** Отношение общей поверхностной энергии смоченных и сухих межзерновых границ в зависимости от угла смачивания ( $\theta$ ) (Watson, 1982).

Очевидно, что поток расплава во вмещающую породу лимитируется скоростью встречного потока вещества породы. Встречный поток породы может реализовываться путем ее пластического течения, лимитируемого твердофазной диффузией кремния (Riley et al., 1990; Riley and Kohlstedt, 1991), либо путем перекристаллизации породы через расплав (диффузии компонентов



**Рис. 2.3.2.** Схематическая диаграмма, иллюстрирующая распределение фракции расплава ( $\phi_0$ ) в направлении просачивания (Riley and Kohlstedt, 1991).  $x = 0$  положение границы раздела расплав-порода. Пунктиром обозначено распределение фракции расплава в момент времени  $t = 0$ . Сплошной линией обозначено распределение фракции расплава по истечении времени  $t > 0$ .

породы через расплав) (Watson, 1982; Jurewicz and Watson, 1984; Hammouda and Laporte, 2000). В своих экспериментах Релей и Колстед исследовали миграцию расплава из объема дунита, содержащего 12% калиевого алюмосиликатного расплава, в таблетку поликристаллического оливина при 0.3 ГПа и 1050-1255 °С (Riley and Kohlstedt, 1991) (Рис. 2.3.3). На основании полученных данных



**Рис. 2.3.3.** Схема эксперимента (Riley and Kohlstedt, 1991) по исследованию просачивания расплава, в котором источник расплава (силикатное стекло + оливин) находится в контакте с синтезированной таблеткой поликристаллического оливина, не содержащей расплав.

Релей и Колстед заключили, что просачивание расплава лимитируется пластическим течением дунита. Однако, для того, чтобы полученные данные удовлетворяли данной модели, вязкость дунита должна составлять  $10^8$  Па с, что на 4-5 порядков выше, чем реальная вязкость дунита при параметрах данных экспериментов и заявленной зернистости породы (Karato et al., 1986). Поэтому экспериментальные данные (Riley and Kohlstedt, 1991) свидетельствуют о том, что ползучесть, контролируемая твердофазной диффузией (Coble, 1963), слишком медленная, чтобы объяснить быстрое просачивание расплава, наблюдаемое в эксперименте. Более того данная модель не работает (не имеет математического смысла) в случае нулевой пористости исходной породы. Поэтому авторами делалось допущение, что исходная фракция расплава в дуните составляет 0.01.

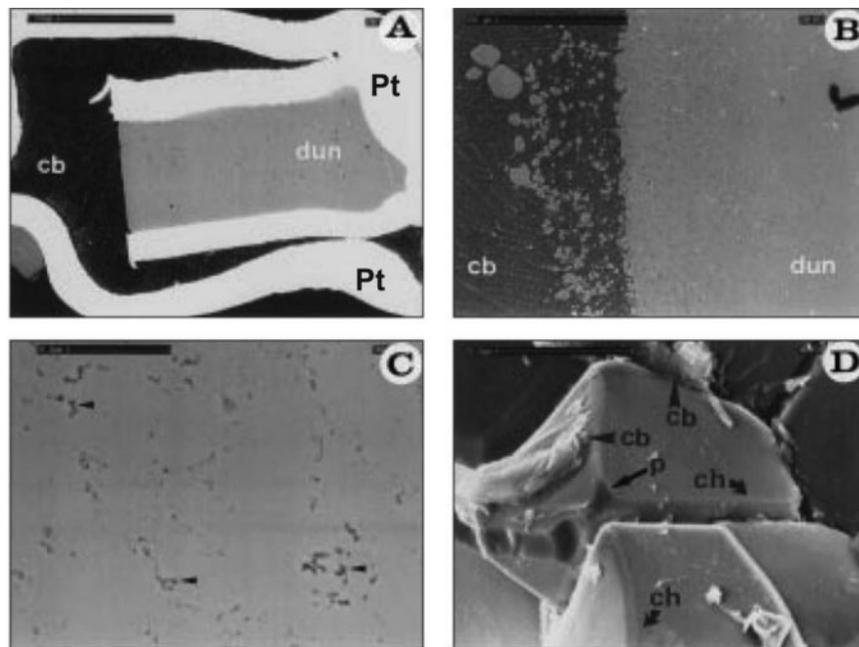
Для того чтобы объяснить процесс инфильтрации расплава в монолитную породу Уотсон (Watson, 1982) предложил механизм, включающий растворение оливина на границах зерен, диффузионный транспорт  $(Mg,Fe)SiO_4$  через межзерновой расплав и его последующую кристаллизацию в камере с расплавом. Несмотря на то, что ему не удалось экспериментально установить предполагаемое осаждение оливина в ходе инфильтрации расплава  $Fe_{0.23}Ab_{38}An_{39}$  в дунит при 1 ГПа и 1290 °С (Watson, 1982), аппроксимация полученных им экспериментальных данных однозначно указывает на состоятельность предложенной модели. Позднее Хамуда и Лапорте (Hammouda and Laporte, 2000) провели серию экспериментов по инфильтрации равновесного карбонатитового расплава ( $Na_2CO_3 + 16 \text{ wt.}\% Mg_2SiO_4$ ) в дунит при 1 ГПа и 1300 °С. Полученные результаты однозначно доказали рекристаллизации оливина через расплав в ходе процесса инфильтрации (Рис. 2.3.4 и 2.3.5).

В общем виде инфильтрация расплава в сухую породу описывается уравнением (Crank, 1975; Stevenson, 1986):

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{\phi}(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right], \quad (2.3.2)$$

$$\phi(x, t) = \frac{1}{2} \phi_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{\phi} \cdot t}}, \quad (2.3.3)$$

где  $\phi$  – фракция расплава,  $x$  – расстояние от контакта,  $t$  – время,  $D_{\phi}$  – коэффициент диффузии фракции расплава (Hammouda and Laporte, 2000). Исходные условия определены как:  $\phi = \phi_0$ ,  $x < 0$ ,  $\phi = 0$ ,  $x > 0$ ,  $t = 0$ . Коэффициент диффузии фракции расплава описывается уравнением (Stevenson, 1986) (Рис. 2.8):

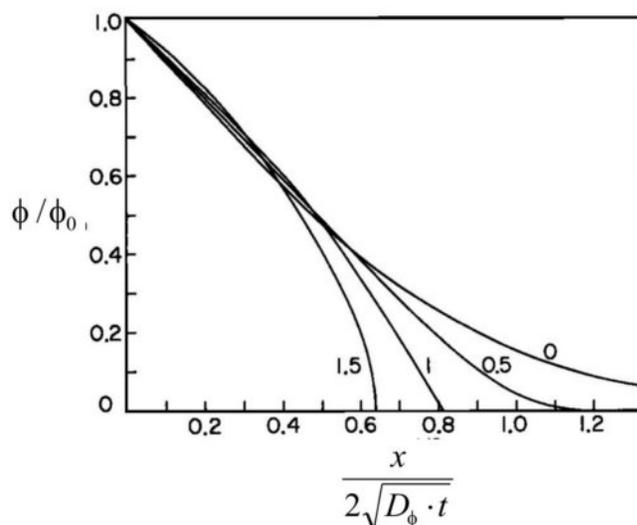
$$D_{\phi} = D_{\phi_0} (\phi/\phi_0)^{\beta}. \quad (2.3.4)$$


**Рис. 2.3.4.** Фотографии образцов, полученных в экспериментах по просачиванию насыщенного раствора  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в карбонатном расплаве ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 16 \text{ мас}\% \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) в дунит при 1 ГПа и 1300 °С (Hammouda and Laporte, 2000). (А) Общий вид (после 10 мин). Карбонатитовый расплав (**cb**) (черное) на контакте с дунитом (**dun**) (серое) в платине (белое). Шкала 1 мм. (В) Контакт карбонатного расплава и дунита (через 150 мин). Слева видны кристаллы оливина в расплаве. Справа пропитанный расплавом дунит. Шкала 500 мкм. (С) Расплав в интерстициях дунита показан стрелками (после 30 мин, на расстоянии 200 мкм от границы раздела). Шкала 20 мкм. (D) Морфология поверхностей зерен оливина, смоченных расплавом (после 5700 мин) показывает каналы расплава (**ch**) вдоль ребер, карманы расплава (**p**) у реберных форм, и продукты закалки расплава. Шкала 20 мкм.

Диффузионный  
транспорт  
Кристаллизация Растворение



**Рис. 2.3.5.** Схематическая иллюстрация инфильтрации карбонатитового расплава в дунит (Hammouda and Laporte, 2000). Исходный карбонат ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) был смешан с 16 мас%  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , что соответствует растворимости  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в данном расплаве при  $P$ - $T$  параметрах экспериментов (1 ГПа и 1300 °С). Процесс включает (1) растворение оливина на фронте просачивающегося расплава, за счет которого образуются межзерновые каналы, заполненные расплавом; (2) диффузионный транспорт растворенного силиката через каналы расплава в направлении границы раздела порода-расплав; (3) осаждение кристаллов оливина у границы раздела расплав-дунит.



**Рис. 2.3.6.** Распределения фракции расплава.  $\phi$  – фракция расплава,  $x$  – расстояние от контакта,  $t$  – время,  $D_\phi$  – коэффициент диффузии фракции расплава. Цифры на кривых показывают значения  $\beta$  (Stevenson, 1986).

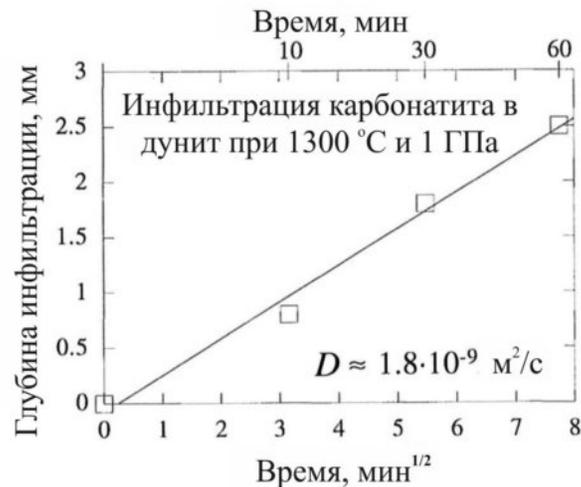
Экспериментальные данные, полученные (Hammouda and Laporte, 2000), показывают, что глубина просачивания расплава прямо пропорциональна квадратному корню длительности опыта, т.е.  $\xi \equiv \frac{x}{2\sqrt{D_\phi \cdot t}} \approx 0.5$  (Рис. 2.3.7).

Соответственно, глубина и скорость инфильтрации расплава могут быть выражены как:

$$x = \sqrt{D_\phi \cdot t} \quad \text{и} \quad (2.3.5)$$

$$v_{Inf} = dx / dt = \sqrt{D_\phi / t} . \quad (2.3.6)$$

Согласно экспериментальным данным (Hammouda and Laporte, 2000) коэффициент диффузии фракции натрокарбонатитового расплава составляет  $D_\phi \approx 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  при 1 ГПа и 1300 °С, что совпадает в пределах порядка с коэффициентами самодиффузии компонентов в карбонатных расплавах (Genge et al., 1995) и указывает на то, что диффузия компонентов через расплав лимитирует скорость его просачивания в породу.



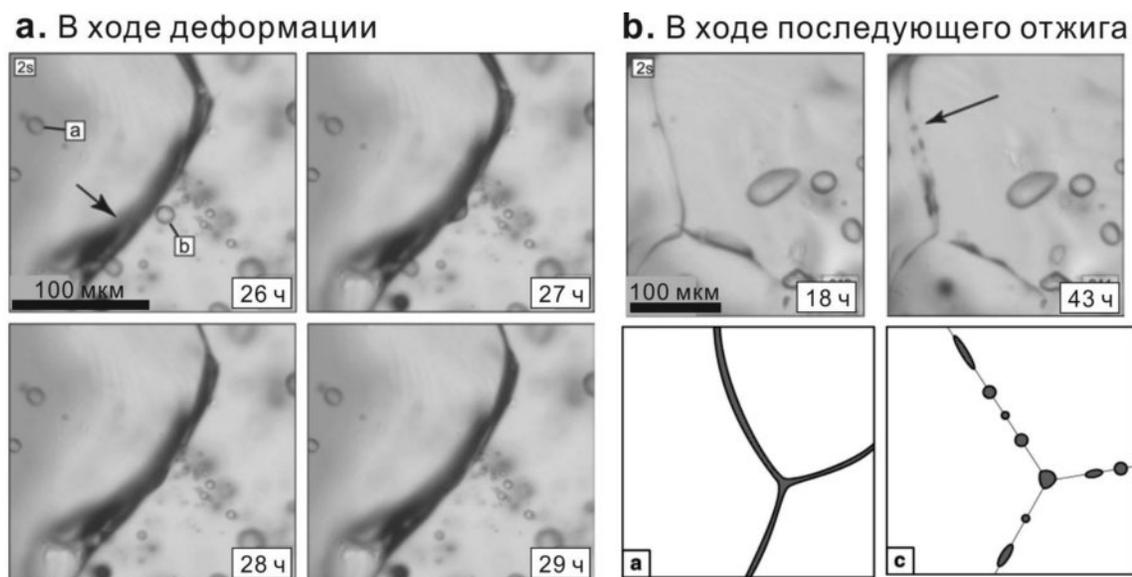
**Рис. 2.3.7.** Зависимость глубины инфильтрации насыщенного силикатом Na-карбонатитового расплава в дунит при 1300 °С и 1 ГПа от корня квадратного длительности эксперимента. Линейная зависимость указывает на диффузионный тип кинетической зависимости с коэффициентом  $D_\phi = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  (Hammouda and Laporte, 2000).

Таким образом, инфильтрация глубинных расплавов и их подъем посредством просачивания по межзерновым границам контролируется скоростью диффузии силикатных компонентов в межзерновом расплаве.

#### ***2.4. Влияние механических напряжений на распределение расплава в породе***

Многопуансонная техника экспериментальных исследований по деформации пород при мантийных  $P$ - $T$  параметрах только начинает развиваться. Данные эксперименты очень сложны в техническом исполнении и пока проводятся в системах, не содержащих расплава (Li et al., 2006; Nishiyama et al., 2008; Kawazoe et al., 2010; Ohuchi et al., 2010; Wang et al., 2010; Long et al., 2011). Поэтому на сегодняшний день эксперименты по деформации мантийного перидотита в присутствии межзернового расплава, ограничены низкими давлениями ( $< 2$  ГПа). Интерпретация данных, полученных в силикатных системах при высоких  $PT$  параметрах, базируется на закономерностях, установленных в модельных водно-солевых системах. Согласно этим данным в деформируемой породе внутрикристаллические включения раствора имеют тенденцию перераспределяться в межзерновое пространство (Urai, 1983, 1985; Urai et al., 1986; Drury and Urai, 1990) (Рис. 2.4.1). 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). Также установлено, что после снятия нагрузки и последующей выдержки в гидростатических условиях, раствор опять собирается во включения под действием поверхностной энергии (Schenk and Urai, 2005) (Рис. 2.4.1). Поскольку величина поверхностной энергии много меньше деформационных энергий (Karcz et al., 2008), обратный процесс перераспределения расплава во включения протекает намного медленнее (Schenk and Urai, 2005).

Большинство экспериментов по деформации системы перидотит-расплав проведены при давлении 0.3 ГПа, температуре 1200-1400 °С, скорости

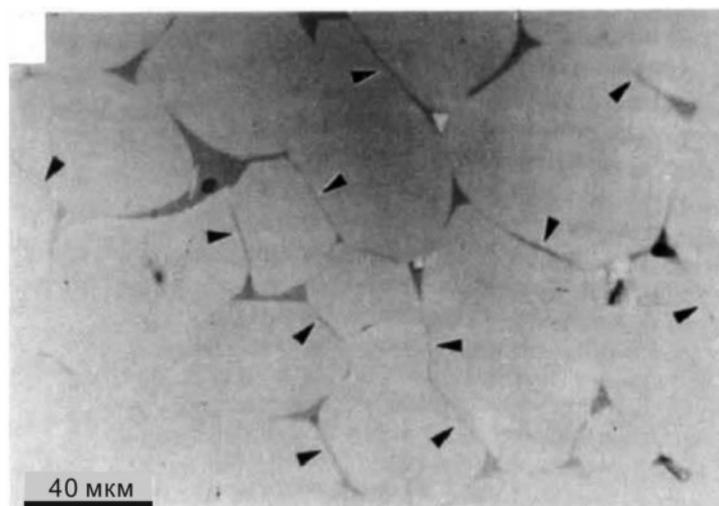


**Рис. 2.4.1.** (а) Последовательная миграция пленки раствора (в системе соль-вода), захватывающей на своем пути внутрикристаллические включения раствора (Schenk et al., 2005). (б) Расшнуровывание (собираение в капли) межзерновой пленки раствора в ходе последующей выдержки образца в гидростатических условиях.

деформации  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  с<sup>-1</sup> и механических напряжениях 5-400 МПа (Cooper and Kohlstedt, 1984, 1986; Cooper et al., 1989; Beeman and Kohlstedt, 1993; Hirth and Kohlstedt, 1995a; b; Drury and Fitz Gerald, 1996; de Kloe et al., 2000; Hiraga et al., 2002; Mei et al., 2002; Holtzman et al., 2003; Hier-Majumder and Kohlstedt, 2006; Holtzman and Kohlstedt, 2007). Результаты свидетельствуют о том, что деформация приводит к увеличению смачиваемости породы расплавом и уменьшению угла смачивания. Эксперименты по исследованию деформации сдвига в дуните и пироксените в присутствии водного флюида при касательном напряжении 100-200 МПа и скорости деформации  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  с<sup>-1</sup> также показали увеличение смачиваемости деформируемой породы (Hier-Majumder and Kohlstedt, 2006). Кроме того была установлена тенденция к сегрегации расплава в слои, ориентированные под углом  $\sim 16^\circ$  к направлению напряжения сдвига.

Одними из самых интересных экспериментов, наиболее близко моделирующих мантийные условия на глубине 50 км, являются деформационные опыты Jin и др. (Jin et al., 1994). Эксперименты по

деформации полифазного пиролита и гарцбургита были проведены при ( $\phi = 0.04-0.07$ ) при давлении 1.5 ГПа, температуре 1200°C и напряжении 10-40 МПа. Деформированные образцы отчетливо демонстрируют, что расплав смачивает большую часть межзерновых поверхностей (Рис. 2.4.2). Последующей отжиг образца при аналогичных давлении и температуре в гидростатических условиях приводит к сегрегации межзернового расплава в виде каплевидных и цилиндрических включений. Авторы подчеркивают, что обратный процесс протекает в  $\sim 10$  раз медленнее. Сходное поведение было установлено в экспериментах по сдвиговой деформации и последующему отжигу в системе 76 об% оливина + 20 об% хромита + 4 об% базальта СОХ при касательном напряжении 20-55 МПа, температуре 1250 °С и давлении 0.3 ГПа (Parsons et al., 2008).



**Рис. 2.4.2.** Микроструктура образца частично расплавленного пиролита, деформированного при давлении 1.5 ГПа, 1223 °С (Jin et al., 1994). Уменьшение линейного размера вдоль направления деформации составило 41% при скорости деформации  $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . 80% межзерновых границ содержат межзерновой расплав.

Эксперименты (Jin et al., 1994) наглядно демонстрируют, что при мантийных параметрах частично расплавленный деформированный перидотит формирует микроструктуры аналогичные установленным в модельных водно-солевых системах (Urai, 1983, 1985, 1987; Urai et al., 1987; Schenk and Urai,

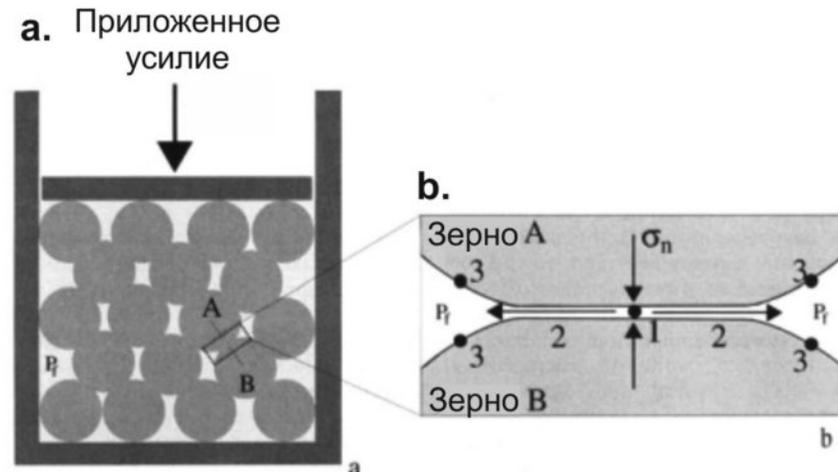
2005) (Рис. 2.4.1). Это свидетельствует о том, что перераспределение включений на начальном этапе деформации мантийного перидотита происходит путем механизма растворения-переотложения силиката в расплаве.

### ***2.5. Модели деформации породы в присутствии межзернового раствора***

Присутствие пленок межзернового раствора-расплава может существенным образом повышать ползучесть кристаллических агрегатов (Weyl, 1959; Rutter, 1976; Raj and Chyung, 1981; Urai, 1983; de Meer and Spiers, 1997; Kruzhanov and Stockhert, 1998; Скворцова, 2004; Karcz et al., 2008). Данный эффект был установлен для ряда пород, содержащих равновесный водный раствор: каменная соль (Urai et al., 1986), гипс (de Meer and Spiers, 1997), бишофит (Schenk and Urai, 2005), щелочные карбонаты (Rutter, 1976), кальцит (Liteanu and Spiers, 2009; Zhang et al., 2011), кварцит (Tada et al., 1987; Cox and Paterson, 1991; Gratz, 1991). Возможно, что диффузионный транспорт силикатных компонентов через межзерновой расплав оказывает значительное влияние на реологические свойства локальных доменов мантии, таких как области низких скоростей прохождения сейсмических волн и высокой электропроводности (Anderson and Sammis, 1970; Lambert and Wyllie, 1970).

В ходе деформации поликристаллического агрегата (породы) механические напряжения концентрируются на границах зерен. Поэтому материал на границах зерен характеризуется максимальными напряжениями и, как следствие, большим химическим потенциалом и большей растворимостью в межзерновом растворе-расплаве по сравнению с не деформированными участками. Процесс растворения-переотложения включает растворение породы в напряженных участках на границах зерен, диффузию растворенного материала через межзерновой 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 (Рис. 2.5.1) (Karcz et al., 2008).



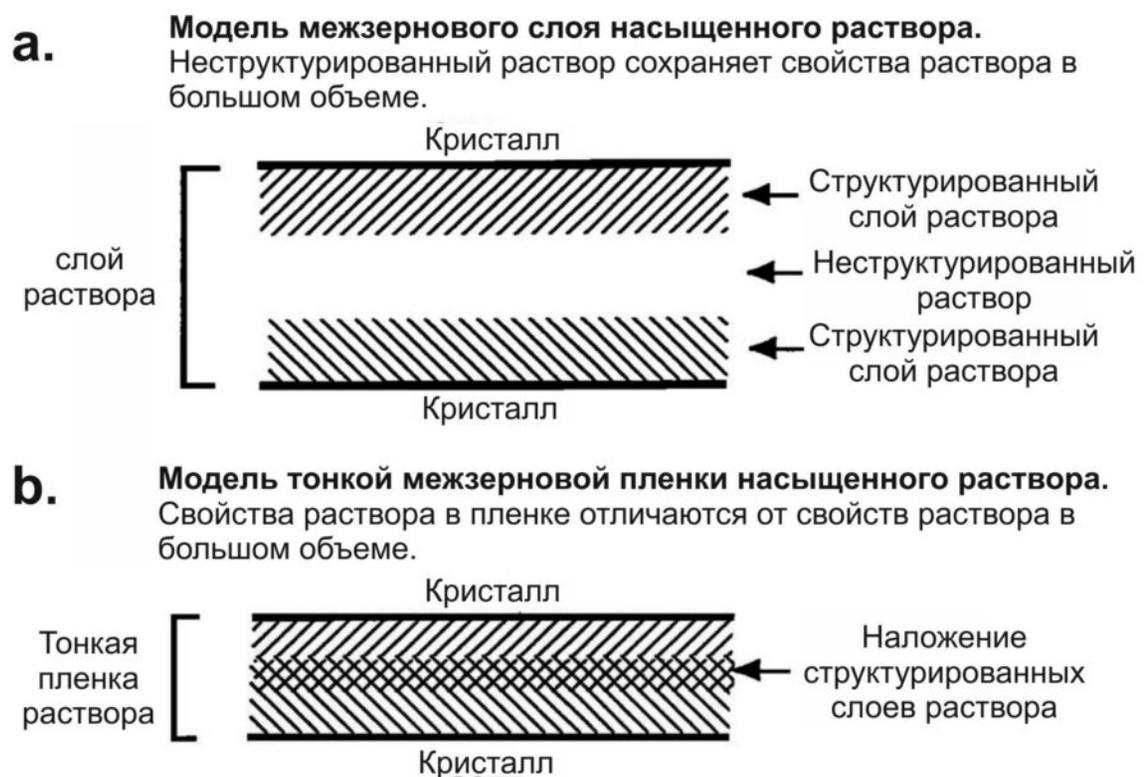
**Рис. 2.5.1.** Схематическая иллюстрация механизма деформации породы с участием насыщенного межзернового раствора (de Meer et al., 2002). Предполагается, что процесс лимитируется скоростью диффузии компонентов породы через тонкие пленки раствора. (а) Одноосная сжатие зернистого агрегата в присутствии насыщенного раствора. (б) Увеличение площади контакта зерен, разделенных пленкой раствора, включает три стадии: 1 – растворение напряженной границы зерен; 2 – диффузия через пленку раствора; 3 – переотложение твердого на стенках пор.  $\sigma_n$  эффективное нормальное напряжение на контакте зерен.

Предложено два принципиальных механизма деформации путем растворения-переотложения с участием межзернового раствора: механизм “тонких пленок” (Weyl, 1959) и механизм “выклинивания” (Karcz et al., 2008). Согласно первому механизму процесс деформации контролируется диффузией компонентов вдоль тонких пленок раствора (Weyl, 1959; Rutter, 1983; Kruzhanov and Stockhert, 1998). Предполагается, что данные пленки (толщиной в несколько нанометров (Clarke, 1987; Kleebe et al., 1993) представляют собой накладывающиеся друг на друга слои хорошо структурированного раствора, абсорбированного на сопряженных поверхностях зерен (Рис. 2.5.1). Данные пленки сдерживают приложенное напряжение,  $\sigma_n$ , за счет так называемого

расклеивающего давления,  $f$ , равного величине приложенного напряжения (Derjaguin et al., 1987; Heidug, 1995) (Рис. 2.5.2). Величина расклеивающего давления связана с толщиной пленки межзернового расплава,  $\lambda$ , (Derjaguin et al., 1987):

$$\sigma = \sigma_S \cdot e^{-\lambda/\lambda_S} \quad , \quad (2.5.1)$$

где  $\sigma_S$  и  $\lambda_S$  константы. Свойства раствора в тонких пленках, заключенных между поверхностями зерен, отличаются от объемного раствора (Hess, 1994). Прежде всего это отражается на понижении (на несколько порядков) коэффициентов диффузии компонентов.



**Рис. 2.5.2.** (А) Модель толстого межзернового слоя насыщенного (равновесного) раствора. Слой раствора включает области у границ зерен, в которых раствор структурирован поверхностными силами кристаллического вещества, и центральный слой, в котором свойства раствора идентичны его обычным объемным свойствам. (В) Модель тонкой пленки равновесного межзернового раствора с наложением структурированных слоев. В данном случае свойства межзернового раствора в тонких пленках отличаются от свойств объемного раствора (Hess, 1994).

Скорость деформации породы по модели тонких пленок описывается уравнением (Rutter, 1976):

$$\varepsilon = A(\phi) \cdot D_{Liq}^{gb} \lambda \cdot C'_E \cdot \frac{\sigma_n V_m^2}{RT} \cdot \frac{1}{d^3}, \quad (2.5.2)$$

где  $\varepsilon$  – скорость деформации [1/с],  $A(\phi)$  – геометрический фактор, зависящий от пористости,  $D^{gb}$  – коэффициент диффузии компонентов растворенной породы в тонкой пленке [м<sup>2</sup>/с],  $\lambda$  – средняя толщина тонкой пленки,  $C'_E$  – растворимость компонентов породы в растворе [мол/м<sup>3</sup>],  $V_m$  – молярный объем кристаллической фазы [м<sup>3</sup>/мол],  $R$  – газовая постоянная [8.314 кг×м<sup>2</sup>×с<sup>-2</sup>×мол<sup>-1</sup>×К<sup>-1</sup>],  $T$  – температура [К] и  $d$  – средний размер зерен (Raj, 1982; Kruzhanov and Stockhert, 1998; de Meer et al., 2005). Недостатком модели тонких пленок является тот факт, что толщина пленок и коэффициенты диффузии являются неопределенными величинами даже для модельных солевых систем при комнатных условиях (Kruzhanov and Stockhert, 1998; Dysthe et al., 2006; Karcz et al., 2008).

Существенное расширение длительности *in situ* экспериментов (Karcz et al., 2006, 2008) показало, что механизм тонких пленок является доминирующим только на начальном этапе деформации. Малые коэффициенты диффузии и, как следствие, медленный транспорт компонентов через тонкие пленки приводит к увеличению напряжения на границах зерен. Это сопровождается дополнительным замедлением диффузии компонентов в тонких пленках и инициацией растворения межзерновых границ с торцов зерен в объемном растворе (механизм выклинивания) (Рис. 2.5.3). Этот процесс сопровождается непрерывным уменьшением площади контакта сопряженных зерен и, как следствие, увеличением эффективного напряжения в области их соприкосновения. В какой-то момент напряжение превышает предел текучести материала (Рис. 2.5.3) и инициирует пластическое течение в пределах тонкого перешейка на контакте зерен. В результате, в длительных экспериментах реализуется механизм выклинивания (Karcz et al., 2008), включающий два

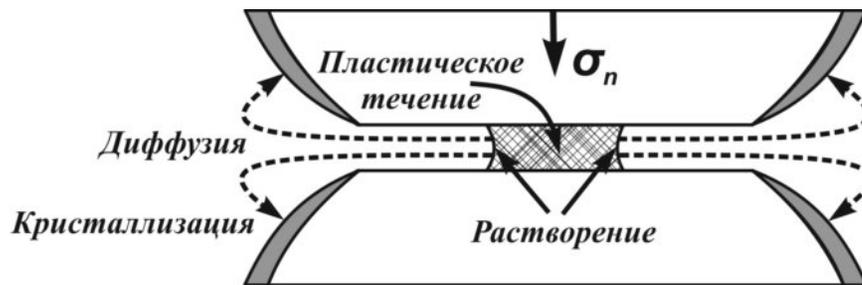
одновременно протекающих и конкурирующих процесса: растворение-переотложение, сокращающее площади контакта зерен, и пластическое течение, расширяющее площадь контакта зерен (Рис. 2.5.3). Непрерывное действие этих процессов приводит к установлению стационарных условий деформации (Karcz et al., 2008).

В общем виде движущая сила процесса может быть выражена через энергии упругих ( $E$ ) и пластических ( $G$ ) деформаций (Tada and Siever, 1986; Karcz et al., 2008):

$$\Delta\mu \approx E_{elastic} + E_{plastic} = \left( \frac{\sigma_n^2}{2E} + \frac{\sigma_n^2}{G} \right) \cdot V_m, \quad (2.5.3)$$

где  $k$  – кривизна контакта и  $\gamma_{SL}$  – поверхностная энергия границы зерен. Подставляя уравнение (2.5.3) в уравнение (2.2.2) получаем концентрационный градиент, движущий процесс выклинивания:

$$\Delta C' = C'_e \exp\left( \frac{\sigma_n^2 V_m}{RT} \left( \frac{1}{2E} + \frac{1}{G} \right) - 1 \right) \approx C'_e \frac{\sigma_n^2 V_m}{RT} \left[ \frac{1}{2E} + \frac{1}{G} \right], \quad (2.5.4)$$



**Рис. 2.5.3.** Схематическая иллюстрация механизма выклинивания. В данном механизме деформация породы осуществляется путем взаимодействия двух процессов. (1) Растворение деформируемых границ зерен, уменьшающее площадь контакта. (2) Пластическое течение границы зерен, увеличивающее площадь контакта.

Скорость деформации по механизму выклинивания может быть представлена в следующей форме:

$$\varepsilon = C'_E V_m^2 \frac{D}{d \cdot l} \frac{\sigma_n^2}{RT} \left( \frac{1}{2E} + \frac{1}{G} \right), \quad (2.5.5)$$

где  $\varepsilon$  – скорость деформации [1/с],  $C'_E$  – равновесная концентрация (растворимость) породы в растворе [мол/м<sup>3</sup>],  $V_m$  – молярный объем кристаллической фазы [м<sup>3</sup>/мол],  $D$  – коэффициент диффузии компонентов породы в расплаве [м<sup>2</sup>/с],  $d$  – средний размер зерен,  $l$  – длина диффузионного пробега,  $R$  – газовая константа [8.314 кг×м<sup>2</sup>×с<sup>-2</sup>×мол<sup>-1</sup>×К<sup>-1</sup>] и  $T$  – температура [К].

Таким образом, в стационарных условиях деформация кристаллической породы, содержащей межзерновой раствор, может осуществляться путем механизма выклинивания (Karcz et al., 2006, 2008) и контролируется диффузией растворенных компонентов породы в растворе.

## ***2.6. Заключение к главе 2***

Известно, что средние концентрации углерода в примитивной мантии чрезвычайно низки и оцениваются на уровне 100-230 г/т. Следовательно, образование карбонатитовых расплавов в мантии происходило путем их сегрегации из объемов мантии в сотни раз превышающих объемы результирующих магм. Однако вопрос о механизме и движущих силах сегрегации данных расплавов остается открытым. Решение проблемы возможно с привлечением механизма, согласно которому расплав является насыщенным раствором силикатной породы в карбонатном расплаве. В этом случае направленное перемещение дисперсных включений раствора-расплава контролируется диффузией силиката через расплав. Среди движущих сил процесса могут рассматриваться температурные неоднородности и механические напряжения в конвективной мантии. Последние должны обеспечивать сегрегацию расплавов в зонах максимальных температур и деформаций в мантии, например в восходящих плюмах. Локальная сегрегация межзернового раствора-расплава должна менять механизм деформации мантийных пород от ползучести, лимитируемой твердофазной диффузией, к

ползучести, лимитируемой скоростью диффузии силикатных компонентов в межзерновом растворе-расплаве.

Для тестирования предложенного механизма необходимы данные по скоростям диффузии силикатных компонентов в карбонатитовом и водосодержащем карбонатитовом расплавах при мантийных  $P$ - $T$  параметрах.

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

С методической точки зрения эксперименты в данном исследовании можно подразделить на две группы: (1) опыты при 6 ГПа и (2) опыты выше 15 ГПа. Методика проведения экспериментов в большом сжимаемом объеме (1.2 и 0.4 см<sup>3</sup>) при давлениях 17 и 24 ГПа с использованием модифицированного прессового аппарата Каваи является собственной разработкой автора. В связи с этим данная глава в первую очередь посвящена методическим особенностям опытов выше 15 ГПа. Методика проведения экспериментов при 6 ГПа с использованием многопуансонных аппаратов является общепринятой. Поэтому в данной главе приведены только специфические особенности этих опытов с применением многокапсульной конфигурации ячеек (с одновременной загрузкой от 16 до 42 образцов размером 1 мм), разработанной автором.

### ***3.1. Эксперименты на аппаратах Каваи***

В отличие от наковален Бриджмана, недостатком которых является двумерная геометрия образца (очень тонкий диск), использование многопуансонного оборудования позволяет работать с объемными образцами (Hall, 1958). Конфигурация Каваи, в которой октаэдрическая ячейка сжимается восьмью кубическими пуансонами, является оптимальной для экспериментов при давлениях выше 10-15 ГПа. Это объясняется тем, что каждый кубический пуансон имеет 8 рабочих площадок (т.е., семь запасных площадок), что существенно увеличивает срок службы пуансонов (Kawai, 1966; Kawai et al., 1973). Данная система получила широкое распространение для лабораторных исследований и позволяет генерировать давления до 33 ГПа и температуры до 2850 °C (Zhang et al., 1993; Litasov et al., 2010). Использование пуансонов из алмазного спека (SD) позволило расширить диапазон по давлению до 1 Мбар (Ito et al., 2010). Применение нагревателя из алмаза допированного бором

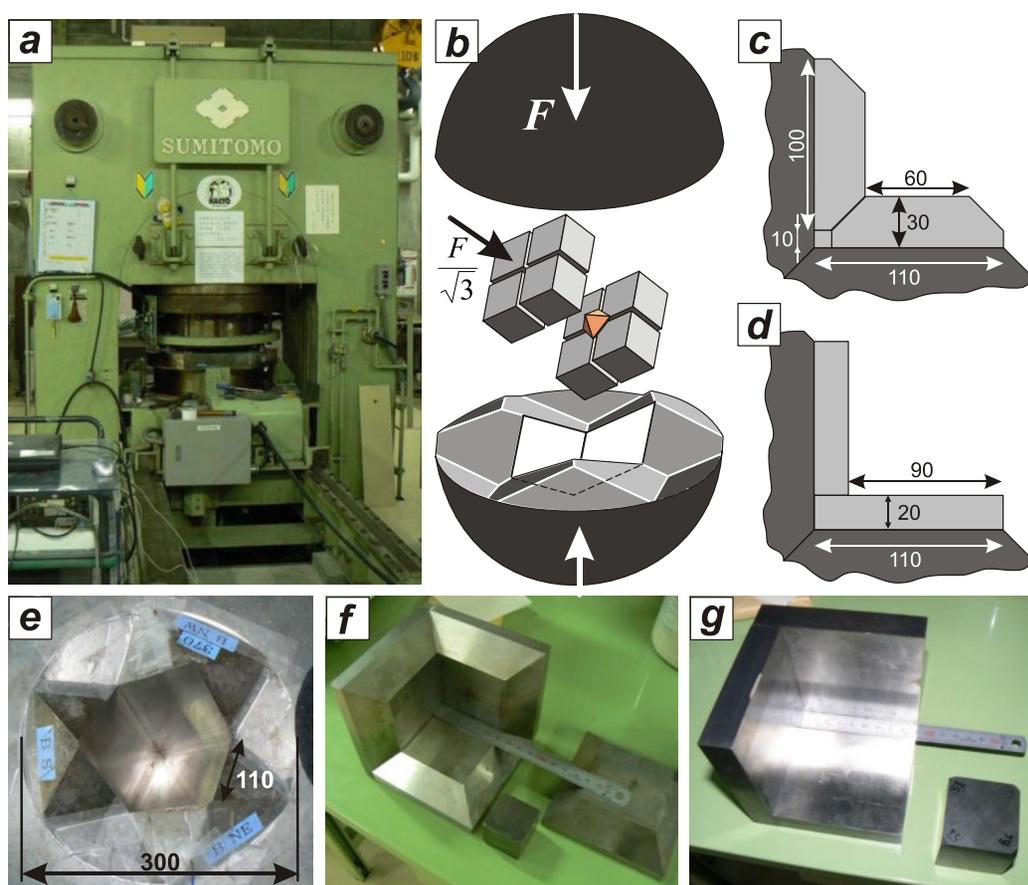
позволило расширить диапазон по температуре выше 3000°C (Shatskiy et al., 2009b).

### **Номенклатура**

$a_0$  – длина ребра ячейки до сжатия  
 $a$  – длина ребра ячейки после опыта,  
 $a = \sqrt{1.5h}$   
 $b$  – длина ребра рабочей площадки  
 $D$  – диаметр разрезной сферы  
 $D_{heater}$  – диаметр нагревателя  
 $d$  – диаметр окружности, вписанной в рабочую площадку,  $d = b/\sqrt{3}$   
 $E$  – эффективность генерации давления,  
 $E = P/P_C$   
 $F$  – нагрузка пресса  
 $F_{cell}$  – сила, затраченная на сжатие ячейки,  
 $F_{cell} = \sqrt{3}P \times b^2$   
 $h$  – высота ячейки после опыта  
 НР – высокое давление  
 НТ – высокая температура  
 $k$  – геометрический коэффициент пресса  
 $L$  – расстояние между деформированными ребрами ячейки (заусенцами)  
 $P$  – давление в ячейке (в образце)  
 $P_C$  – теоретическое (расчетное) давление в ячейке,  $P_C = kF/S_T$   
 $P_G$  – среднее давление в прокладке [ГПа],  
 $P_G = (F - F_{cell}) / (\sqrt{3}S_G)$   
 РМ – среда передающая давление = ячейка  
 $P_{oil}$  – давление масла в гидросистеме  
 $R$  – радиус деформированных прокладок,  
 $R = \sqrt{S_G / (3\pi)}$   
 $S$  – прочность пуансона  
 $S_T$  – площадь четырех рабочих площадок,  
 $S_T = \sqrt{3}b^2$   
 $3S_G$  – площадь прокладок,  
 $S_G = 3.14 \times (w + (\sqrt{2}t + b) / 2)^2 - (\sqrt{2}t + b)^2$

$S_E$  – площадь участка прокладок деформируемых в упругом режиме,  
 $S_E \approx F_G/P$   
 $t_0$  – исходная толщина прокладок  
 $t_0 = \sqrt{2}(a_0 - b)/3$   
 $t$  – максимальная толщина прокладок после эксперимента, измеренная около рабочей площадки или рассчитанная из соотношения  $t = \sqrt{2}(\sqrt{1.5h} - b) / 3$   
 $t_p$  – толщина прокладок под нагрузкой  
 USSA – uniaxial split-sphere apparatus = прессовый аппарат разрезная сфера  
 $V_0$  – исходный объем ячейки  
 $V$  – объем ячейки после опыта,  
 $V = \sqrt{2}b^3/3 + 3b^2t + 3\sqrt{2}bt^2 + t^3$   
 $dV/dZ_{\perp}$  – изменение объема ячейки с ходом поршня USSA,  
 $\Delta V$  – изменение объема ячейки (включая экструзию) с давлением  
 $V_{Apex}$  – объем вершин пуансона вдавленных в ячейку  
 $V_{Ext}$  – “реальный” объем экструзии (Рис. 3.3.3),  $V_{Ext} = V_{Apex} - \Delta\rho \times V_0$   
 $V_{heater}$  – объем нагревателя,  $V_{heater} = [\text{высота}] \times [\text{внешний радиус}]^2$   
 $w$  – ширина прокладок после опыта  
 $w_0$  – исходная ширина прокладок  
 $w_0 = (2a_0 + b)/3 = \sqrt{2} \times t_0 + b$   
 $x$  – ход пуансонов к центру  
 $Z_{max} = 2x_{max}$  – максимальный ход, определенный из исходной и минимальной толщины прокладок (под нагрузкой)  
 $Z_{\perp}$  – ход USSA пресса,  $Z_{\perp} = 2x$   
 $\rho_0$  – исходная пористость керамики  
 $\Delta\rho$  – изменение пористости с давлением

Среди аппаратов для сжатия кубического многопуансонного блока одноосный прессовый аппарат типа разрезной сферы (USSA) является наиболее удобным в эксплуатации (Рис. 3.1.1а, б) (Kawai et al., 1973; Ito, 2007). Конструкция USSA включает две нажимные плиты с выемками для кубического Кавайи блока (Рис. 3.1.1б,е). Большинство аппаратов оснащены стальными площадками не более 60×60 мм (Рис. 3.1.1с,е), которые ограничивают максимальную нагрузку до 10-12 МН. Несмотря на то, что при данной



**Рис. 3.1.1.** Одноосный гидравлический пресс USSA-5000 (а) оснащенный нажимными плитами с вклеенным многопуансонным блоком типа разрезной сферы (б, е) со съемными стальными площадками (с, д, ф, г).

нагрузке можно достигать давления до 25 ГПа, используя площадку 3.5 мм, малый объем образца вносит существенные ограничения на спектр решаемых

задач и точность измерений, прежде всего температуры (Taylor and Green, 1988; Besson et al., 1992; Watson and Wark, 1997; Osako et al., 2004; Wark and Watson, 2004; Xu et al., 2004; Shatskiy et al., 2010b; Sokol et al., 2010).

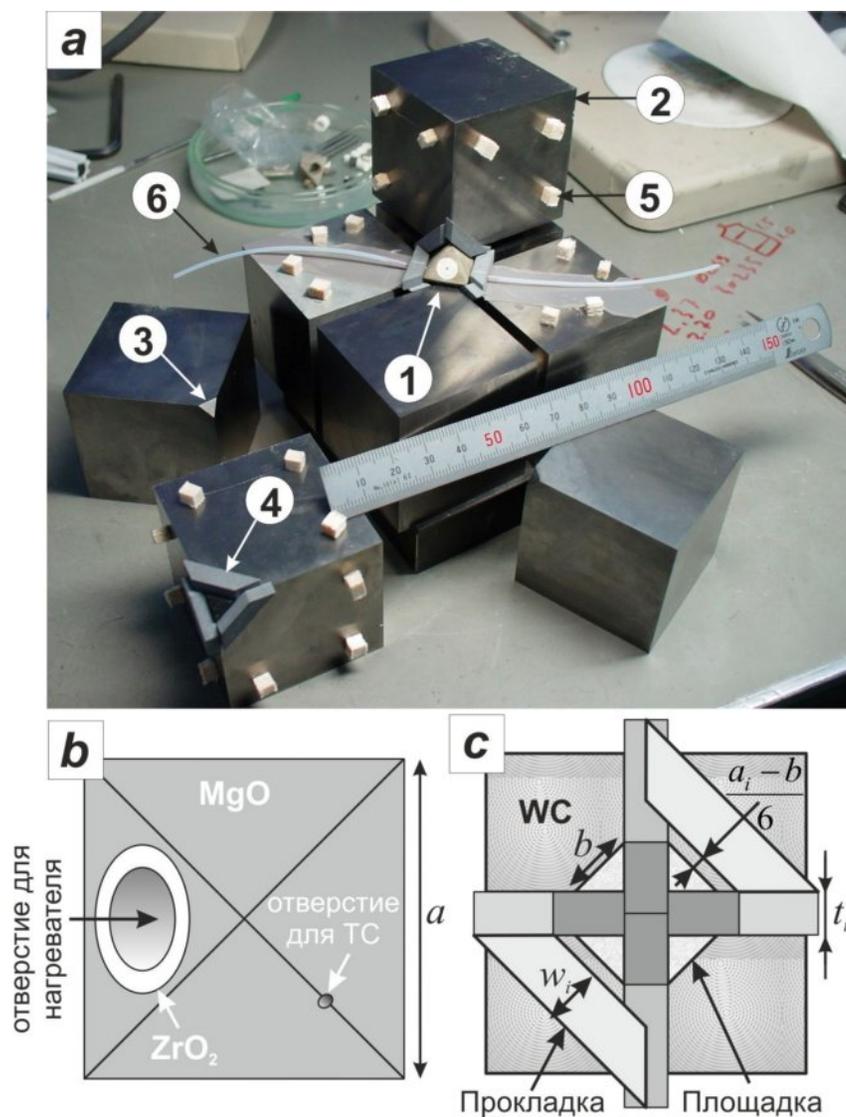
Ранее было предпринято несколько попыток генерации давлений свыше 10 ГПа в большом сжимаемом объеме. Йонеда с соавторами (Yoneda et al., 1986) достигли 15 ГПа при комнатной температуре используя WC пуансоны размером 80 мм с площадкой 10 мм и нагрузке пресса 50 МН. Фрост с соавторами (Frost et al., 2004b) достигли 24 ГПа при одновременном нагреве до 1900 °С, используя WC пуансоны с ребром 53 мм и площадкой 8 мм в объеме 20 мм<sup>3</sup>. Несмотря на эти достижения, основные закономерности генерации давления, а также проблема "плевков" (выброса сжатого вещества из рабочего объема) остается нерешенной.

Это во многом ограничивает использование увеличенных ячеек Каваи. В рамках настоящей работы автором сделана попытка систематизировать накопленные экспериментальные данные и выработать основные критерии оптимизации увеличенной версии ячейки Каваи.

### ***3.2. Методика калибровочных экспериментов***

В данной работе использовали 1000 и 5000 тонные пресса типа USSA (uniaxial split-sphere press), установленные в Институте исследования земных недр (Мисаса, Япония). Часть экспериментов проведена с использованием DIA прессов, установленных в Университете Тохоку (Сендай, Япония) на ускорителе SPring-8 JASRI (Япония) и на ускорителе PF-AR КЕК (Цукуба, Япония). В качестве материала пуансонов использовали карбид вольфрама марки "Toshiba-F" (Getting et al., 1993). Кубические пуансоны с размерами 26-, 32- и 47-мм сжимали 50-, 60- и 90-мм стальными площадками до усилия USSA пресса 7, 10 и 19 МН, соответственно. Для работы с пуансонами разного размера USSA-5000 пресс был оснащен съемными стальными площадками 50, 60 и 90 мм (Рис. 3.1.1).

Октаэдрические ячейки, с длиной диагонали 12,2, 14, 16, 17 и 18 мм, изготавливали из полуспеченного MgO, допированного 5 мас% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> производства Mino Yogyo Co. (Shatskiy et al., 2010a). В качестве деформируемых уплотнений использовали пирофиллитовые прокладки (Рис. 3.2.1). Прокладки приклеивали к пуансонам клейстером



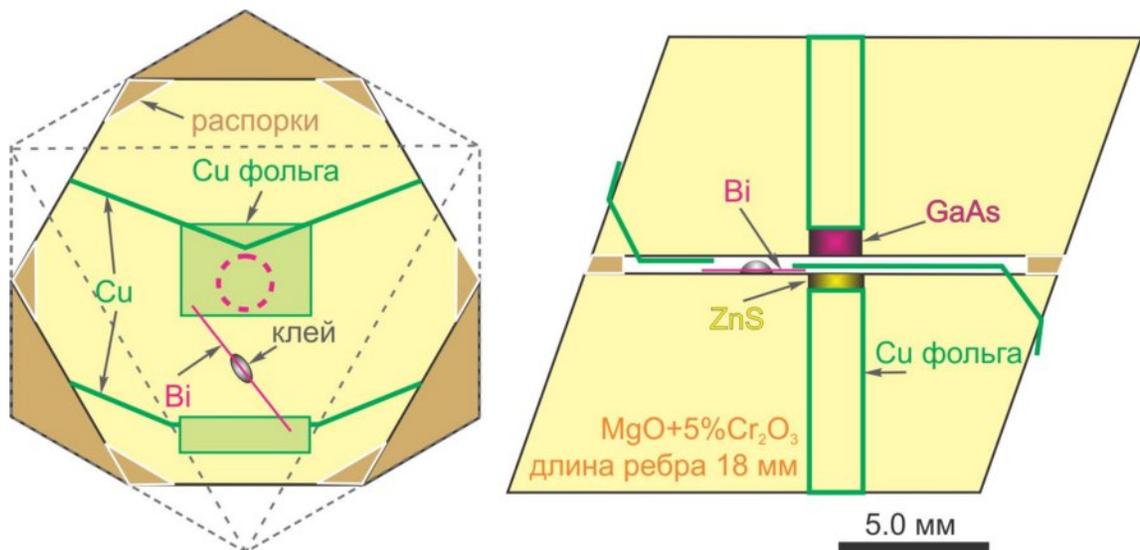
**Рис. 3.2.1.** Увеличенная версия многопуансонного блока Каваи. Ячейка 14 мм, пуансоны 47 мм, рабочая площадка 6 мм. Общий вид (а), MgO ячейка (b) и пирофиллитовые прокладки (с). (1) ячейка из MgO допированного 5 мас% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 47-мм пуансоны марки Toshiba-F; (3) рабочая площадка; (4) пирофиллитовые прокладки (деформируемые уплотнения); (5) направляющие распорки из бальзового дерева; (6) термопарная проволока в тефлоновом кембрике.

(рисовым клеем) и покрывали ПВА или резиновым клеем с тыльной стороны, чтобы предотвратить выкрашивание пирофиллита. Толщину прокладок,  $t_0$ , выбирали исходя из размеров ячейки и площадки:

$$t_0 = \frac{\sqrt{2}}{3}(a_0 - b), \quad (3.2.1)$$

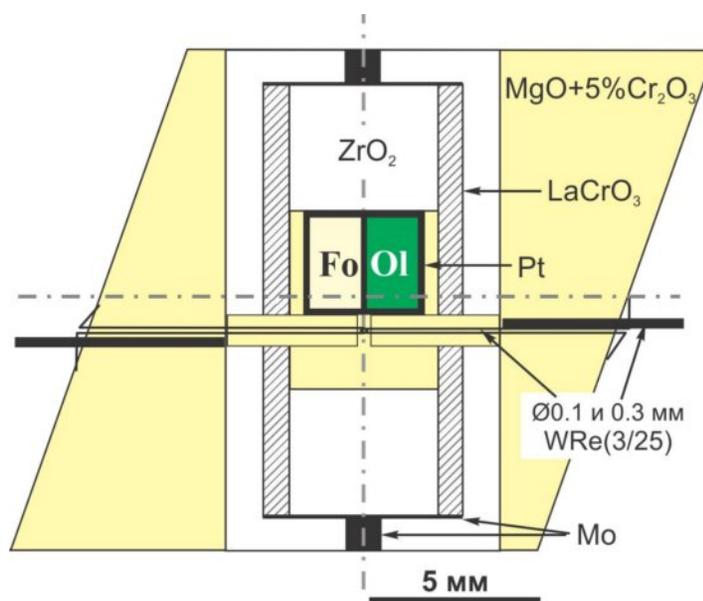
где  $b$  – ребро площадки, а  $a_0$  исходная длина ребра ячейки. Ширина прокладки составляла  $w_0 = 5$  мм (Рис. 3.2.1). В качестве электроизолятора использовали пластины толщиной 0.5 мм из эпоксидной смолы армированной стекловолокном.

Калибровку давления при комнатной температуре проводили, фиксируя изменение сопротивления реперных веществ в момент фазового перехода: Bi I–II и III–V при  $2.52 \pm 0.05$  ГПа и 7.7 ГПа (Decker et al., 1972), ZnS при  $15.5 \pm 0.7$  ГПа, GaAs при  $18.8 \pm 0.8$  ГПа (Onodera and Ohtani, 1980) и GaP при 22.5 ГПа (Dunn and Bundy, 1978). Сопротивление Bi проволоки толщиной 100 мкм измеряли, используя 4 медных контакта, два - для подачи напряжения и два - для измерения падения напряжения. Размещение реперных веществ в калибровочной ячейке приведено на рисунке 3.2.2.



**Рис. 3.2.2.** Схема ячейки для калибровки по давлению без нагрева.

Калибровка по давлению при высокой температуре проведена с использованием фазовых превращений в  $\text{SiO}_2$  (коэсит-стишовит), в  $\text{MgSiO}_3$  (ильменит-перовскит) и  $(\text{Mg}_{1-n}\text{Fe}_n)_2\text{SiO}_4$  (оливин-вадслеит, вадслеит-рингвудит) (Katsura and Ito, 1989; Ohtani et al., 1991; Zhang et al., 1996; Ono et al., 2001; Katsura et al., 2003, 2004b; Irifune and Tsuchiya, 2007). Схема сборки ячейки приведена на рисунке 3.2.3. Идентификацию фаз проводили с использованием рентгеновского дифрактометра MacScience M18XHF, оснащенного микрофокусировочной системой DIP320.



**Рис. 3.2.3.** Схема ячейки для калибровки по давлению при высокой температуре. В качестве иллюстрации приведена ячейка с ребром 18 мм. WRe(3/25) – термопара. Ol =  $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$  оливин, Fo =  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  форстерит.

### ***3.3. Результаты экспериментов по разработке увеличенной ячейки Каваи***

#### ***3.3.1. Генерация давления***

Данные калибровочных экспериментов при комнатной и высокой температурах приведены в таблицах 3.3.1 и 3.3.2, соответственно. Полученные результаты сопоставлены с данными Фроста с соавторами (Frost et al., 2004b) (Рис. 3.3.1). Увеличение размера сборки (площадки и ячейки) требует большей нагрузки пресса для достижения одинакового давления. Очевидно, что

предпочтительнее использовать сборки, позволяющие достигать максимального давления в максимальном объеме при существующем ограничении нагрузки пресса. Например, конфигурации 14/6, 18/8, 18/10 и 18/11 являются самыми крупными сборками, позволяющими генерировать давления 24, 21.5, 19.5 и 19 ГПа, соответственно, с использованием пресса USSA-5000 с ограничением нагрузки 19 МН. Конфигурации 16/7, 18/8, 18/10 и 18/11 – самые крупные сборки, позволяющие генерировать давления 18, 17, 15.5 и 13 ГПа, соответственно, с использованием пресса USSA-1000 с номинальным усилием 10 МН.

**Табл. 3.3.1.** Результаты калибровки по давлению при комнатной температуре.

Опыт	$b/a_0$ , мм	$F_{Max}$ , МН	Скорость, МН/ч		$F$ , МН				ВО, МН	X
			↑	↓	Bi I-II, 2.55 ГПа	Bi III-V, 7.7 ГПа	ZnS, 15.5 ГПа	GaAs, 18.8 ГПа		
641/1	6/12.2	5.2	1.5	1.0	0.54	1.60	4.00	–	no	0
634/1	6/14	6.0	1.5	1.0	0.63	2.00	5.30	–	no	0
973/5	6/14	6.3	2.4	1.3	0.66	2.01	5.31	–	no	0
975/5*	6/14	18.8	–	–	–	–	–	7.6	no	0
821/5	7/14	8.4	2.6	1.1	0.64	1.74	6.72	–	no	0
725/5	7/16	2.6	2.6	0.9	0.73	2.27	–	–	no	0
715/5	7/16	17.1	2.7	1.6	–	–	6.00	11.20	15.3↓ *	8
475/5	7/18	15.8	2.8	0.6	0.96	2.75	6.62	11.41	no	0
F-04	8/14	~20	–	–	0.98	3.24	12.75	–	–	–
F-04	8/18	~25	–	–	–	–	8.53	11.28	–	–
1092/5	9/18	8.5	2.6	1.1	0.96	3.05	8.44	–	no	0
1215/5	10/18	10.0	2.4	1.2	1.37	3.75	9.36	–	no	0
1224/5	10/18	17.1	2.4	1.2	1.60	4.23	9.89	13.59	no	0
F-04	11/18	~20	–	–	1.03	4.66	13.73	18.14	–	–

*Примечания:*  $F_{Max}$  – максимальная нагрузка пресса в опыте. “Скорость” скорость компрессии (↑) и декомпрессии (↓). ВО несанкционированный выстрел образца при компрессии (↑) и декомпрессии (↓). “X” – число сломанных пуансонов. \* – широкие медные полоски использовали вместо проволоки, предположительная причина ВО. “F-04” данные Фроста и соавторов (Frost et al., 2004b). Последняя цифра в номере опыта означает: 1 = USSA-1000; 5 = USSA-5000. 975/5\* - переход в GaP (22.5 ГПа) установлен при 12.3 МН.

Из графиков на рисунке 3.3.1a,b видно, что увеличение соотношения  $a_0/b$  позволяет увеличить предел по давлению, не меняя размера площадки. Вместе с тем, неоправданно большие соотношения  $a_0/b$  (например, 18/7) приводят к обратному эффекту, поскольку нагрузка пресса ограничена, а эффективность

генерации давления падает с ростом  $a_0/b$  (Рис. 3.3.1b). Сборки с малыми  $a_0/b$  демонстрируют более высокую эффективность генерации давления при низких нагрузках пресса (Рис. 3.3.1a,b), что также отмечено в работе Фрост и др. (Frost et al., 2004b) (Рис. 3.3.1c). Сравнение комнатной и высокотемпературных калибровок для сборки 14/6 при 15 ГПа и 16/7 и 18/10 при 19 ГПа наглядно показывает уменьшение давления при нагреве (Рис. 3.3.1a,b,d, Табл. 3.3.2).

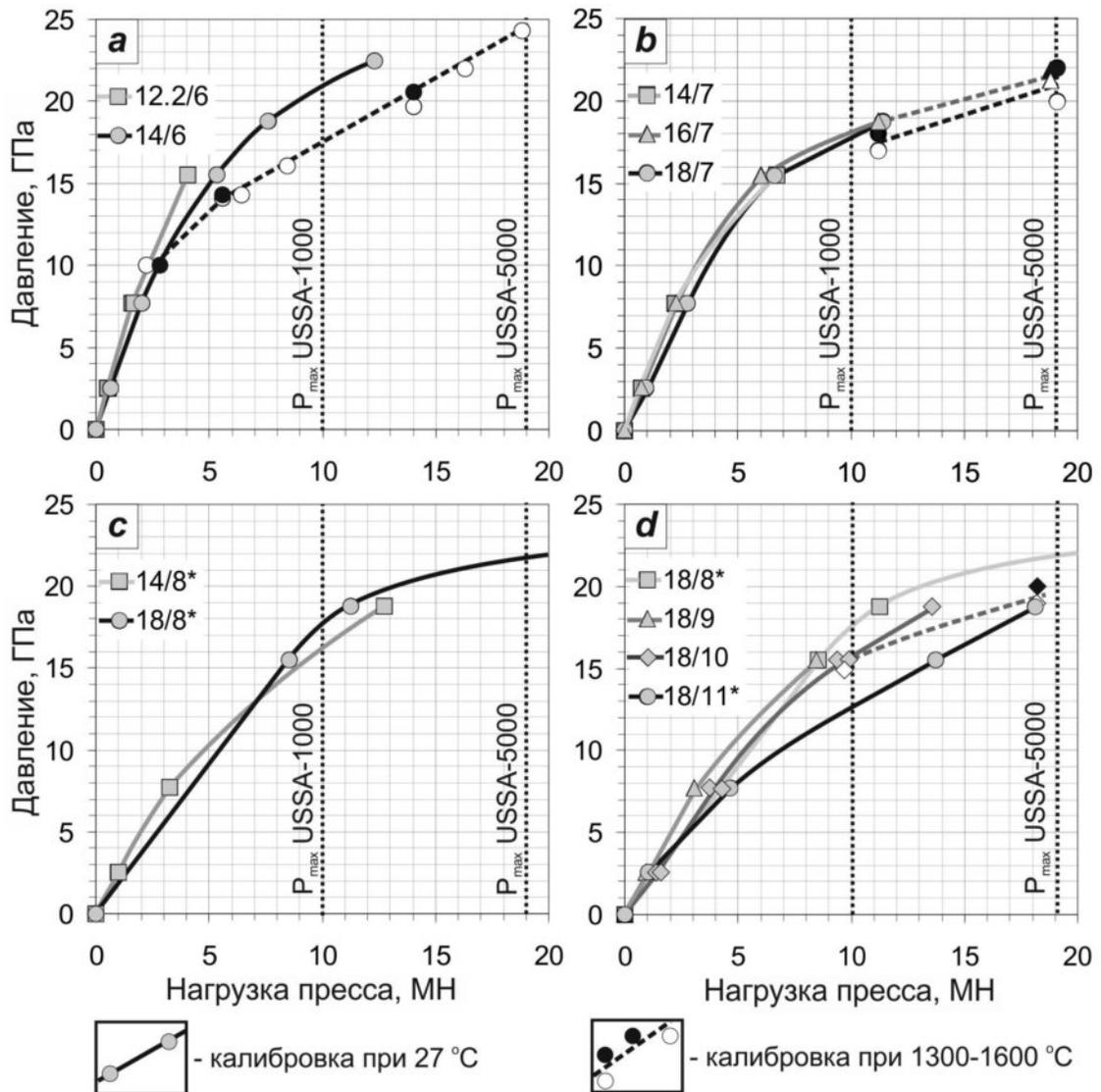
**Табл. 3.3.2.** Результаты калибровки по давлению при высоких температурах.

Опыт	$b/a_0$ , мм	$F$ , МН	Нагреватель	ТС	Скорость, МН/ч		Отжиг		Репер		$P$ , ГПа	ВО	X
					↑	↓	$T$ , °C	$\tau$ , h	before	after			
974/5	6/14	2.3	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.8	2.8	1500	2.0	Qu	Co	<10	нет	0
671/1	6/14	2.8	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.8	2.8	1500	2.0	Qu	St	>10	нет	0
682/1	6/14	5.6	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.0	1.3	1300	3.0	Fo	Wd	>14.0	нет	0
997/5	6/14	5.6	LaCrO <sub>3</sub>	PtRh	2.4	1.3	1350	3.0	Fo	Fo	<14.2	нет	0
994/5	6/14	6.4	LaCrO <sub>3</sub>	PtRh	1.6	1.1	1350	1.4	Fo	Wd	>14.2	нет	0
1027/5	6/14	8.5	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.4	1.3	1800	0.8	Fo	Wd	>16.1	нет	0
734/5	6/14	14.0	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.3	1.2	1400	2.0	Fo	Rw	>19.7	нет	0
736/5	6/14	14.0	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.3	1.2	1600	2.5	Fo	Wd	<20.6	нет	0
706/5	6/14	16.3	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.0	1.3	1400	7.0	Fo	Rw	<22	нет	0
1002/5	6/14	18.8	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.4	1.3	1100	0.9	En	Pv	>24.3	нет	0
625/5	7/14	6.7	Ta**	WRe	1.3	0.3	1500	2.0	Fo	Wd	>14.9	нет	1
518/1	7/14	7.1	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	1.6	1.2	1600	4.5	Fo	Wd	>15.3	2.0↓	3
659/5	7/14	18.8	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.4	0.4	~1700	0.3	Fo	Wd	<21	–	–
737/5	7/16	17.1	LaCrO <sub>3</sub>	PtRh	2.4	1.4	1600	3.2	Fo	Rw	>20.6	1.7↓	0
745/5	7/16	18.8	LaCrO <sub>3</sub>	PtRh	2.4	1.0	~1750	1.9	Fo	Rw	21.3<P<21.9	1.7↓	0
739/5	7/16	19.1	LaCrO <sub>3</sub>	PtRh	2.7	1.6	1600	1.0	Fo	Rw	20.6<P<22	нет	0
480/5	7/18	11.2	Ta**	WRe	1.9	0.6	1600	2.0	Ol15	Wd+Rw	17<P<18	4.1↓	4
524/5	7/18	19.1	Ta**	WRe	1.9	0.6	1500	0.3	Fo	Rw	20<P<22	3.4↓	0
760/1	9/18	7.1	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	2.4	2.4	1200	14.0	Ol10	Wd+Ol	12.5<P<13.5	нет	0
677/5	9/18	8.4	Re	WRe	1.7	0.2	1900	0.0	Fo	Fo	<16.5	нет	0
698/5	9/18	8.4	Re	PtRh	1.7	1.1	1400	4	Fo	Wd	>14.5	3.9↓	0
859/1	10/18	9.7	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	1.4	0.8	1500	30	Fo	Wd	>15	нет	0
1226/5	10/18	18.2	LaCrO <sub>3</sub>	WRe	1.7	1.2	1525	10	Ol10/Fo	Rw/Wd	19<P<20	нет	0

*Примечания:* ТС – термопара WRe(3/25) или PtRh(13).  $\tau$  – длительность отжига. \* – ZrO<sub>2</sub> ПМ. \*\* – диаметр нагревателя  $d > b/\sqrt{3}$ . Co – коэсит. St – стишовит. Ol, En, Wd, Rw, Pv – MgO-(±FeO)-SiO<sub>2</sub> оливин, энстатит, вадслеит, рингвудит и перовскит.

Также отметим, что эксперименты со сборками 14/7 и 18/9 были прекращены вследствие частых "плевков" (в 50% экспериментов с 14/7 сборкой и в 75% экспериментов с 18/9 сборкой). В случае сборки 14/7 большинство "плевков" (взрывных выбросов сжимаемого материала ячейки) происходило после нагрева, при декомпрессии. В случае сборки 18/9 большинство "плевков"

произошло в момент отключения нагрева. Частота плевков в случае сборок 14/6 и 18/10 существенно меньше и составляет 15% и 9%, соответственно.



**Рис. 3.3.1.** Калибровочные графики для ячейки Каваи, полученные в опытах без нагрева и с нагревом. Тип сборки обозначен цифрами  $a_0/b$  (ребро ячейки/ребро площадки). Данные из работы (Frost et al., 2004b) отмечены “\*”. Комнатная калибровка отмечена серым.

### 3.3.2. Геометрия деформируемых уплотнений

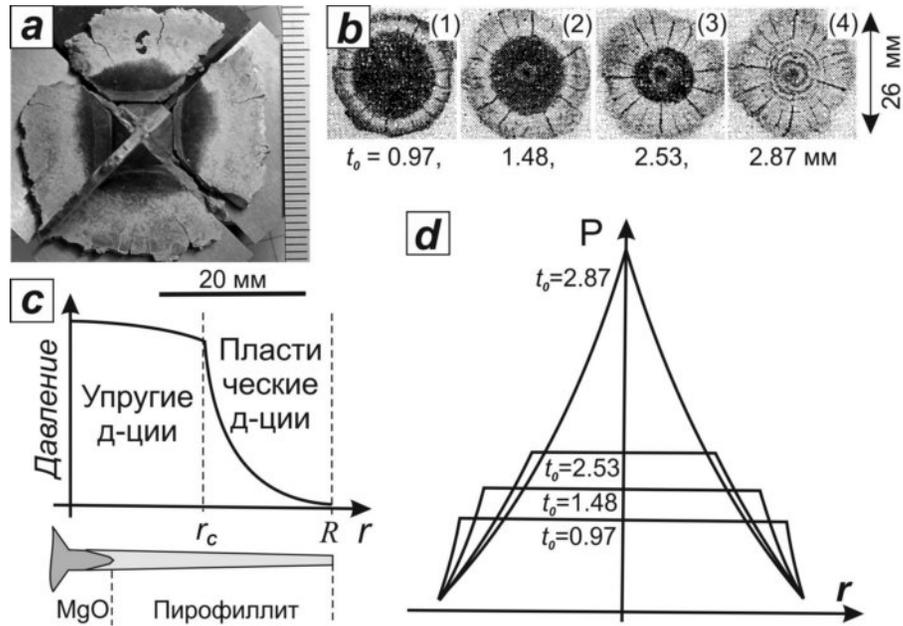
Как отмечалось ранее (Wakatsuki et al., 1971), детальный анализ геометрии ячейки и прокладок, извлеченных из эксперимента, позволяет оптимизировать исходную геометрию и размеры сборки. В этой связи автором были измерены

высота ячеек, ширина заусенцев, толщина и ширина прокладок для различных сборок, сжатых при различных нагрузках пресса. Эти данные сведены в таблице 3.3.3 и сопоставлены с данными для маленькихборок. Фотографии деформированных прокладок приведены на рисунке 3.3.2а. Их форма сходна с прокладками из наковален Бриджмана (Рис. 3.3.2б). Толщина прокладок монотонно убывает к периферии (Рис. 3.3.2с). Внутренняя часть прокладок состоит из заусенца ячейки. После 10-15 ГПа ширина заусенца ( $L$ ) совпадает с исходным размером ребра октаэдра,  $a_0$  (Рис. 3.3.3). Поскольку пористость полуспеченного MgO уменьшается с давлением от 30 до 15 % (Onodera et al., 1980), заусенец ячейки при  $L = a_0$  объясняется уменьшением ее пористости на начальном этапе сжатия, а не ее вытеканием в зазоры между пуансонами (Рис. 3.3.3). Тем не менее, при высоких давлениях  $L > a_0$ .

**Табл. 3.3.3.** Размеры пост-экспериментальных пирофиллитовых прокладок.

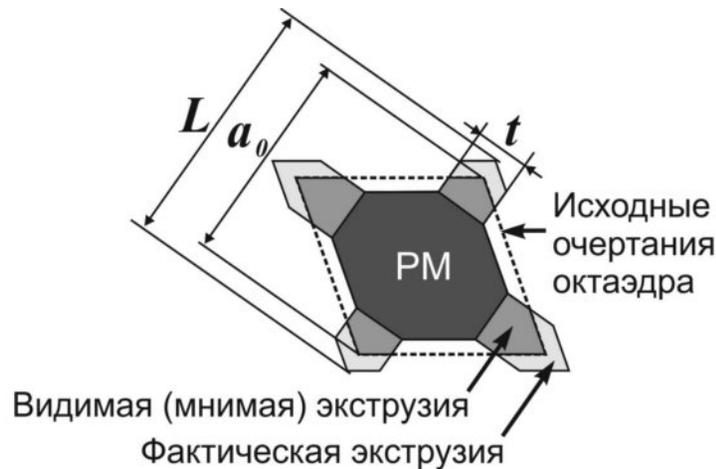
Условия опыта					Измерения		Рассчитанные параметры					
$a_0/b$ , мм	PM	$w_0$ , мм	$F$ , МН	$P$ , ГПа	$w$ , мм	$t$ , мм	$t/2R$	$w/b$	$t/b$	$P_G$ , ГПа	$S_G/S_T$	$S_E/S_T$
6.24/2	MgO*	3.4	5.7	31	9	0.7	0.033	4.50	0.350	3.14	145.9	25.61
10/4	MgO	3	8.0	21	12.5	1.15	0.038	3.13	0.288	2.01	76.3	12.75
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	4.7	17	13	1.18	0.035	2.17	0.197	0.83	40.0	3.40
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	1.5	7.7	10.5	1.35	0.047	1.75	0.225	0.33	28.6	2.12
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	2.5	10.5	12	1.3	0.041	2.00	0.217	0.48	35.3	2.82
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	2.5	10.5	12	1.28	0.040	2.00	0.213	0.48	35.3	2.82
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	6.0	18	13	1.18	0.035	2.17	0.197	1.13	40.0	4.35
14/6	MgO	5	18.2	24	18.5	1.55	0.034	3.08	0.258	2.09	73.9	11.17
14/6	MgO	5	18.2	24	18.5	1.6	0.035	3.08	0.267	2.09	74.1	11.17
14/6	MgO	5	12.8	20	17.5	1.65	0.038	2.92	0.275	1.58	67.6	9.22
14/6	MgO	5	8.5	16.3	16	1.7	0.042	2.67	0.283	1.18	58.3	7.32
14/6	ZrO <sub>2</sub>	5	5.7	14.2	14	1.9	0.052	2.33	0.317	0.94	47.2	5.43
14/6	MgO	5	5.8	14.3	14	1.9	0.052	2.33	0.317	0.96	47.2	5.47
18/7	MgO	5	19.1	20.96	23.0	2.21	0.039	3.29	0.316	1.40	84.0	9.72
18/10	MgO	5	18.2	19.5	17.5	1.73	0.036	1.75	0.173	1.77	27.9	4.39
18/10	MgO	5	16.8	19	17	1.77	0.038	1.70	0.177	1.69	26.7	4.10
18/10	MgO	5	9.9	15.8	16	1.85	0.041	1.60	0.185	0.99	24.3	2.63
18/10	MgO	5	18.2	19.5	17	1.75	0.038	1.70	0.175	1.85	26.7	4.39
18/10	MgO	5	4.0	7.7	11	2.15	0.061	1.10	0.215	0.65	13.7	2.00
18/11	MgO	5	7.0	11	13.5	1.45	0.036	1.23	0.132	0.84	15.6	2.05
18/11	MgO	5	6.9	11	13	1.48	0.038	1.18	0.135	0.87	14.7	2.01
18/12	MgO	5	7.8	11	16.8**	1.4 <sup>(1)</sup>	0.029	1.4	0.117	0.74	19.0	1.86
18/12	MgO	5	7.8	11	16.2**	1.5 <sup>(1)</sup>	0.031	1.35	0.125	0.74	18.2	1.86

Примечания: \* – PM с обрезанными краями; \*\* – рассчитано из исходного объема прокладок; <sup>(1)</sup> – (Stoyanov et al., 2010). Символы приведены в номенклатуре. Точность измерения  $w$  и  $t$  составляет  $\pm 0.5$  и  $\pm 0.1$  мм, соответственно.



**Рис. 3.3.2.** Форма постэкспериментальных пирофиллитовых прокладок из многопуансонного 6-8 эксперимента (а) и из наковален Бриджмана (Wakatsuki et al., 1972) (b). Предполагаемое распределение давления в прокладке многопуансонного аппарата на основании общих закономерностей отмеченных в работах (Okai and Yoshimot, 1971; Wakatsuki et al., 1972; Taniguchi et al., 1993) (с) и в прокладке наковален Бриджмана в зависимости от толщины прокладки  $t_0$  (Wakatsuki et al., 1972).

Так в сборке 14/6 при 24 ГПа  $(L - a_0)/a_0 = 9 - 15 \%$ . В этом случае разница,  $(L - a_0)/2$ , является действительной экструзией ячейки, которая связана с ее вытеканием в зазоры между пуансонами (Рис. 3.3.3).



**Рис. 3.3.3.** Контур октаэдрической ячейки изготовленной из полуспеченной керамики.

### 3.4. Анализ тестовых экспериментов

#### 3.4.1. Эффективность генерации давления

Эффективность генерации давления является наиболее приемлемым критерием, позволяющим установить оптимальные  $a_0/b$  параметры сборки для работы в том или ином диапазоне давлений. Под эффективностью подразумевается отношение генерируемого давления к расчетному (т.е., максимально возможному):  $E = P/P_c$ , где  $P_c = kF/S_T$ ;  $k$  – геометрический коэффициент прессы,  $F$  – усилие прессы и  $S_T$  – площадь рабочих площадок пуансонов. Размер площадки и геометрия прессы не влияют на эффективность генерации давления. Эффективность зависит только от относительных размеров  $a_0/b$ ,  $w_0/b$  и материалов ячейки, прокладок и пуансонов.

Для сжатия кубического многопуансонного блока используют три конфигурации аппаратов: гидравлическая камера, прессовая и беспрессовая (Von Platen, 1962; Kawai, 1966; Kawai and Endo, 1970; Ран и др., 1974, 1977; Малиновский и Ран, 1975а; b; Малиновский и др., 1976; Фейгельсон, 1983; Пальянов и др., 1990, 1997; Ito et al., 1998; Stewart et al., 2007; Palyanov et al., 2010; Shatskiy et al., 2011a), прессовый клиновый аппарат (тоже, что разрезная сфера) (Lloyd et al., 1963; Mirinskiy et al., 1963; Kawai et al., 1973; Rubie, 1999; Frost et al., 2004a; Ito, 2007; Shatskiy et al., 2011b) и прессовый аппарат типа DIA со скользящими блоками (Osugi et al., 1964; Ohtani et al., 1989; Kondo et al., 1993; Utsumi et al., 1998; Katsura et al., 2004a). Первая конфигурация представляет собой двухступенчатый многопуансонный аппарат типа 6-8. Теоретическое (максимальное) давление в ячейке рассчитывается по формуле:

$$P_{C[Oil-Chamber]} = \frac{3}{4\sqrt{3}} \frac{P_{Oil} D^2 \frac{\sqrt{2}}{2} \arcsin \frac{\sqrt{3}}{3}}{\frac{\sqrt{3}}{4} b^2} = P_{Oil} \frac{D^2 \sqrt{2}}{b^2} \frac{\arcsin \frac{\sqrt{3}}{3}}{2}, \quad (3.4.1)$$

где  $D$  – диаметр сферы и  $P_{Oil}$  – давление масла в гидросистеме. Вторая конфигурация является одноосным восьмипуансонным аппаратом с шестью скользящими пуансонами. Давление рассчитывается по формуле:

$$P_{C[USSA]} = \frac{3}{4 \times 3} \frac{F}{\frac{\sqrt{3}}{4} b^2} = \frac{F}{\sqrt{3} b^2}. \quad (3.4.2)$$

Третья конфигурация является двухступенчатым многопуансонным аппаратом типа 6-8. Внешняя ступень представляет собой систему, включающую 4 боковых пуансона соскальзывающих к центру и два (верхний и нижний) пуансона закрепленных на нажимных плитах. Давление рассчитывается по формуле:

$$P_{C[DIA]} = \frac{3}{3 \times 4 \times \sqrt{3}} \frac{F}{\frac{\sqrt{3}}{4} b^2} \times \mu_s = \frac{F}{3b^2} \times 0.85, \quad (3.4.3)$$

где  $\mu_s = 0.85$  – потеря на трение между скользящими блоками (Ito, 2007; Ito et al., 2009).

Разность  $1 - E = \frac{P_C - P}{P_C}$  отражает величину усилия прессы, потраченную на сдавливание прокладок, упругие и пластические деформации пуансонов и трение между нажимными плитами и скользящими пуансонами (либо между пуансонами первой и второй ступени). Более высокая эффективность означает, что больше усилия потрачено на сжатие ячейки. Увеличение эффективности генерации давления позволяет уменьшить нагрузку прессы не уменьшая размера рабочих площадок. Значимое уменьшение нагрузки прессы позволяет использовать пуансоны меньшего размера и прессы с меньшим номинальным усилием. Для заданного диапазона давлений эффективность может быть повышена путем оптимизации относительных размеров ячейки, рабочих площадок и объема деформируемых уплотнений.

### **3.4.2. Относительные размеры ячейки и рабочих площадок**

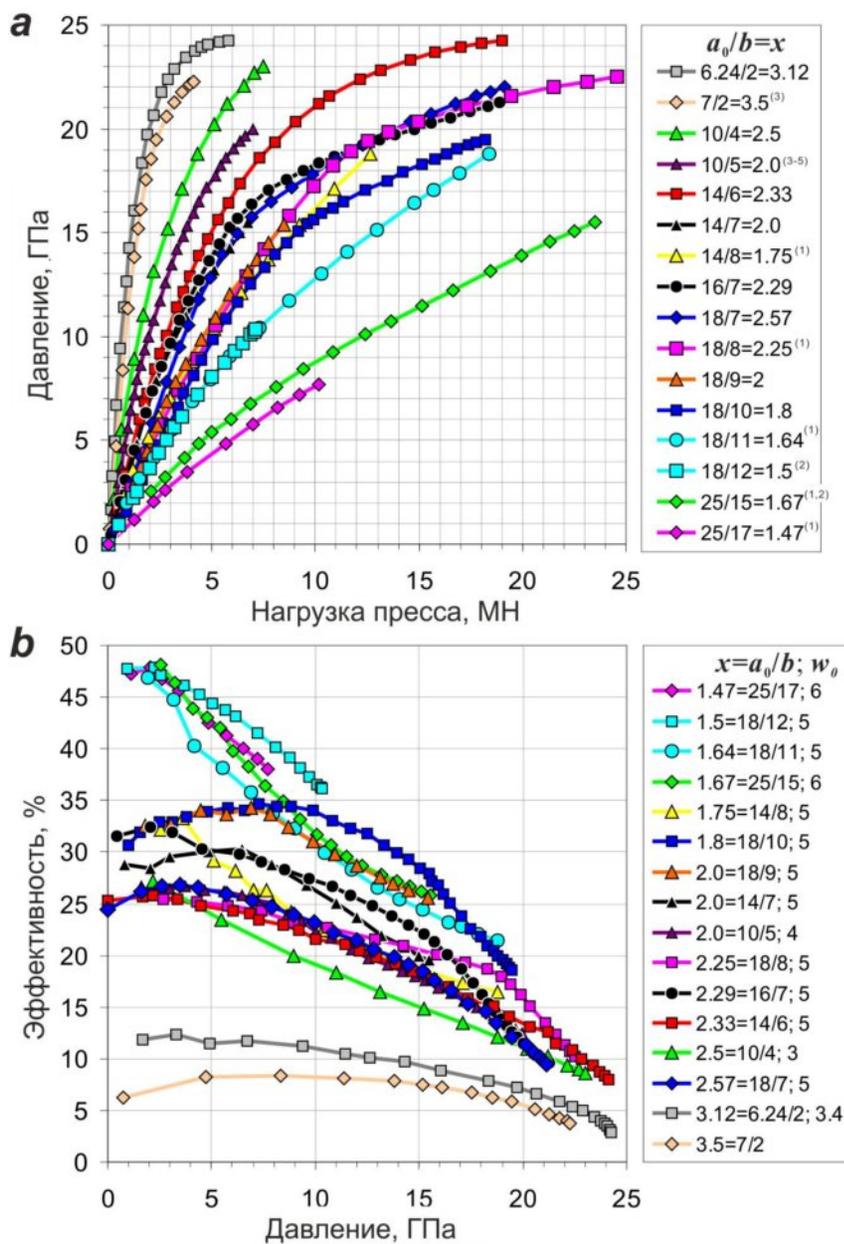
На рисунке 3.4.1 приведены калибровка по давлению и эффективность генерации давления для различных сборок. Во всех случаях использованы ячейки из полуспеченного MgO, прокладки из необожжённого пирофиллита и

WC пуансоны марки Toshiba “F” или аналоги этой марки. Как видно из рисунка 3.4.1, по мере увеличения давления от 5 до 24 ГПа эффективность уменьшается от 48 % до 8 %. Уменьшение связано с увеличением затрат на сжатие прокладок и с увеличением деформации пуансонов. Генерация более высоких давлений возможна с увеличением соотношения  $a_0/b$  (Рис. 3.4.1b).

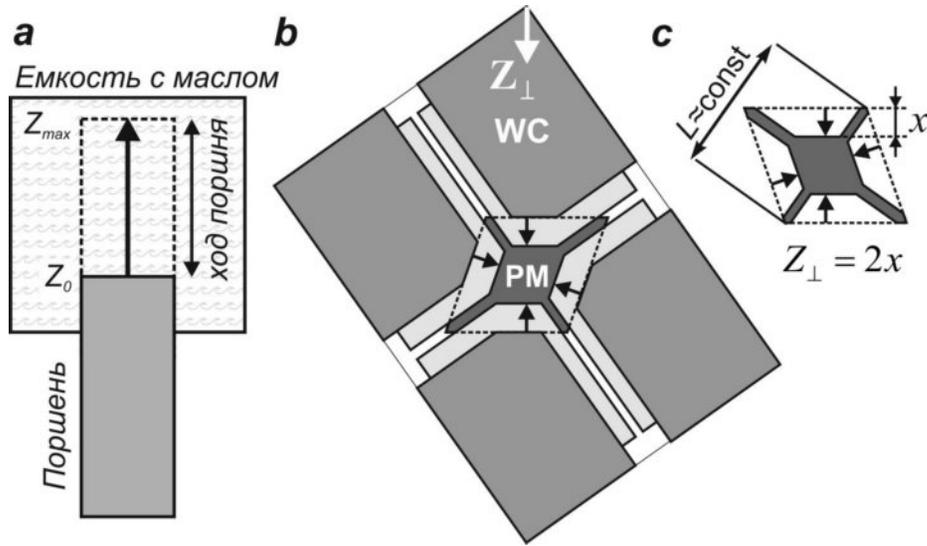
Делая допущение, что прокладки работают идеально и ячейка не вытекает в зазоры между пуансонами, т.е.  $L = a_0$  (Рис. 3.4.2c), принцип генерации давления в ячейке аналогичен плунжерной помпе (Рис. 3.4.2a). Макушки пуансонов вдавливаются в октаэдрическую ячейку (Рис. 3.4.2b,c) подобно цилиндру, вводимому в емкость с маслом (Рис. 3.4.2a). В обоих случаях давление пропорционально ходу поршня (пуансонов), который пропорционален уменьшению объема ячейки. Изменение объема ячейки определяется объемом макушек пуансонов вдавленных в ячейку:  $\Delta V = V_{Apex}$ . Изменение объема ячейки, нормализованное на исходный объем ячейки,  $V_0$ , можно выразить как функцию хода пресса,  $Z_{\perp}$ :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\left(b + \sqrt{\frac{3}{2}}Z_{\perp}\right)^3 - b^3}{a_0^3}. \quad (3.4.4)$$

Поскольку  $P \propto \Delta V/V_0$  и  $Z_{\perp} \propto F$ , соотношение  $f(Z_{\perp}) = \Delta V/V_0$  отражает основную закономерность,  $P = f(F)$ , генерации давления восьмипуансонным блоком Каваи. Рассмотрим две одинаковые ячейки, сдавливаемые большими и маленькими площадками (Рис. 3.4.3). Даже небольшой ход больших площадок обеспечивает значительное уменьшение объема ячейки (Рис. 3.4.3a, 3.4.4a). В случае маленьких площадок и том же ходе пуансонов уменьшение объема ячейки незначительно (Рис. 3.4.3b, 3.4.4a). Поэтому сборки с малыми



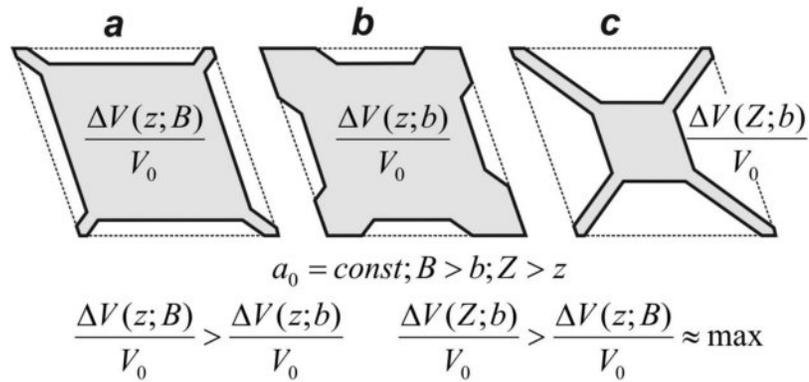
**Рис. 3.4.1.** Зависимость давления, генерируемого кубическим восьмигранником, в октаэдрической ячейке (а) и эффективность генерации давления (b) от нагрузки USSA пресса. <sup>(1)</sup> – (Frost et al., 2004b); <sup>(2)</sup> – (Stoyanov et al., 2010); <sup>(3)</sup> – (Liebermann and Wang, 1992); <sup>(4)</sup> – (Rubie, 1999); <sup>(5)</sup> – (Keppler and Frost, 2005).  $a_0/b$  = Ребро ячейки/ребро площадки в мм;  $w_0$  = исходная ширина прокладки. Эффективность  $E = P/P_c$ , где  $P$  = измеренное давление и  $P_c$  = теоретическое давление, рассчитанное исходя из допущения, что вся нагрузка пресса расходуется на сжатие ячейки (см. уравнения 3.4.1-3.4.3).



**Рис. 3.4.2.** Аналогия принципа генерации давления плунжерной помпой (а) и многоуансонным аппаратом (b,c). В обоих случаях давление пропорционально ходу поршня (тоесть ходу уансонов):

$$P(Oil)_{max} \propto \frac{V_{Oil}(Z_0) - (Z_{max} - Z_0)S_{plunger}}{V_{Oil}(Z_0)}, P \propto \frac{V_0 - V_{Apex}}{V_0} = \frac{(b + \sqrt{1.5Z_{\perp}}) - b^3}{a_0^3}, \text{ где } Z_{\perp} = 2x \text{ и } x$$

- ход единичного уансона в Каваи блоке.



**Рис. 3.4.3.** Схематический разрез октаэдрической ячейки, сжимаемой большими (а) и маленькими (b,c) площадками. (a,b) В случае малого хорда уансонов. (c) В случае большого хода уансонов.

соотношениями  $a_0/b$  более эффективны при малых нагрузках прессы (Рис. 3.4.1b), но имеют существенное ограничение по давлению.

Максимальное давление определяется максимально возможным изменением объема ячейки высокого давления:

$$\frac{\Delta V(Z_{\max})}{V_0} = \frac{a_0^3 - \left(b + \frac{3}{\sqrt{2}} t_P\right)^3}{a_0^3}, \quad (3.4.5)$$

которое лимитируется максимальным ходом пуансонов:

$$Z_{\max} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( a_0 - b - \frac{3}{\sqrt{2}} t_P \right). \quad (3.4.6)$$

Толщина прокладок под нагрузкой,  $\frac{3}{\sqrt{2}} t_P$ , вносит дополнительное ограничение на ход пуансонов. Для простоты пока не будем рассматривать данный параметр.

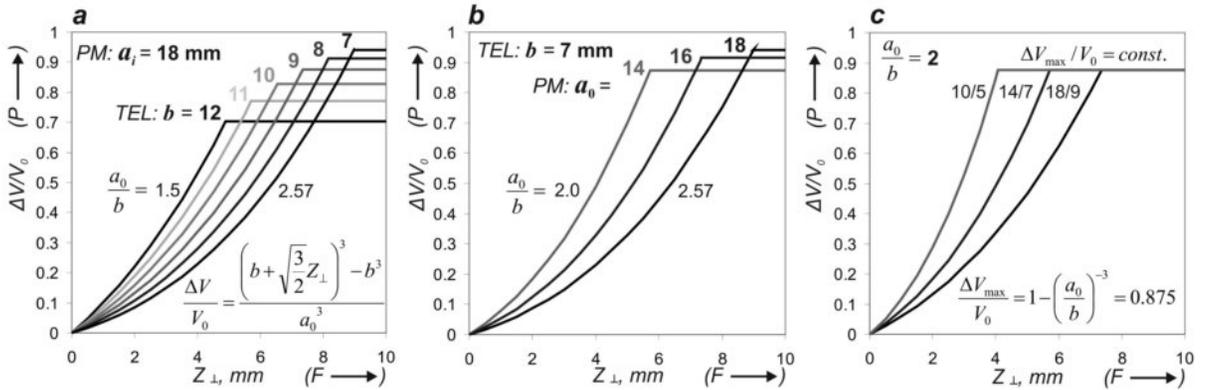
Нормализованное изменение объема дляборок с разными абсолютными, но одинаковыми относительными размерами  $a_0/b$  одинаково:

$$\frac{\Delta V_{\max}}{V_0} = 1 - \left( \frac{a_0}{b} \right)^{-3} \quad (\text{Рис. 3.4.4с}).$$

Следовательно, сборки с близкими соотношениями  $a_0/b$  имеют близкие ограничения по давлению. Например, давления 22-24 ГПа можно генерировать сборками  $16/7=2.29$ ,  $14/6=2.33$  и  $10/4=2.5$  (Рис. 3.4.1а). Однако для большой сборки необходим больший ход пуансонов (абсолютное изменение объема) и, как следствие, пресс с большим номинальным усилием (Рис. 3.4.1а, 3.4.4с). Отметим, что при одинаковых соотношениях  $a_0/b$ , “большие” сборки показывают систематически большую эффективность, чем “маленькие”. Это связано с тем, что последние характеризуются меньшими соотношениями площади площадок к площади прокладок (Рис. 3.4.5).

Изменение объема ячейки с ходом пресса,  $dV/dZ_{\perp}$ , отражает эффективность генерации давления. Для каждой сборки отношение  $dV/dZ_{\perp}$ , а, следовательно, эффективность генерации давления, достигают максимальных значений, когда ход пуансонов к центру приближается к максимально возможному значению (Рис. 3.4.4б). Например, сборка 14/6 достигает максимальной эффективности

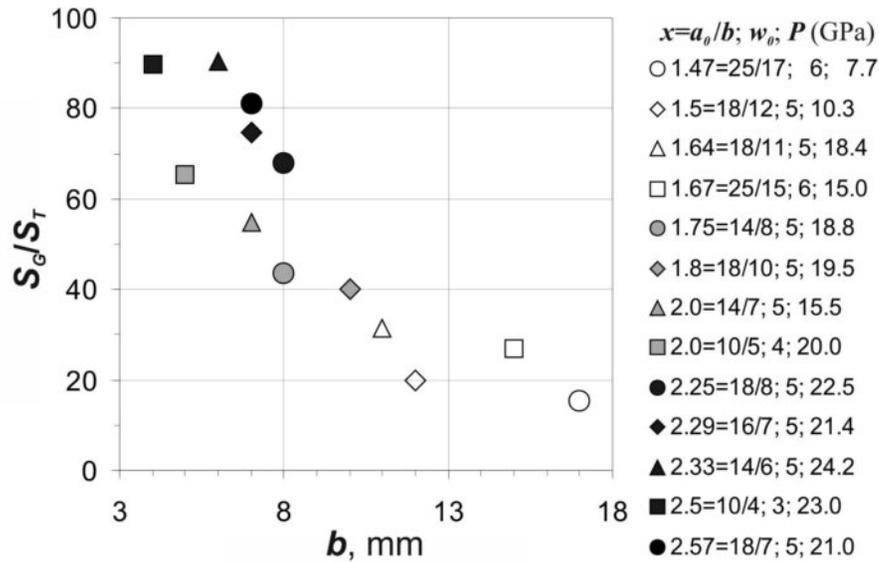
при 22-24 ГПа, а сборка 18/8 при 19-23 ГПа (Рис. 3.4.1b). Если требуемое давление невелико, целесообразнее использовать сборки с малыми соотношениями  $a_0/b$ . Например, 18/10=1.8 при 11-19 ГПа и 18/12=1.5 при 5-11 ГПа (Рис. 3.4.1b, 3.4.4a)). Соотношения  $a_0/b$  обеспечивающие максимальную эффективность (для использованной комбинации материалов ячейки, прокладок и пуансонов) приведены на рисунке 3.4.6a. Необходимо отметить, что попытки использования сборок выше максимума их эффективности нецелесообразны. Во-первых, существенное увеличение давления невозможно геометрически по причине ограничения на ход пуансонов (зазор минимален и прокладки больше не сжимаются). Во-вторых, дальнейшее увеличение нагрузки пресса сопровождается интенсивной деформацией пуансонов вплоть до их разрушения.



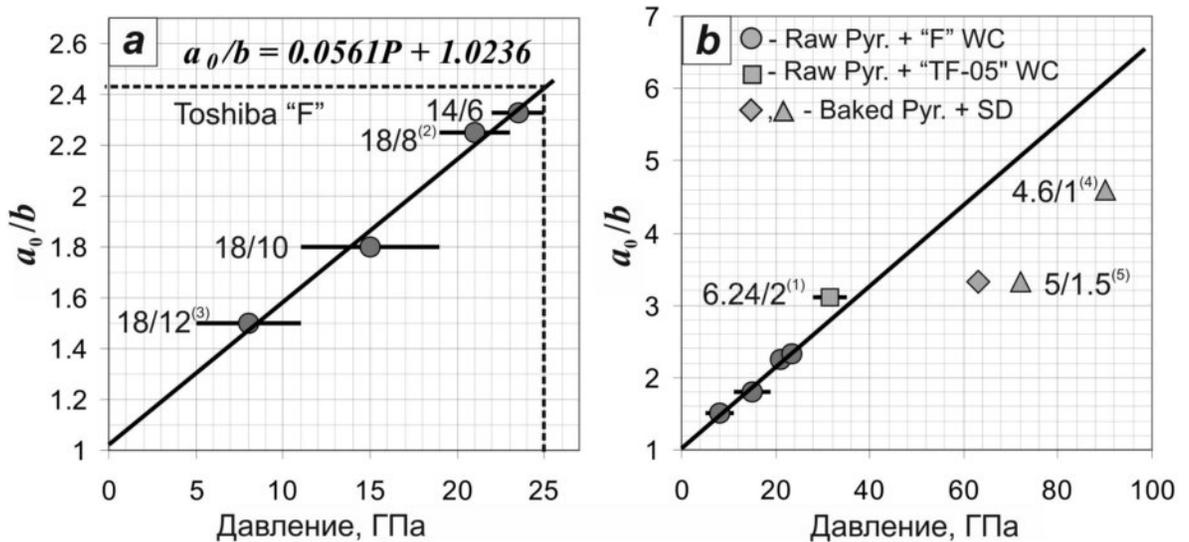
**Рис. 3.4.4.** Изменение объема октаэдрической ячейки,  $\Delta V/V_0$ , с ходом пресса,  $Z_{\perp}$ . Влияние размера площадки,  $b$ , ячейки,  $a_0$ , и абсолютного размера сборки,  $a_0/b = const$ , проиллюстрировано на графиках (a), (b) и (c), соответственно.

Для генерации давлений свыше 25 ГПа, сборки с  $a_0/b > 2.3$  более эффективны (например, 6.24/2=3.12 при 28-35 ГПа) (Рис. 3.4.6b). Однако, для столь высоких давлений, необходимо использовать более прочные пуансоны, такие как WC марки Fuji Die “TF-05” либо алмазный спек (SD) (Рис. 3.4.6b) (Ohtani et al., 1989; Litasov et al., 2010). Хотя увеличение  $a_0/b$  и позволяет расширить предел по давлению, неоправданно высокое  $a_0/b$  вызывает многочисленные проблемы. Как правило, с этим можно столкнуться при

использовании сборок, рассчитанных на очень высокие давления (т.е. с большим  $a_0/b$ ), при малых давлениях. В этом случае объем ячейки



**Рис. 3.4.5.** Зависимость отношения площади деформируемых уплотнений ( $S_G$ ) к площади площадок ( $S_T$ ) от длины ребра площадки.



**Рис. 3.4.6.** Оптимальные значения  $a_0/b$  в зависимости от необходимого давления. (а) Данные, полученные в настоящей работе с использованием прокладок из сырого пирофиллита, ячеек из полуспеченного MgO и WC пуансонов марки "Toshiba-F". Пунктиром показано ограничение по давлению для пуансонов. (б) Влияние материала пуансонов и прокладок на значение  $a_0/b$ . Pyr = пирофиллитовые прокладки. F = марка WC "Toshiba-F". TF-05 = марка WC Fuji Die "TF-05". (1) - (Litasov et al., 2010). (2) - (Frost et al., 2004b). (3) - (Stoyanov et al., 2010). (4) - (Ito et al., 2005). (5) - (Ito et al., 2010).

недостаточно заперт. Поэтому, нагрев сопровождается интенсивной экструзией материала ячейки, разрывом термопары, повреждением нагревателя и выбросом материала ячейки в пространство между пуансонами (например, сборка 14/6 ниже 3 МН). Интенсивную экструзию при нагреве легко диагностировать по самопроизвольному изменению положения цилиндра прессы.

### 3.4.3. Деформируемые уплотнения

Толщина деформируемых уплотнений,  $t$ , и высота сжимаемой ячейки,  $h$ , взаимосвязанные параметры:  $t = \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \sqrt{\frac{3}{2}} h - b \right)$ . Значения  $t$  и  $h$  контролируются двумя деформируемыми системами: трехмерно сжимаемой ячейкой и двухмерно сжимаемыми прокладками. Размеры прокладок характеризуются соотношением толщины к диаметру (коэффициентом сжатия),  $t/2R$ . Радиус прокладок рассчитывается из выражения:

$$R = \sqrt{S_G / (3\pi)} = \sqrt{\left( \left( \pi \left( w + b/2 + t/\sqrt{2} \right) \right) - \left( b + \sqrt{2}t \right) \right) / \pi},$$

где  $S_G$  общая площадь прокладок.  $t/2R$  и среднее давление в прокладках,  $P_G$ , контролируется реологическими свойствами материала прокладок, а именно пределом текучести и внутренним трением (Wakatsuki, 1965; Okai and Yoshimot, 1971; Wakatsuki et al., 1972; Kamarad, 1980; Bandyopadhyay et al., 1981; Dunstan, 1989; Taniguchi et al., 1993).  $P_G$  можно выразить следующим образом:

$$P_G = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{(F - F_{cell})}{3S_G}, \quad (3.4.7)$$

где  $F$  - нагрузка USSA прессы,  $F_{cell}$  - нагрузка, потраченная на ячейку и  $3S_G$  площадь трех плоскостей прокладок.  $F_{cell}$  и  $S_G$  рассчитываются по формулам:

$$F_{cell} = 4 \times P \times \frac{\sqrt{3}}{4} b^2 = \sqrt{3} P \times b^2 \quad (3.4.8)$$

и

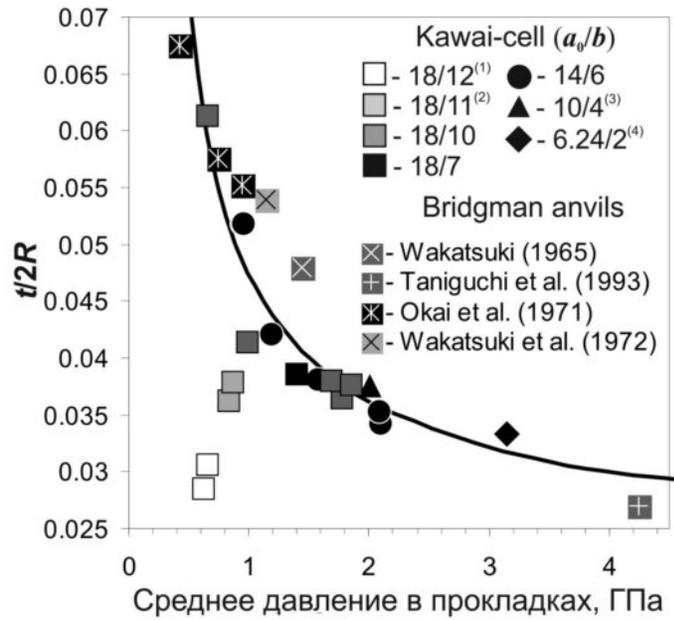
$$S_G = 3.14 \times \left( w + \frac{(\sqrt{2}t + b)}{2} \right)^2 - (\sqrt{2}t + b)^2. \quad (3.4.9)$$

Комбинируя уравнения 3.4.7-3.4.9 получаем среднее давление в прокладке:

$$P_G [\text{ГПа}] = \frac{F - \sqrt{3} P \times b^2}{3\sqrt{3} \times \left( 3.14 \times \left( w + \frac{\sqrt{2}t + b}{2} \right)^2 - (\sqrt{2}t + b)^2 \right)}. \quad (3.4.10)$$

Для “толстой” прокладки (т.е. для  $a_0/b \geq 1.8$ ),  $t/2R$  убывает экспоненциально с ростом давления в прокладках (Рис. 3.4.7). Фактически, установленная зависимость отражает критические значения  $t/2R = A_c = f(P_G)$  и хорошо согласуется с предшествующими результатами, полученными на наковальнях Бриджмана (Wakatsuki, 1965; Okai and Yoshimot, 1971; Wakatsuki et al., 1972; Taniguchi et al., 1993) (Рис. 3.4.7). В случае тонкой прокладки (т.е. для  $a_0/b < 1.8$ ), значения  $t/2R$  расположены ниже критической кривой  $A_c = f(P_G)$  и возрастают с увеличением соотношения  $a_0/b$  (Рис. 3.4.7). Это также наблюдали в экспериментах на наковальнях Бриджмана (Okai and Yoshimot, 1971; Wakatsuki et al., 1972; Taniguchi et al., 1993). Небольшое отличие связано с тем, что площадь прокладок в случае наковален постоянна и равна площади площадки (т.е.,  $R = const$ ). В связи с этим толщина прокладок при определенной нагрузке достигает критического значения,  $t_c = 2R_{const} \times A_c(P_G)$ . В случае Каваи ячейки объем прокладки не меняется и ее площадь увеличивается за счет растекания прокладки (т.е.,  $R \neq const$ ). Поэтому, при одинаковой нагрузке прокладки достигают сходные значения  $A_c$ , но варьируют по толщине. Сходство в закономерностях деформирования прокладок в ячейке Каваи и наковальнях Бриджмана указывает на то, что деформация

пирофиллитовых прокладок, а не деформация ячейки определяет геометрию системы в целом, т.е. значения  $t$  и  $h$ .



**Рис. 3.4.7.** Изменение отношения линейных размеров деформируемой пирофиллитовой прокладки (толщины к диаметру) с увеличением среднего давления в прокладке. <sup>(1)</sup> – (Stoyanov et al., 2010), <sup>(2)</sup> – (Shatskiy et al., 2009b), <sup>(3)</sup> – (Shatskiy et al., 2010a), <sup>(4)</sup> – (Litasov et al., 2010). Среднее давление в прокладках рассчитано по уравнению 3.4.10.

Усилие прессы, затраченное на сжатие прокладок, рассчитывается по формуле:

$$F_G = F - F_{cell} = F - \sqrt{3}b^2P . \quad (3.4.11)$$

По аналогии с моделью сжимаемой дискообразной прокладки (Wakatsuki et al., 1972) центральная часть (вокруг ячейки) деформируется в упругом режиме, в то время как в периферической части преобладают пластические деформации (Рис. 3.3.2с). Предполагается, что в пределах внешнего кольца прокладки (в зоне пластической деформации) давление возрастает экспоненциально от периферической части в сторону центра, в то время как в пределах центральной части (в зоне упругих деформаций) давление не меняется (Wakatsuki et al., 1972; Vandyopadhyay et al., 1981; Taniguchi et al., 1993) (Рис. 3.3.2). Считается, что вклад зоны пластических деформаций в  $F_G$  не превышает 1%

(Bandyopadhyay et al., 1981), т.е.  $F_G \approx S_E P$ , где  $S_E$  – площадь поверхности зоны упругих деформаций. Отсюда соотношение площади упругих деформаций и площади площадок выражается как

$$\frac{S_E}{S_T} = \frac{F}{\sqrt{3}b^2 P} - 1 \quad (3.4.12)$$

и отношение между площадью прокладок и площадью площадок:

$$\frac{S_G}{S_T} = \frac{\sqrt{3}}{b^2} \left( \pi \left( w + \frac{t}{\sqrt{2}} + \frac{b}{2} \right)^2 - (\sqrt{2} + b) \right). \quad (3.4.13)$$

Общая площадь прокладок и площадь зоны упругих деформаций возрастают с увеличением усилия прессы (Рис. 3.4.8., Табл. 3.4.1, 3.4.2). Это означает, что с увеличением нагрузки прессы все большая часть его усилия расходуется на деформацию прокладок. Поскольку в тонкой прокладке (т.е. при низком  $t/2R$ ) зона упругих деформаций расширяется быстрее, чем площадь прокладки (Рис. 3.3.2d) (Wakatsuki et al., 1972), низкое ограничение по давлению в сборках с малыми соотношениями  $a_0/b$  (Рис. 3.4.1a) связано с быстрым расширением зоны упругих деформаций в тонкой прокладке (Рис. 3.3.2d).

Отметим, что давления 24-25 ГПа, генерируемые восьмипуансонным блоком Каваи с WC пуансонами марки Toshiba “F”, значительно превышают предел для цилиндрической геометрии из аналогичного WC, в которой давления не могут превышать предел прочности материала (т.е.  $< 7$  ГПа) (Getting et al., 1993). Данный факт объясняется “массивной поддержкой”, которая обеспечивается пирамидальной формой пуансонов и использованием прокладок, обеспечивающих дополнительную поддержку граней пуансонов, прилегающих к рабочим площадкам. Аналогично наковальням, конические пуансоны способны выдерживать сжимающее напряжение (давление в ячейке)  $\sigma = P = nS$ , где  $n$  варьирует от 1 для цилиндрического пуансона до  $3x$  в случае когда угол полуконуса  $\theta = 90^\circ$  (Bridgman, 1952). В многопуансонном оборудовании принцип массивной поддержки сохраняется, но в несколько ином виде, чем в наковальнях Бриджмана. Средний телесный угол,

ограниченный сопряженными гранями пуансона, уменьшается с увеличением числа пуансонов (вершина пуансона становится острее).

**Табл. 3.4.1.** Размеры пиррофиллитовых прокладок после экспериментов.

Условия экспериментов					Измеренные		Рассчитанные параметры					
$a_0/b$ , мм	PM	$w_0$ , мм	$F$ , МН	$P$ , ГПа	$w$ , мм	$t$ , мм	$t/2R$	$w/b$	$t/b$	$P_G$ , ГПа	$S_G/S_T$	$S_E/S_T$
6.24/2	MgO*	3.4	5.7	31	9	0.7	0.033	4.50	0.350	3.14	145.9	25.61
10/4	MgO	3	8.0	21	12.5	1.15	0.038	3.13	0.288	2.01	76.3	12.75
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	4.7	17	13	1.18	0.035	2.17	0.197	0.83	40.0	3.40
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	1.5	7.7	10.5	1.35	0.047	1.75	0.225	0.33	28.6	2.12
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	2.5	10.5	12	1.3	0.041	2.00	0.217	0.48	35.3	2.82
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	2.5	10.5	12	1.28	0.040	2.00	0.213	0.48	35.3	2.82
12.2/6	ZrO <sub>2</sub> *	5	6.0	18	13	1.18	0.035	2.17	0.197	1.13	40.0	4.35
14/6	MgO	5	18.2	24	18.5	1.55	0.034	3.08	0.258	2.09	73.9	11.17
14/6	MgO	5	18.2	24	18.5	1.6	0.035	3.08	0.267	2.09	74.1	11.17
14/6	MgO	5	12.8	20	17.5	1.65	0.038	2.92	0.275	1.58	67.6	9.22
14/6	MgO	5	8.5	16.3	16	1.7	0.042	2.67	0.283	1.18	58.3	7.32
14/6	ZrO <sub>2</sub>	5	5.7	14.2	14	1.9	0.052	2.33	0.317	0.94	47.2	5.43
14/6	MgO	5	5.8	14.3	14	1.9	0.052	2.33	0.317	0.96	47.2	5.47
18/7	MgO	5	19.1	20.96	23.0	2.21	0.039	3.29	0.316	1.40	84.0	9.72
18/10	MgO	5	18.2	19.5	17.5	1.73	0.036	1.75	0.173	1.77	27.9	4.39
18/10	MgO	5	16.8	19	17	1.77	0.038	1.70	0.177	1.69	26.7	4.10
18/10	MgO	5	9.9	15.8	16	1.85	0.041	1.60	0.185	0.99	24.3	2.63
18/10	MgO	5	18.2	19.5	17	1.75	0.038	1.70	0.175	1.85	26.7	4.39
18/10	MgO	5	4.0	7.7	11	2.15	0.061	1.10	0.215	0.65	13.7	2.00
18/11	MgO	5	7.0	11	13.5	1.45	0.036	1.23	0.132	0.84	15.6	2.05
18/11	MgO	5	6.9	11	13	1.48	0.038	1.18	0.135	0.87	14.7	2.01
18/12	MgO	5	7.8	11	16.8**	1.4 <sup>(1)</sup>	0.029	1.4	0.117	0.74	19.0	1.86
18/12	MgO	5	7.8	11	16.2**	1.5 <sup>(1)</sup>	0.031	1.35	0.125	0.74	18.2	1.86

*Примечания:* \* – PM со сточенными ребрами; \*\* – рассчитано из исходного объема прокладок; <sup>(1)</sup> – (Stoyanov et al., 2010). Символы приведены в номенклатуре. Точность измерения  $w$  и  $t$  составляет  $\pm 0.5$  и  $\pm 0.1$  мм, соответственно.

Однако, в многопуансонном блоке пуансоны поддерживают друг друга через деформируемые уплотнения. Последние компенсируют уменьшение телесного угла (Hall, 1964, 1966). Следуя модели, предложенной Банди (Bundy, 1977; 1988), и делая допущение, что давление в центре ячейки и на ребрах рабочих площадок восьмипуансонного блока Каваи одинаковы, выражение Банди (см. стр. 592 в работе Bundy, 1977) принимает следующую форму:

$$P = 2S \ln \left( \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}}} \frac{w}{b} \right). \quad (3.4.14)$$

Для того чтобы минимизировать сдвиговые напряжения в пуансоне, ширина деформированной прокладки ( $w$ ) должна удовлетворять неравенству  $\frac{w}{b} > \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi}} \exp\left(\frac{P}{2S}\right)$ , т.е. отношение  $w/b$  должно быть выше кривых предела текучести (черная линия) и прочности (красная линия) пуансона (Рис. 3.4.9). Из диаграммы видно, что по мере приближения конкретно взятой сборки к пределу по давлению отношение  $w/b$  приближается к пределу прочности пуансона. Это означает, что выбранная исходная ширина прокладок (или их объем) являются оптимальными, т.е. минимально возможными для предотвращения разрушения пуансонов при максимальной нагрузке (на пике эффективной работы сборки).

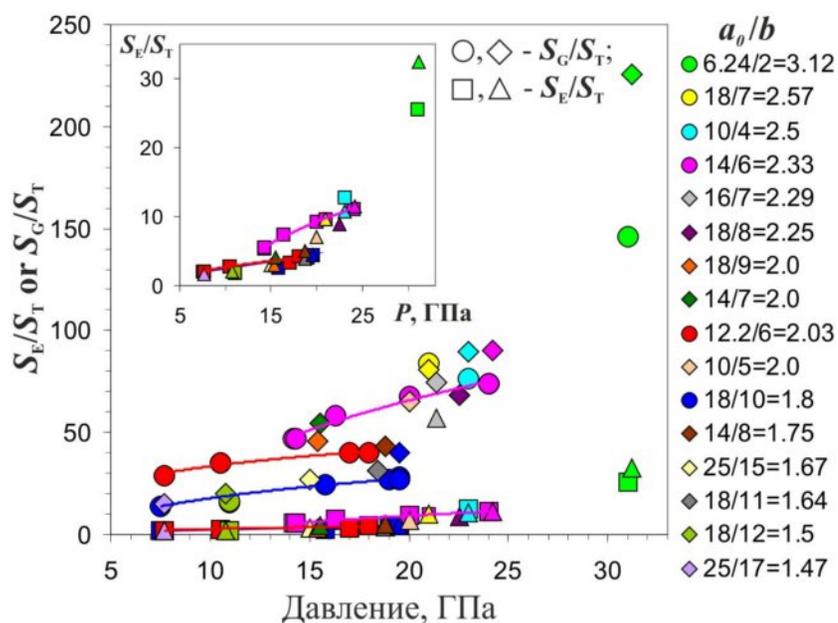
С точки зрения принципа “массивной поддержки” увеличение ширины прокладки снижает интенсивность пластического течения и риск разрушения пуансона. Однако одновременно с этим увеличение ширины прокладки уменьшает эффективность генерации давления по причине перераспределения

**Табл. 3.4.2.** Рассчитанные размеры деформированных прокладок.

$a_0/b$	$P$ , ГПа	$F$ , МН	$t_0$ , мм	$w_0$ , мм	$w$ , мм	$w/b$	$t$ , мм	$t_p$ , мм	$S_G/S_T$	$S_E/S_T$
25/17	7.7	10.2	3.77	6	20.4	1.20	2.20	1.35	15.3	1.63
25/15	15.0	23.5	4.71	6	26.0	1.73	2.35	0.82	26.9	3.02
18/12	10.8	8.0	2.83	5	16.8	1.40	1.70	0.84	19.8	1.98
18/11	18.4	18.8	3.30	5	20.7	1.88	1.78	0.41	31.4	3.87
18/10	19.5	18.2	3.77	5	21.8	2.18	1.85	0.49	39.9	4.39
18/9	15.4	8.5	4.24	5	21.3	2.37	1.91	0.90	45.4	2.92
18/8	22.5	24.5	4.71	5	24.0	2.99	1.97	0.62	68.1	8.84
14/8	18.8	12.6	2.83	5	18.1	2.26	1.58	0.51	43.5	5.07
18/7	21.0	19.1	5.19	5	23.2	3.32	2.21	0.86	81.1	9.72
16/7	21.4	18.6	4.24	5	21.9	3.13	1.84	0.70	74.5	9.27
14/7	15.5	6.8	3.30	5	18.2	2.60	1.65	0.83	54.7	4.13
14/6	24.2	18.8	3.77	5	20.8	3.46	1.71	0.58	90.3	11.46
10/5	20.0	7.0	2.36	4	14.3	2.86	1.24	0.48	65.4	7.08
10/4	23.0	7.5	2.83	3	13.9	3.48	1.15	0.43	89.7	10.77
9.7/3.5	22.5	7.1	2.90	6	17.2	5.58	1.50	0.77	180.0	13.87
9.7/3.5	22.5	4.8	2.90	4	14.3	4.91	1.23	0.56	125.5	9.05
6.24/2	31.2	7.2	2.00	3.4	11.2	4.08	0.91	0.34	225.6	32.40

*Примечания:* Размеры деформированных прокладок, рассчитанные из их исходного объема с допущением, что  $t/2R = 0.035$ , а средняя толщина прокладки:  $t_{\text{Aver}} = (t + t_p)/2$ .

усилия пресса с ячейки на прокладки и боковые поверхности пуансонов. Важно соблюдение баланса между фактором массивной поддержки (широкая прокладка, предотвращающая разрушение пуансона) и эффективности генерации давления (узкая прокладка, большая часть усилия пресса приложена к ячейке). Потеря усилия пресса на сжатие прокладок пропорционально их площади:  $F_G \propto w^2$ . Например, в случае сборки 9.7/3.5 с ячейкой из  $ZrO_2$ , увеличение  $w_0(w)$  с 4.0 (14.3) до 6.0 (17.2) мм расширяет диапазон упругих деформаций пуансонов с 24.7 до 26.9 ГПа. Однако 9 % выигрыш в максимальном давлении требует 48 % увеличения нагрузки пресса. Чтобы генерировать 22.5 ГПа в первом случае требуется нагрузка 4.8 МН, а во втором 7.1 МН. В силу крайне малого увеличения  $\ln(w/b)$  с увеличением  $w/b$ , использование пуансонов из материалов с большим запасом прочности, чем



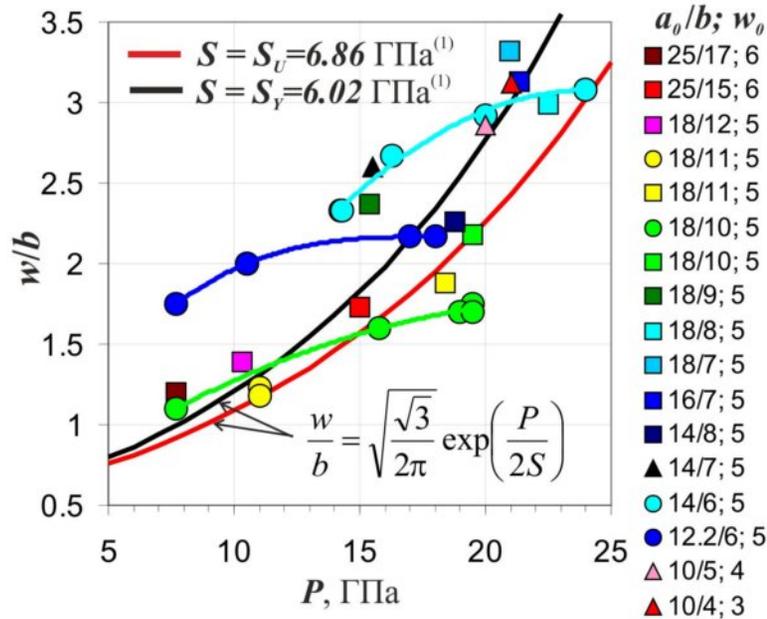
**Рис. 3.4.8.** Изменение отношений площадей зоны упругих деформаций ( $S_E$ ) ко всей площади прокладок ( $S_G$ ) либо к площади рабочих площадок ( $S_T$ ) с увеличением давления. Кружками и квадратами отмечены данные, рассчитанные исходя из ширины прокладок измеренных после эксперимента (Табл. 3.4.1). Ромбами и треугольниками отмечены данные рассчитанные исходя из расчетной ширины прокладок (Табл. 3.4.2).

WC марки Toshiba “F” является наиболее перспективным в плане дальнейшего усовершенствования многопуансонного оборудования (Shatskiy et al., 2011b).

Для упрощения дискуссии в главе 3.4.2 было сделано допущение о том, что ребра ячейки не меняют своего положения относительно центра (т.е. ячейка не вытекает в зазоры между пуансонами (Рис. 3.4.3с). В действительности при недостаточной сбалансированности ячейки (слишком большое соотношение  $a_0/b$ ) либо высоких давлениях в ячейке экструзия имеет место (Рис. 3.3.3). Например, для сборок 14/6 и 18/10,  $(L - a_0)/a_0$  возрастает до 15% при 24 ГПа и до 13% при 19.5 ГПа, соответственно. Масштаб экструзии можно также рассчитать из толщины деформированных прокладок:

$$\frac{L - a_0}{a_0} = \left( -12t(b + t/\sqrt{2}) + \sqrt{(12t(b + t/\sqrt{2}))^2 - 48t(V - \Delta\rho V_0)} \right) / (12ta_0), \quad (3.4.15)$$

где  $V$  - объем деформированной ячейки и  $\Delta\rho$  разница пористостей ячейки до и после компрессии.



**Рис. 3.4.9.** Изменение толщины прокладок (нормализованной к размеру рабочей площадки) с увеличением давления в ячейке. Данные сопоставлены с теоретическим минимумом, ограничивающим пластическое течение пуансонов (черная линия) и хрупкие деформации (красная линия). Кружками отмечены ширина, рассчитанная из известной зависимости  $A_c =$

$f(P_G)$  (Рис. 3.4.7) и исходного объема прокладок. <sup>(1)</sup> – Предел прочности ( $S_U$ ) и предел текучести ( $S_Y$ ) WC пуансонов марки Toshiba “F” (Getting et al., 1993).

Исходя из расчета по уравнению 3.4.15, ширина максимальной экструзии для сборки 14/6 и 18/10 соответствует пористости 9-11% при давлениях 19-24 ГПа. Объем реальной экструзии (Рис. 3.3.3) можно рассчитать из соотношения:

$$\frac{V_{Ext}}{V_0} = \frac{V_{Apex} - \Delta\rho \times V_0}{V_0} = \frac{\left(a_0 - \frac{3}{\sqrt{2}}t\right)^3 - b^3 - \Delta\rho \times a_0^3}{a_0^3}. \quad (3.4.15)$$

Для сборок 14/6 и 18/10 с  $w_0 = 5$  мм, отношение  $V_{Ext}/V_0$  достигает 15% при 24 ГПа и 13% при 19.5 ГПа, при допущении, что  $\Delta\rho = 9 - 11$  %. Очевидно, что давление в ячейке пропорционально степени ее сжатия,  $\Delta V$ .  $V_{Ext}$  снижает  $\Delta V$  понижая эффективность генерации давления,  $P \propto \Delta V/V_0 = (V_{Apex} - V_{Ext})/V_0$ . Когда  $dV_{Ext}/dZ_{\perp}$  приближается к  $dV_{Apex}/dZ_{\perp}$ , прирост давления в ячейке прекращается.

Максимальное напряжение сдвига, которому может противодействовать прокладка, пропорционально пределу текучести материала прокладки и коэффициенту его внутреннего трения (Moss and Goettel, 1987). Отметим, что выше 10-15 ГПа коэффициент трения между прокладками и пуансонами не имеет значения, поскольку его значения приближаются к теоретическому максимуму (см. Рис. 2с в работе (Dunstan, 1989)). Поэтому, экструзия прокладки может быть минимизирована путем использования материала с более высоким пределом текучести (King, 1965; Okai and Yoshimot, 1971; Onodera et al., 1980; Fontanari et al., 2006; Stewart et al., 2006). Действительно, экспериментально показано, что последовательное повышение предела текучести пиррофиллитовых прокладок путем их предварительного отжига (Wakatsuki et al., 1972) сопровождается увеличением объема деформированной ячейки при сходных нагрузках (Zhai et al., 2008). Это обеспечивает запас хода пуансонов для достижения более высоких давлений (Wakatsuki et al., 1972; Ito et al., 2010).

Однако отметим, что ожидаемый эффект наблюдается в диапазоне давлений выше 25 ГПа (Ito et al., 2005; Tange et al., 2008; Ito et al., 2010), т.е. выше предельного давления для пуансонов марки Toshiba “F”. Поэтому повышение эффективности генерации давления, путем использования изотропных материалов с более высоким пределом текучести, чем сырой пирофиллит, возможно, но требует одновременной замены пуансонов с WC на SD (алмазный спек). Возможность использование альтернативных материалов и комбинированных прокладок приведена в сопроводительном материале в соответствующей работе автора (Shatskiy et al., 2011b). В заключении отметим, что на сегодняшний день пирофиллит является оптимальным материалом прокладок для генерации давлений до 24 ГПа в ячейках из пористого MgO и ZrO<sub>2</sub>, сжимаемых WC пуансонами.

#### ***3.4.4. Ячейка высокого давления***

В аппаратах высокого давления ячейка выполняет роль среды, передающей давление образцу, и одновременно роль термического изолятора вокруг нагревателя. В идеале материал ячейки должен иметь минимальную сжимаемость и обеспечивать максимальную гидростатичность. Одновременно с этим материал ячейки должен обладать низкой теплопроводностью и электропроводностью и высокой температурой плавления. Очевидно, что ячейка должна иметь минимум компонентов, чтобы максимизировать температуру солидуса системы в целом и не реагировать с другими деталями (капсулой, нагревателем изолирующими втулками и термопарой). Совокупность этих требований наиболее полно удовлетворяется использованием керамик на основе MgO и ZrO<sub>2</sub> (Табл. 3.4.3) (Shatskiy et al., 2010a).

MgO наиболее удачный материал ячейки высокого давления с точки зрения отсутствия фазовых превращений во всем интервале рабочих P-T параметров многопуансонных аппаратов. К его недостаткам относится высокая

теплопроводность (Hernlund et al., 2006). Этот недостаток не столь критичен в случае малого относительного размера нагревателя,  $V_{Heater}/V_0$ . Например, в случае относительного объема нагревателя 1.5 и 4.5 %, керамика на основе MgO обеспечивает теплоизоляцию, достаточную для нагрева до 1600 °С в сборке 5/1.5 с нагревателем из TiB<sub>2</sub> (Katsura et al., 2009) и до 1900 °С в сборке 6.2/2 с LaCrO<sub>3</sub> нагревателем (Litasov and Ohtani, 2009), соответственно. Вместе с тем в случае максимизации нагревателей до 12-13% от объема ячейки (как на рисунке 3.2.3), температурный предел опускается до 1100-1300 °С. Одновременно с этим укорачивается длительность экспериментов и срок службы пуансонов.

**Табл. 3.4.3.** Спецификация керамик широко используемых в качестве материала ячеек

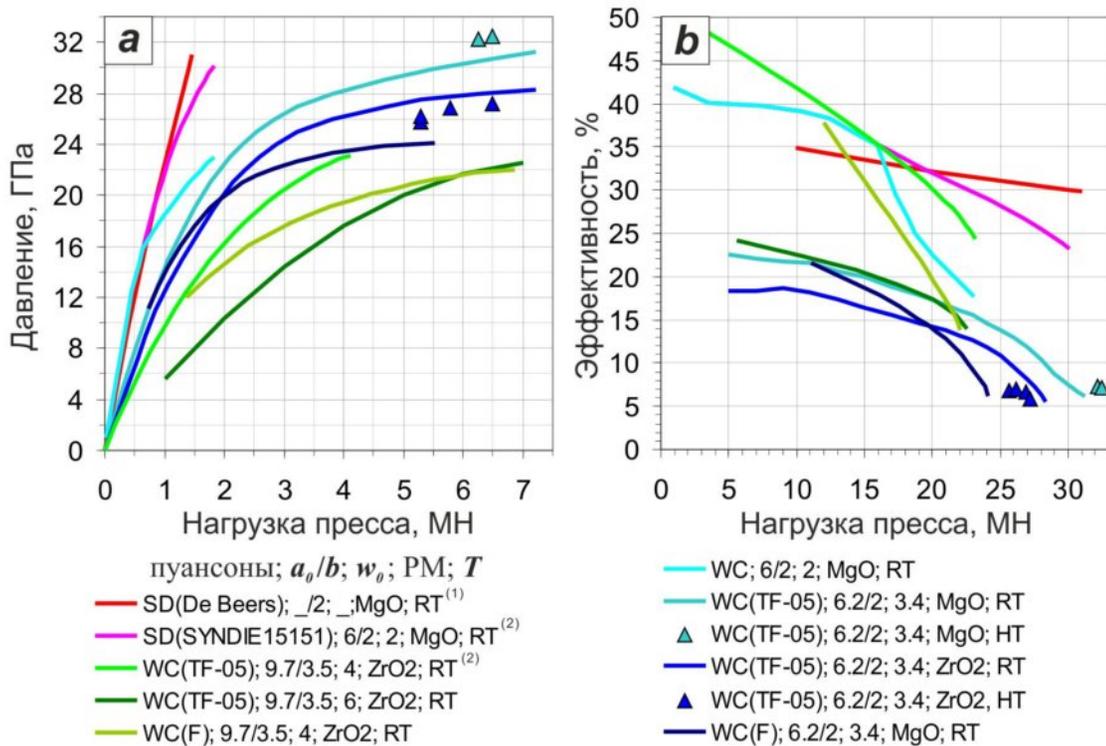
Производитель	MINO YOGYO CO., LTD		
Марка	OM-CR	OM-CO	OZ-8C
Состав	MgO+5%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO+17%CoO	ZrO <sub>2</sub> +8%CaO
Пористость, %	31.3	25.7	30.9
Удельный вес	3.6	3.8	4.6
Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	2.5	2.8	3.1
Сопrotивление раздавливанию в холодную, МПа	130	140	78
Твердость, МПа	400	850	350

Другим распространенным материалом ячеек является полуспеченная керамика на основе ZrO<sub>2</sub>. В отличие от MgO, ZrO<sub>2</sub> имеет низкую теплопроводность. К недостаткам ZrO<sub>2</sub> относится ряд фазовых превращений с потерей объема. ZrO<sub>2</sub>, частично стабилизированная 8 мол% CaO (OZ-8C; Mino Yogyo Co., Ltd) состоит из моноклинного полиморфа ( $P2_1/c$ ) с плотностью 5.6 г/см<sup>3</sup> и тетрагонального высокобарического полиморфа ( $P4_2/nmc$ ) с плотностью 6.1 г/см<sup>3</sup>. Выше 4 ГПа, моноклинная фаза трансформируется, либо в орторомбическую фазу I ( $Pbca$ ) с плотностью 6.1 г/см<sup>3</sup> (Suyama et al., 1985), что происходит ниже 600 °С (Ohtaka et al., 1991), либо в тетрагональную фазу при более высоких температурах (Block et al., 1985). Выше 12.5 ГПа обе фазы орторомбическая фаза I и тетрагональная фаза трансформируются в орторомбическую фазу II ( $Pnma$ ). Данный переход сопровождается 9 % потерей

объема (Ohtaka et al., 2001, 2005). Непосредственный эффект материала ячейки на эффективность генерации давления проиллюстрирован на рисунке 3.4.10. На рисунке 3.4.10а показаны результаты калибровки MgO и ZrO<sub>2</sub> ячейки при комнатной температуре для сборки 6.2/2 и WC пуансонов марки “TF-05” WC, полученные в работе (Litasov and Ohtani, 2009). Из графика видно, что MgO ячейка обеспечивает более высокую эффективность генерации давления. Интересно то, что различия проявляются даже в экспериментах без нагрева. Это связано с тем, что фазовые переходы в ZrO<sub>2</sub> реализуются и при комнатной температуре, но с некоторым запозданием: из моноклинной в орторомбическую фазу I при 10 ГПа и в орторомбическую фазу II выше 22 ГПа (Leger et al., 1993; Desgreniers and Lagares, 1999). Дополнительно различия могут быть связаны с большей остаточной пористостью ZrO<sub>2</sub> (см. Рис. 4 в работе (Onodera et al., 1980), и как следствие большей сжимаемостью ZrO<sub>2</sub> керамики (Shatskiy et al., 2010a). Поскольку переход из моноклинной в орторомбическую фазу I и затем орторомбическую фазу II относятся к реконструктивным переходам или переходам типа смещения, соответственно, их инициализация требует либо избыточного давления (Ohtaka et al., 2001), либо нагрева. В связи с этим нагрев в ячейке из ZrO<sub>2</sub> сопровождается падением давления (Рис. 3.4.10а) (Litasov and Ohtani, 2009).

Несмотря на недостаток связанный с уменьшением объема, в экспериментах с нагревом выше 1000 °С при большом размере нагревателя,  $V_{Heater}/V_0 \gg 5\%$ , использование ZrO<sub>2</sub> неизбежно. Компромиссным вариантом является использование ячеек, комбинированных из MgO октаэдра и термоизолирующих вставок из ZrO<sub>2</sub> вокруг и с торцов нагревателя (Walter et al., 1995; Hernlund et al., 2006; Leinenweber et al., 2006; Stewart et al., 2006; Stoyanov et al., 2010; Shatskiy et al., 2011b). Минимизация ZrO<sub>2</sub> в ячейке должна увеличивать эффективность генерации давления. Вместе с тем, минимизация объема теплоизолятора повышает теплоотвод из ячейки. Поэтому для

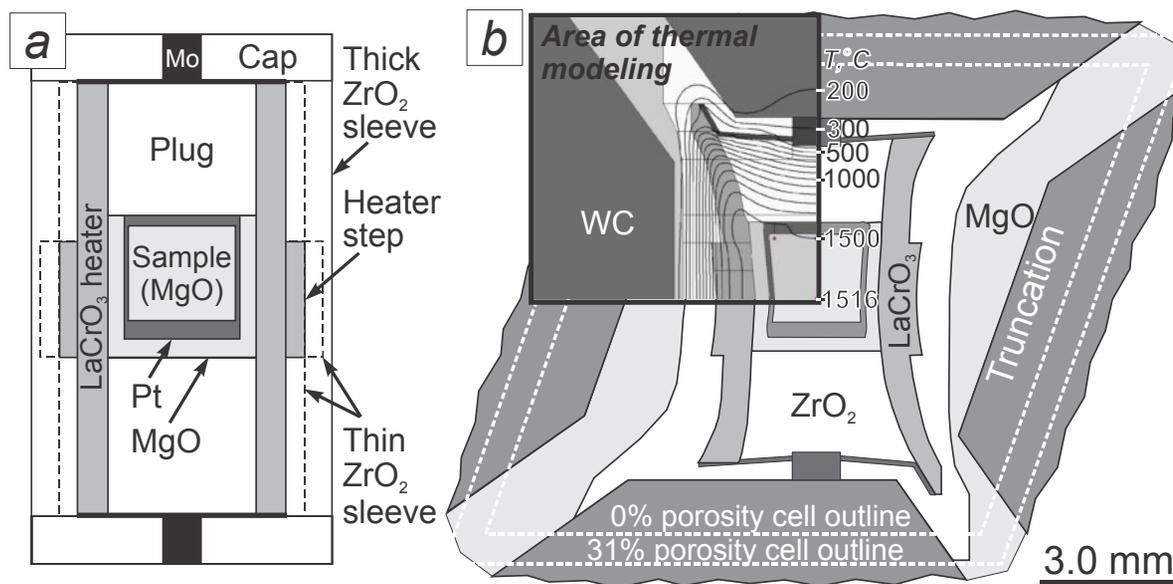
достижения одной и той же температуры при меньшей толщине теплоизолятора требуется больший теплоток от нагревателя, т.е. большая



**Рис. 3.4.10.** Влияние материала пуансонов, ячейки и прокладок на эффективность генерации давления в ячейке Кавая. (а) Зависимость давления в ячейке от нагрузки пресса. (б) Зависимость эффективности генерации давления от давления в ячейке. <sup>(1)</sup> - (Ito et al., 1998). <sup>(2)</sup> - (Kondo et al., 1993). RT – калибровка при комнатной температуре. HT – калибровка при высокой температуре.

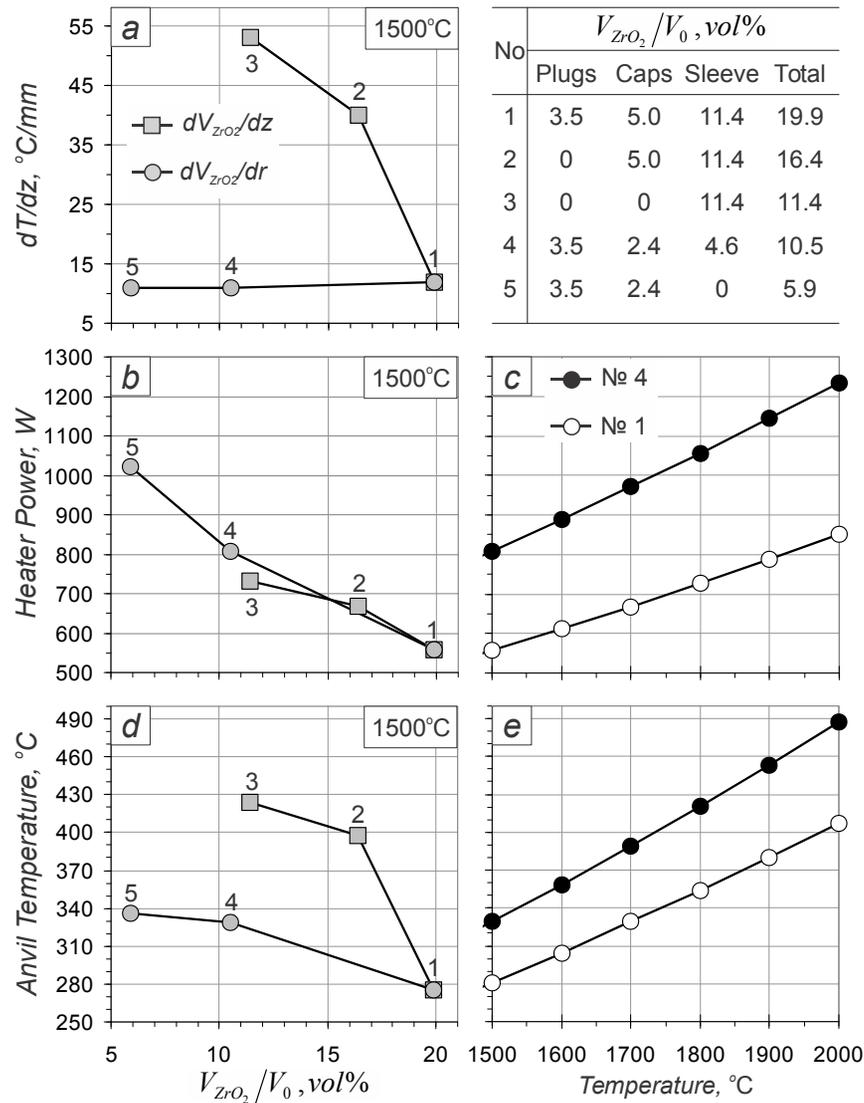
мощность, подаваемая на нагреватель и, как следствие, его более высокая температура. Последнее обуславливает большие температурные неоднородности по образцу и снижает максимальную температуру, до которой можно нагреть образец (поскольку каждый нагреватель имеет ограничение по температуре). Высокая мощность, подаваемая на нагреватель (>800 Вт), приводит к перегреву пуансонов (>300°C), что интенсифицирует их деформацию и экструзию ячейки и прокладок. Это сопровождается неконтролируемым падением давления в образце и приводит к скорому

разрушению дорогостоящих пуансонов. Таким образом, оптимизация ячейки требует подбора минимального соотношения  $V_{ZrO_2}/V_0$ , достаточного для обеспечения теплоизоляции.



**Рис. 3.4.11.** Иллюстрация сборки 14/6 для термического анализа с помощью алгоритма (Hernlund et al., 2006). (a) Исходная геометрия деталей из  $ZrO_2$  (таблеток, цилиндров и втулок), окружающих образец. (b) Разрез деформированной ячейки на примере сборки с максимальным объемом деталей из  $ZrO_2$ . Верху слева приведена четверть ячейки, смоделированной с помощью программы моделирования температурного поля.  $LaCrO_3$  heater = трубчатый нагреватель из хромита лантана; heater step = ступень на нагревателе; Mo = молибденовый токоввод; truncation = рабочая площадка пуансона; plug = цилиндрическая вставка из  $ZrO_2$ ; sample (MgO) = образец, в данном случае MgO; Pt = платиновая капсула.

Автором был проведен численный анализ влияния толщины теплоизолирующего слоя на эффективность теплоизоляции путем последовательного замещения деталей из  $ZrO_2$ , пробок (plugs), крышек (caps) в аксиальном направлении и втулок (sleeves) в радиальном на детали из MgO (Рис. 3.4.11a). Эффективность термоизоляции охарактеризована величиной аксиального термического градиента, мощностью подаваемой на нагреватель и температурой пуансонов на примере сборки 14/6 с соотношением  $V_{Heater}/V_0 =$



**Рис. 3.4.12.** Эффективность термической изоляции в сборке 14/6, охарактеризованная величиной термического градиента ( $dT/dz$ ) (а), мощностью подаваемой на нагреватель (heater power (Вт) (b, c) и температурой рабочих площадок пуансонов (anvil temperature) (d, e), в зависимости от количества  $ZrO_2$  в ячейке ( $V_{ZrO_2}/V_0$ , об.%) (a, b, d) и температуры образца (c, e). Данные получены с использованием алгоритма разработанного Херланд с соавторами (Hernlund et al., 2006).  $V_{Heater}/V_0$  – объем  $ZrO_2$  нормированный на объем октаэдрической ячейки с ребром 14 мм,  $V_0 = 1293 \text{ мм}^3$ .  $dT/dz$  = температурный градиент вдоль оси нагревателя.  $dV_{ZrO_2}/dz$  и  $dV_{ZrO_2}/dr$  изменение объема  $ZrO_2$  в аксиальном и радиальном направлениях, соответственно. Таблица сверху справа показывает различные компоновки ячеек, пронумерованные от 1 до 5. Соответствующие номера помечены на графиках.

12% (Рис. 3.4.12). Моделирование проведено с использованием специально разработанного алгоритма (Hernlund et al., 2006). Геометрия и размеры элементов деформированной ячейки взяты из постэкспериментальных ячеек (Рис. 3.4.11b). Последовательная замена  $ZrO_2$  на  $MgO$  с торцов и внутри нагревателя увеличивает температурный градиент в 3-4 раза (Рис. 3.4.12a). Хотя уменьшение толщины  $ZrO_2$  втулок до 0.4 мм не влияет на градиент температуры (Рис. 3.4.12a), оно сопровождается значительным ростом мощности, подаваемой на нагреватель (~800 Вт при 1500 °С и ~1050 Вт при 1800 °С), и как следствие разогревом пуансонов (~330 °С при 1500 °С и ~420°С при 1800 °С) (Рис. 3.4.12с,ф). Результаты наглядно демонстрируют, что с целью повышения эффективности генерации давления соотношение  $V_{ZrO_2}/V_0$  может быть уменьшено до 20 об%. Однако дальнейшее уменьшение объема теплоизолятора нежелательно.

Для относительного объема нагревателя  $V_{Heater}/V_0 = 12 \%$ , оптимальная конфигурация ячеек с ребром 14, 16 и 18 мм включает  $MgO$  октаэдр с  $ZrO_2$  крышками (plugs) толщиной ~ 1.0 с обеих сторон нагревателя,  $ZrO_2$  цилиндрами внутри нагревателя над и под образцом и  $ZrO_2$  втулку толщиной ~1.0 мм снаружи нагревателя (Рис. 3.2.3 и 3.4.11а). Данные конфигурации ячеек удовлетворяют оптимальному соотношению  $V_{ZrO_2}/V_0 = 20 \%$  и могут быть рекомендованы для нагрева в образце до 1900 °С в интервале 19-24 ГПа, при использовании сборок 14/6, 16/7 и 18/10.

### ***3.5. Методика исследования фазовых взаимоотношений в карбонатных системах***

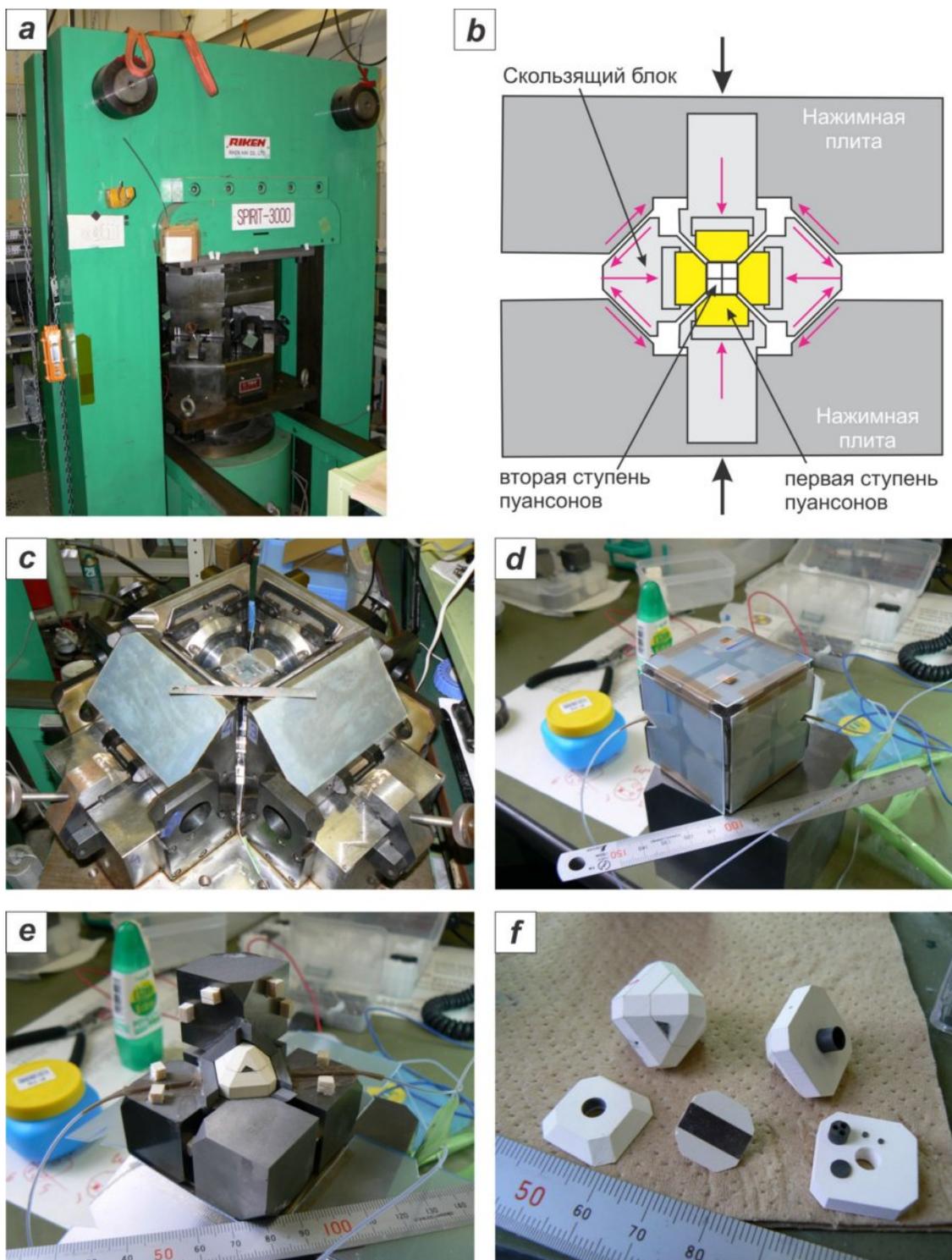
Для исследования фазовых взаимоотношений в карбонатных системах использовали три типа экспериментов при высоких давлениях и температурах: (1) закалочные эксперименты на прессовых аппаратах Каваи, (2) закалочные эксперименты на беспрессовых аппаратах разрезная сфера (БАРС) и (3)

рентгенографические *in situ* эксперименты на аппаратах Каваи с использованием синхротронного излучения.

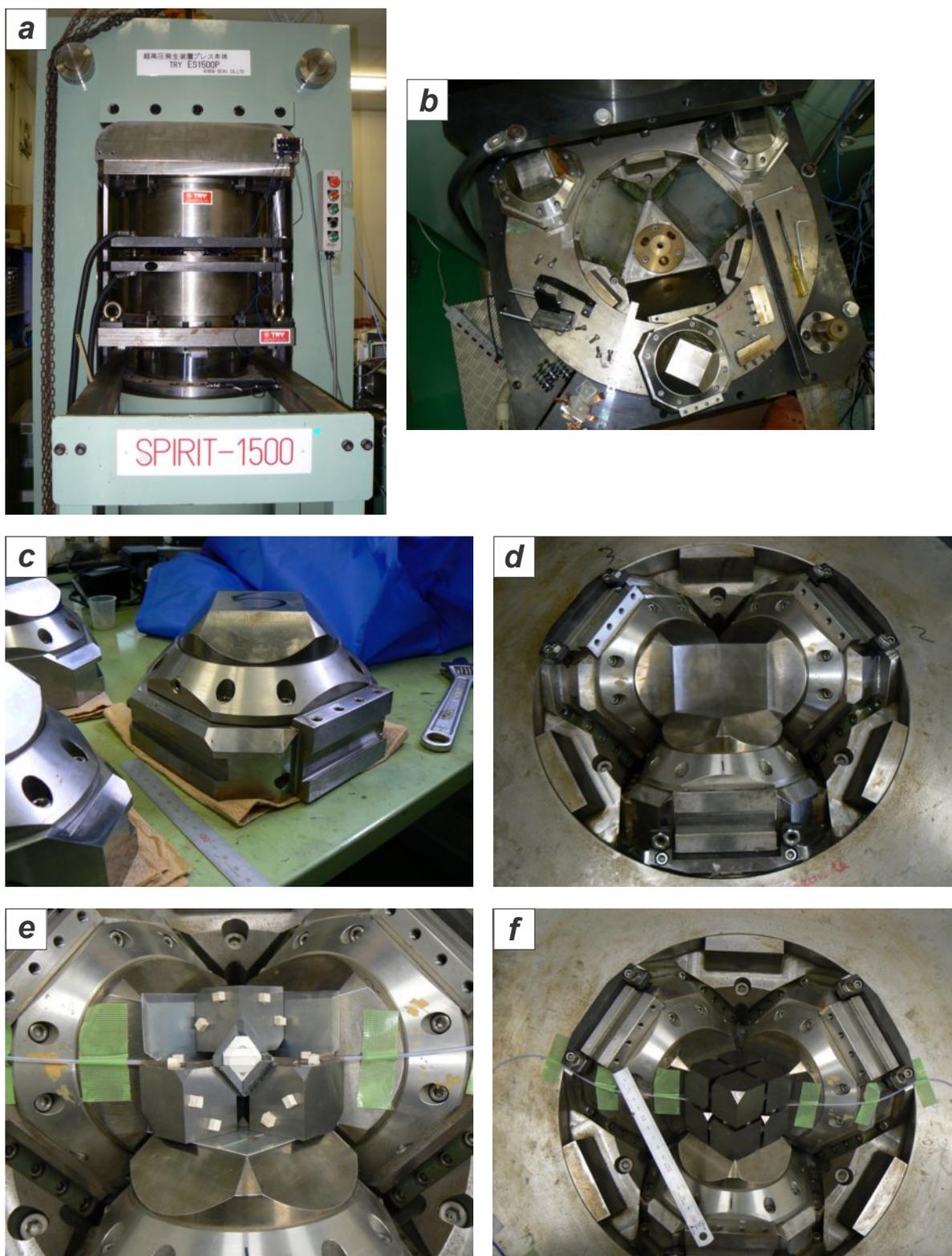
### **3.5.1. Закалочные эксперименты на аппаратах Каваи**

Эксперименты проведены с использованием восьмипуансонного блока (Kawai et al., 1973) и гидравлических прессов типа DIA (Osugi et al., 1964) (Рис. 3.5.1), а также клинового аппарата (то же, что и разрезная сфера) (Lloyd et al., 1963) (Рис. 3.5.2), установленных в Университете Тохоку (Сендай, Япония). В качестве материала ячейки использовали полуспеченную керамику на основе  $ZrO_2$  (Рис. 3.5.1f), ее спецификация приведена в работе (Shatskiy et al., 2010a). Ячейка имела форму октаэдра с длиной ребра 20.5 мм со сточенными вершинами и ребрами. Керамические детали ячейки отжигали при 950 °С в течении 2 часов, после чего хранили в вакуумном шкафу при 130 °С. Сжатие ячейки осуществляли треугольными площадками (с ребром 12 мм) WC пуансонов. Для запираения сжимаемого объема и массивной поддержки пуансонов использовали деформируемые уплотнения из сырого пирофиллита (4 мм толщиной и 4 мм шириной).

Калибровка по давлению проведена при комнатной температуре с использованием фазовых переходов в  $Bi$  при 2.5 и 7.7 ГПа (Decker et al., 1972) и  $Va$  при 5.5 ГПа (Haugarth et al., 1967). Переходы фиксировали по изменению электросопротивления реперных веществ (Shatskiy et al., 2011b).  $Va$  проволоку покрывали силиконовой смазкой для предотвращения окисления. Калибровка по давлению при высокой температуре проведена с использованием фазовых переходов в  $SiO_2$  (кварц-коэсит) при 1100 °С (Bohlen and Boettcher, 1982) и  $CaGeO_3$  при 1100 °С (Ono et al., 2011) (Рис. 3.5.3). Обе калибровки (при 27 и 900-1500 °С) совпадают в пределах  $\pm 0.5$  ГПа.

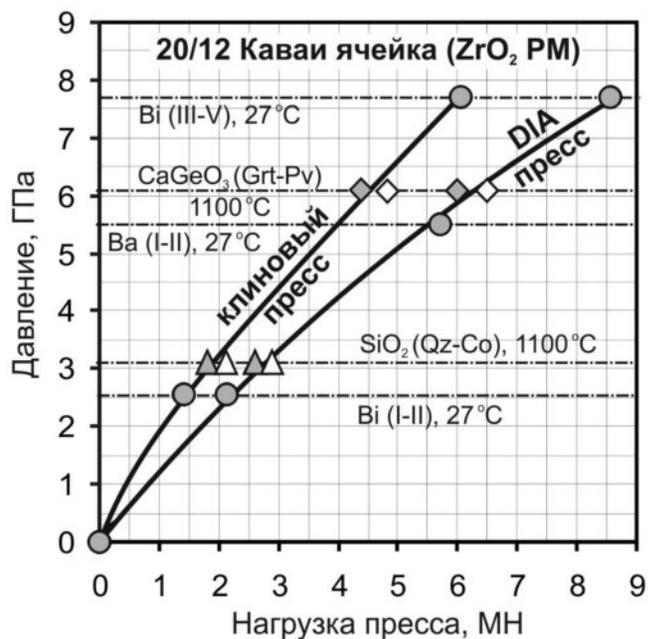


**Рис. 3.5.1.** Оснастка гидравлического пресса типа DIA (сокращение от diamond) конструкции (Osugi et al., 1964). Пресс установлен в Университете Тохоку (Сендай, Япония). (а) Общий вид 3000 тонного пресса. (б) Схема DIA блока. (с) Фотография DIA блока. (д) Многопуансонный блок внутренней ступени Каваи. (е) Открытый блок Каваи с октаэдрической ячейкой в центре. (ф) Детали ячейки высокого давления.

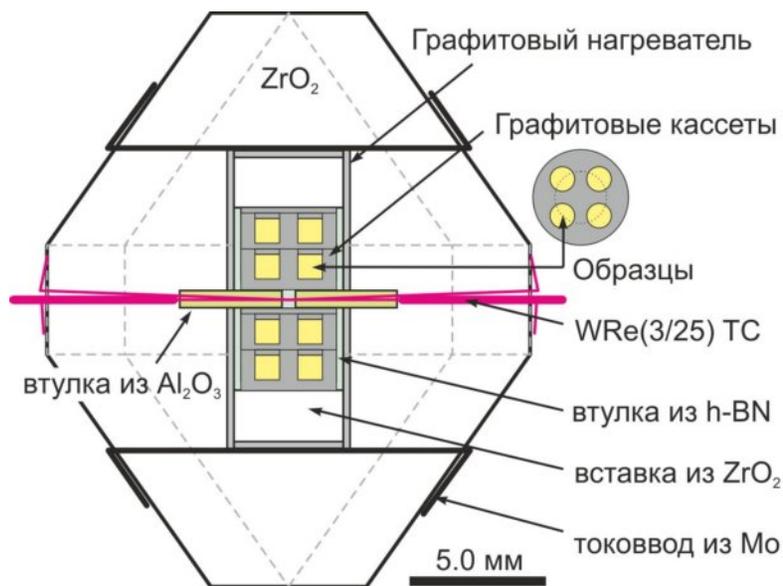


**Рис. 3.5.2.** Оснастка гидравлического клинового пресса (Lloyd et al., 1963). Пресс установлен в Университете Тохоку (Сендай, Япония). (а) Общий вид 1500 тонного пресса. (б) Нижняя нажимна плита с выемкой для клиновидных пуансонов в разобранном виде. (с) Стальная площадка с клиновидным основанием. (д) Нижняя нажимная плита в собранном виде. (е)

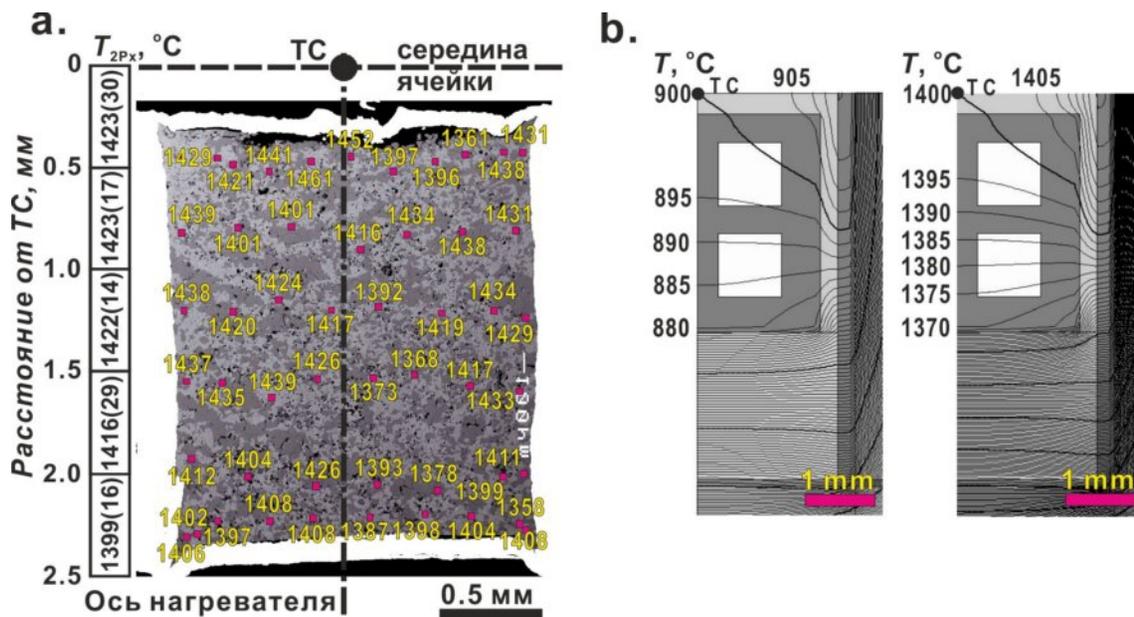
Нажимная плита с открытым восьми-пуансонным блоком Каваи типа и октаэдрической ячейкой в центре. (f) Нажимная плита и Каваи блок в собранном виде.



**Рис. 3.5.3.** Зависимость давления в  $ZrO_2$  ячейке 20.5/12 от нагрузки пресса (клинового или DIA).



**Рис. 3.5.4.** Схема ячейки высокого давления для исследования фазовых взаимоотношений в карбонатных системах при 6 ГПа с использованием Каваи аппаратов.

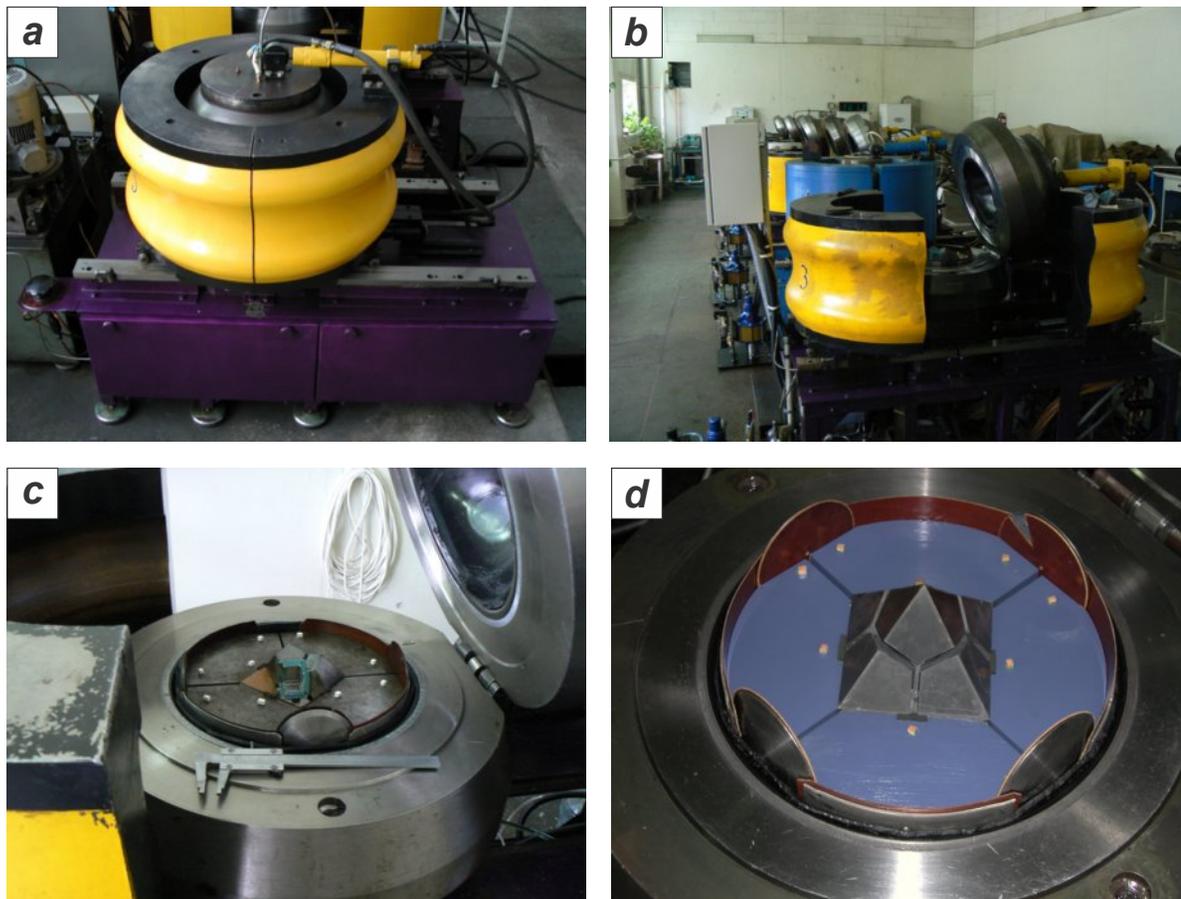


**Рис. 3.5.5.** Распределение давления в рабочем объеме октаэдрической ячейки с ребром 20.5 мм, сжимаемой треугольными площадками с ребром 12 мм до давления 6 ГПа: (а) по данным картирования с использованием двупироксенового термометра, (б) по результатам моделирования с использованием модели Херланда (Hernlund et al., 2006).

Схема конструкции ячейки высокого давления показана на рисунке 3.5.4. В центральной части ячейки внутри графитового нагревателя (диаметром 4.0/4.5 мм и длиной 11 мм) размещали 4 графитовые кассеты (диаметром 3.5 мм) с цилиндрическими полостями, заполненными образцами. Каждая кассета содержала 4 образца диаметром 0.9 мм. Для измерения температуры использовали  $W_{97}Re_3/W_{75}Re_{25}$  термопару толщиной 0.1 мм, изолированную от нагревателя втулками из  $Al_2O_3$  (диаметром 0.3/0.6 мм). Соединение термопары размещали по центру нагревателя, а холодные концы за пределами прессы при комнатной температуре. Максимальный радиальный и осевой температурные градиенты в объеме, занимаемом образцами, оценен с использованием двупироксенового термометра (Brey and Kohler, 1990), а также специальной программы, моделирующей распределение температуры в ячейке (Hernlund et al., 2006) (Рис. 3.5.5). Согласно этим данным градиент вдоль оси нагревателя не превышает 10 °С/мм, а в радиальном направлении 5 °С/мм. Таким образом, максимальная разница температур между образцами не превышает 20 °С.

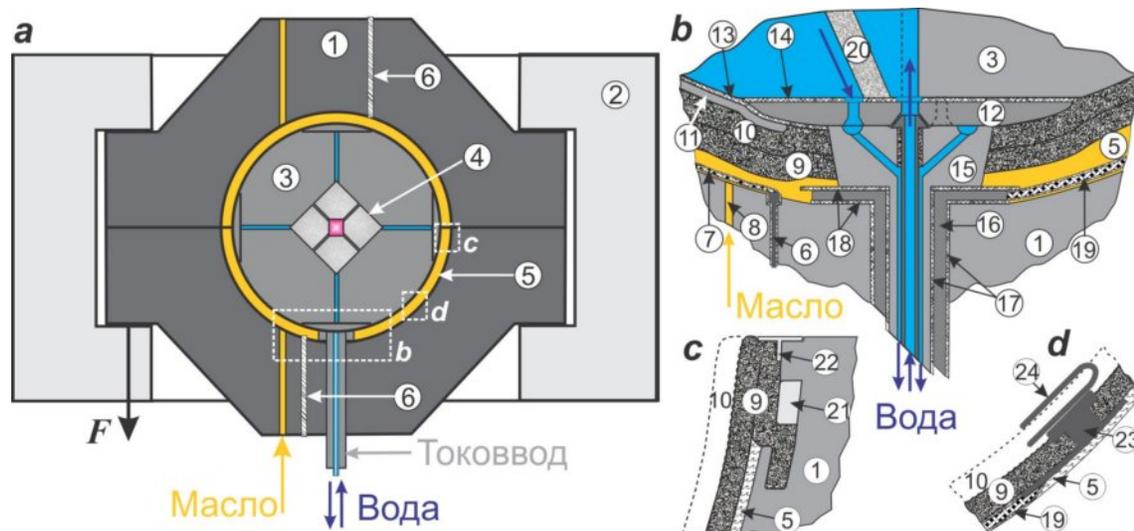
### 3.5.2. Закалочные эксперименты на аппаратах БАРС

Эксперименты проведены с использованием шестипуансонного WC блока, сжимаемого восьмью стальными пуансонами аппарата БАРС (ИГМ СО РАН, Новосибирск) (Ран et al., 1977; Malinovskii et al., 1989; Пальянов et al., 1990; Пальянов et al., 1997; Palyanov et al., 2010) (Рис. 3.5.6 и 3.5.7). Ячейку высокого



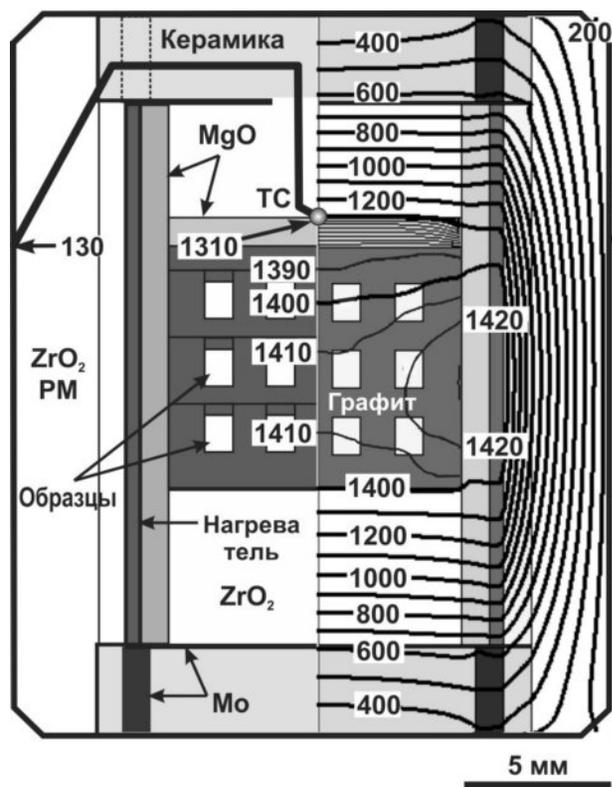
**Рис. 3.5.6.** Фотографии беспрессового аппарата высокого давления разрезная сфера (БАРС). Аппарат является оригинальной разработкой лаборатории высоких давлений ОИГГиМ СО РАН, Новосибирск (ныне ИГМ СО РАН) (Ран et al., 1977; Пальянов et al., 1990; Пальянов et al., 1997; Palyanov et al., 2010). Аппараты установлены в ИГМ СО РАН (Новосибирск). (a) Общий вид аппарата в ходе эксперимента. (b) Открытый аппарат до эксперимента. (c) Нижний полукорпус с четырьмя (из восьми) стальными пуансонами внешней ступени и тремя (из шести) WC пуансонами внутренней ступени. (d) Нижний полукорпус с четырьмя

(из восьми) стальными пуансонами внешней ступени и шестью WC пуансонами внутренней ступени, собранными в октаэдр.

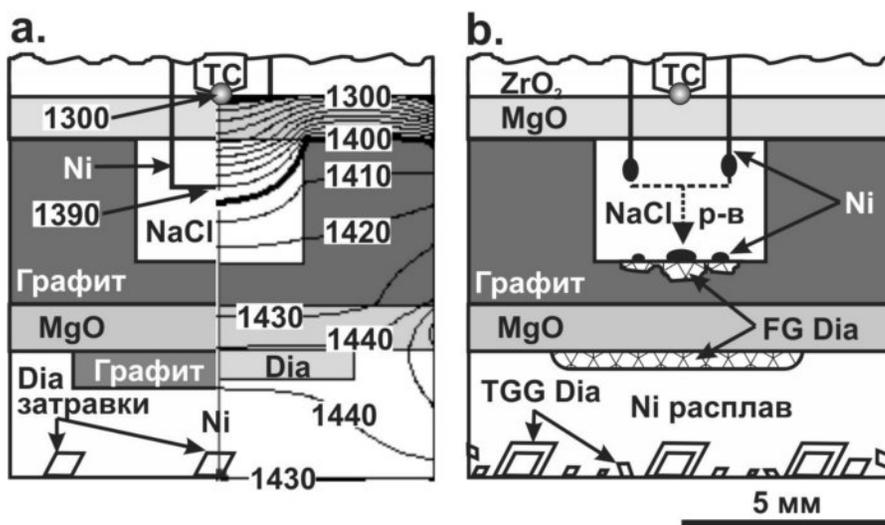


**Рис. 3.5.7.** Конструкция беспрессового аппарата разрезной сфера (БАРС) (Ран et al., 1977; Пальянов et al., 1990; Пальянов et al., 1997). *a* – Общий вид. *b* – Токовводы с каналами системы охлаждения. *c* – Крепление резинового чехла. *d* – Крепление медного токоввода в резиновом чехле. 1 – Стальной полукорпус. 2 – Полумуфта или разрезная рама. 3 – Пуансоны внешней ступени. 4 – Пуансоны внутренней ступени. 5 – Масло. 6 – Измерительные контакты (по два в полукорпусе). 7 – Измерительные провода. 8 – Карал для масла. 9 – Резиновый чехол. 10 – Защитный чехол. 11, 12 – Стальные круги и штрипсы, закрывающие зазор между пуансонами. 13, 14 – Текстолитовые круги и штрипсы для электроизоляции. 15, 16 – Токовводы, изолированные друг от друга и полукорпуса электрокартоном (17) и текстолитовыми блинами (18). 19 – Силовой электроввод. 20 – Штрипсы из пористой резины, задающие необходимое направления циркуляции воды между пуансонами. 21 – Дюралевые пластины фиксирующие края чехла в замке. 22 – дюралевое кольцо 23 – Латунные токоввод. 24 – Медный контакт в защитном чехле.

давления изготавливали из керамики на основе стабилизированной CaO окиси циркония в форме тетрагональной призмы (20.4×20.4×25.2 мм). Ячейку сжимали шестью пуансонами с площадками 16×16 мм и 16×20 мм. Управление давлением осуществляли, контролируя давление масла в гидросистеме аппарата. В качестве нагревателя использовали графитовую трубку диаметром



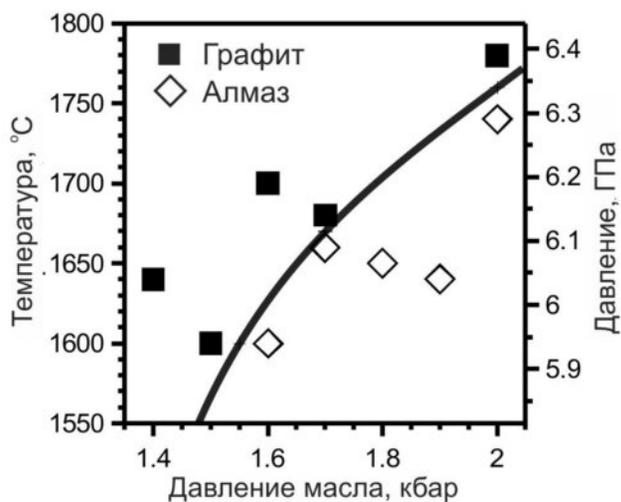
**Рис. 3.5.8.** Конструкция ячейки высокого давления в аппарате БАРС, использованная для изучения фазовых взаимоотношений в карбонатных системах при 6 ГПа. Распределение температуры внутри ячейки получено с использованием модели (Hernlund et al., 2006).



**Рис. 3.5.9.** Схема сборки калибровочных экспериментов по давлению и температуре. На рисунке показана центральная часть ячейки (рабочий объем для образцов). (а) Исходная схема сборки (слева) и распределение температур (справа). (б) Схематический рисунок образца после эксперимента. Dia seeds – затравочные кристаллы алмаза; TGG Dia – алмаз

перекристаллизованный из горячей в холодную часть объема; FG Dia – алмаз образовавшийся на месте графита.

12.0/13.0 мм и высотой 19.0 мм. Температуру образца контролировали с помощью Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub>/Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> термопары. Термопару размещали вдоль оси нагревателя. Спай размещали над кассетами с образцами и отделяли от графита слоем MgO толщиной 1 мм (Рис. 3.5.8). Холодные концы термопары выводили на площадки пуансонов. Калибровку термопары для данной сборки проводили при 5.7-6.3 ГПа используя известные температуры плавления Al, Ag, Au, Ni, Pt и эвтектику Ni-C (Pal'yanov et al., 2002a; Шацкий и др., 2002; Sokol et al., 2007) (Рис. 3.5.9). Калибровку по давлению проводили при высокой температуре в системе Ni-C, используя линию равновесия графит-алмаз (Kennedy and Kennedy, 1976) (Рис. 3.5.10).



**Рис. 3.5.10.** Результаты калибровки по давлению для аппарата БАРС. Многопуансонный блок разрезная сфера типа 8-6 диаметром 300 мм. Ячейка в форме тетрагональной призмы (20.4×20.4×25.2 мм). Внутренняя октаэдрическая WC ступень пуансонов из 6 пуансонов. Ребра рабочих площадок (усечений пуансонов) 16 и 20 мм. Oil pressure – давление масла, сжимающего разрезную сферу.

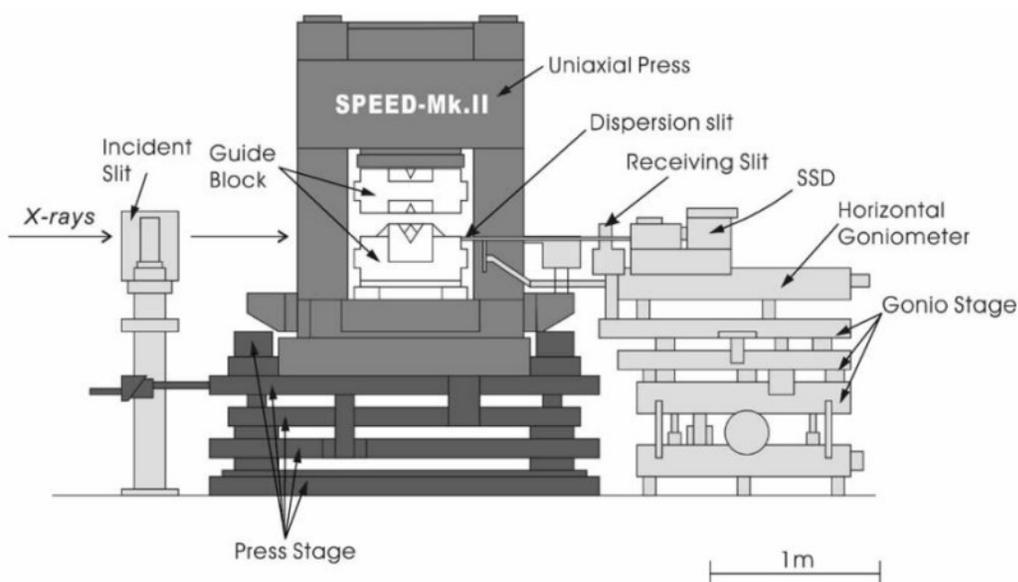
Все эксперименты проводили в следующей последовательности. (1) Увеличение давления в образце до 6 ГПа, что соответствует нагрузке ДИА прессы 6.0 МН (600 тон), нагрузке клинового прессы 4.5 МН (450 тон) и

давлению масла 1600 атм. в гидросистеме БАРС. Затем образцы нагревали до заданной температуры, которая варьировала от 900 до 1700 °С. Температуру поддерживали постоянной в пределах 0.5-2.0 °С с использованием автоматизированного контроля по термопаре. Эксперименты завершали, выключая напряжение, подаваемое на нагреватель. Затем медленно понижали нагрузку пресса (в течение нескольких часов).

### **3.5.3. Рентгенографические *in situ* эксперименты**

Рентгенографические эксперименты при высоких давлениях и температурах проводили на линии синхротронного излучения BL04B1 SPing-8 (Япония) с использованием 1500 тонного пресса конфигурации DIA, “SPEED-MkII”, и восьмипуансонного блока Каваи типа (Рис. 3.5.11). Измерения проведены с применением энергодисперсионной спектроскопии. На образце фокусировали пучок сечением 0.05×0.2 мм (Katsura et al., 2004a). Для уменьшения абсорбции рентгеновского излучения в деформированных уплотнениях (пирофиллитовых прокладках) размещали окна из аморфного бора и эпоксидной смолы, а в ZrO<sub>2</sub> ячейке делали вставку из полуспеченного MgO. Для регистрации рентгеновского излучения использовали твердофазный анализатор из Ge с 4096 каналами. Перед экспериментами анализатор калибровали, используя следующие стандарты: Cu, Mo, Ag, La, Ta, Pt, Au и Pb.

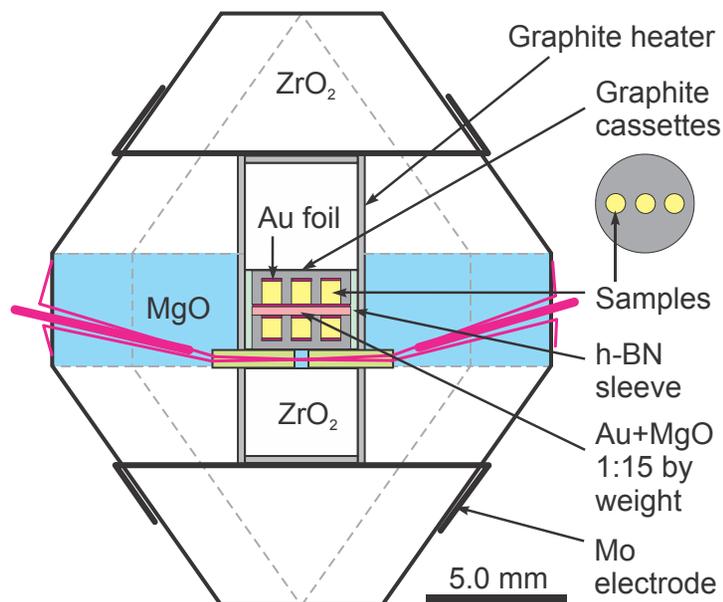
Угол дифракции (5.98°) измеряли перед каждым экспериментом по известным значениям  $d$  оксида магния с точностью в пределах 0.0005°. Для повышения качества рентгенографической съемки использовали систему осцилляции пресса (вращение вокруг оси образца) относительно рентгеновского пучка в интервале 0° - 6° (Katsura et al., 2004a). В экспериментах использовали сходную сборку (ребро площадки/ребро ячейки = 12/20.5 мм) и сходную процедуру подготовки образцов, что и в закалочных опытах Каваи типа. Отличия сборки в рентгенографических опытах заключались в следующем. В ячейку помещали две графитовые кассеты,



**Рис. 3.5.11.** Линия высокого давления BL04B1 Spring-8. Вверху фотография 1500 тонного пресса SPEED Mk.II, оснащенного многопуансонным блоком типа DIA. Внизу схема линии высокого давления. Incident slit = фронтальная щель, с регулируемым вертикальным и горизонтальным зазором; guide blocks = нажимные плиты; uniaxial press = одноосный гидравлический пресс; dispersion slit = калиматор; receiving slit = щель, с регулируемым вертикальным и горизонтальным зазором, расположенная после образца; SSD = твердофазный детектор; horizontal goniometer = горизонтальный гониометр; gonio stage = стол,

обеспечивающий юстировку положения ганиометра; press stage = стол, обеспечивающий юстировку положения пресса.

расположенные симметрично относительно центра нагревателя. В каждой кассете имелось три отверстия с образцами диаметром 0.8 мм. Образцы размещались в одной плоскости перпендикулярной к рентгеновскому пучку (Рис. 3.5.12). Для определения давления использовали стандарты (Au и MgO) с известными уравнениями состояния (Dorogokupets and Dewaele, 2007). Температуру измеряли с помощью термопары WRe(3/25).



**Рис. 3.5.12.** Схема ячейки для *in situ* рентгенографических исследований карбонатов при высоких давлениях и температурах.

#### 3.5.4. Исходные вещества

В качестве стартовых материалов использовали смеси синтетических  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  и природных  $Mg_{0.975}Fe_{0.015}Mn_{0.006}Ca_{0.004}CO_3$  и  $Fe_{0.87}Mn_{0.06}Mg_{0.07}CO_3$  карбонатов. Смеси приготавливали в агатовой ступке под ацетоном и размещали в графитовых кассетах. Собранные кассеты сушили при 300 °C в течении нескольких часов. Образцы, содержащие сидерит, сначала сушили в вакууме при 240 °C (1 час),

затем снижали температуру до 130 °С и хранили под вакуумом до использования. Гидромагнетитсодержащие образцы сушили при 130 °С. Перед экспериментом готовые сборки держали около 12 часов в вакууме при 130 °С. Во всех случаях при открывании вакуумный шкаф заполняли сухим воздухом. После этого ячейку незамедлительно помещали в аппарат и начинали компрессию. В случае *in situ* рентгенографических опытов ограничивались сушкой образцов при атмосферном давлении.

### **3.5.5. Исследование продуктов экспериментов**

Большинство фаз, содержащих щелочные карбонаты, гигроскопичны (особенно  $K_2CO_3$ ). Поэтому, пробоподготовку приходилось проводить с особой осторожностью сразу после эксперимента. В случае субсолидусных экспериментов образцы легко извлекались из графитовых кассет. В случае субликвидусных экспериментов этого сделать не удавалось и кассеты с образцами разрезали на низкоскоростной алмазной пиле (толщиной 250 мкм). Образцы или графитовые пластинки с образцами размещали на двустороннем скотче в кольце из оргстекла и заливали маловязкой эпоксидной смолой. Для удаления пузырей воздуха шашку с образцами помещали в вакуум на 1-2 минуты. Затем оставшиеся пузыри удаляли иголкой под микроскопом. Через сутки образцы полировали под маловязким маслом (масляным спреем, промывкой) с использованием наждачной бумаги с размером зерен 400-, 1000- и 1500-меш и 3-мкм алмазной пасты. Для наблюдения за ходом полировки и для удаления более крупного абразива образцы промывали маловязким масляным спреем. В ходе полировки образцы были все время покрыты слоем масла. Ход полировки контролировали под бинокулярным микроскопом. По окончании полировки образцы протирали химически чистым бензином (так же подходит аналог бензина для зажигалок Зиппо), а потом оставляли под бензином на час с целью удаления остатков масла из межзернового пространства образцов. Затем образцы протирали бензином и сушили в

вакуумном шкафу при 50-100 °С в течении 2-3 минут. Затем (еще теплые) образцы напыляли углеродом и помещали в анализатор под вакуум в энергодисперсионном сканирующем микроскопе. В случае продолжительного хранения образцов поверхность шашек покрывали вакуумным солидолом и хранили под вакуумом. Для удаления смазки также использовали бензин.

Для химического анализа полученных фаз использовали сканирующие электронные микроскопы: JSM 5410, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (EDS) Oxford Instruments Link ISIS Series 300, в Университете Тохоку (Сендай, Япония) и Tescan MYRA 3 LMU с энергодисперсионной приставкой INCA 450 с энергодисперсионной приставкой X-Max-80 Silicon Drift Detector (Oxford Instruments) в ИГМ СО РАН (Новосибирск, Россия). EDS спектры снимали путем сканирования выбранной поверхности с линейными размерами от 10 до 300 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 1 нА. Корректность измерений была проверена с использованием однородных мелкозернистых образцов известного состава, полученных ниже солидуса соответствующих систем. В случае микроскопа JSM 5410 была выявлена существенная ошибка по натрию, в связи с чем были построены калибровочные графики. В случае микроскопа Tescan MYRA 3 LMU систематических отклонений выявлено не было. Составы совпадали с исходными в пределах 1 мол%.

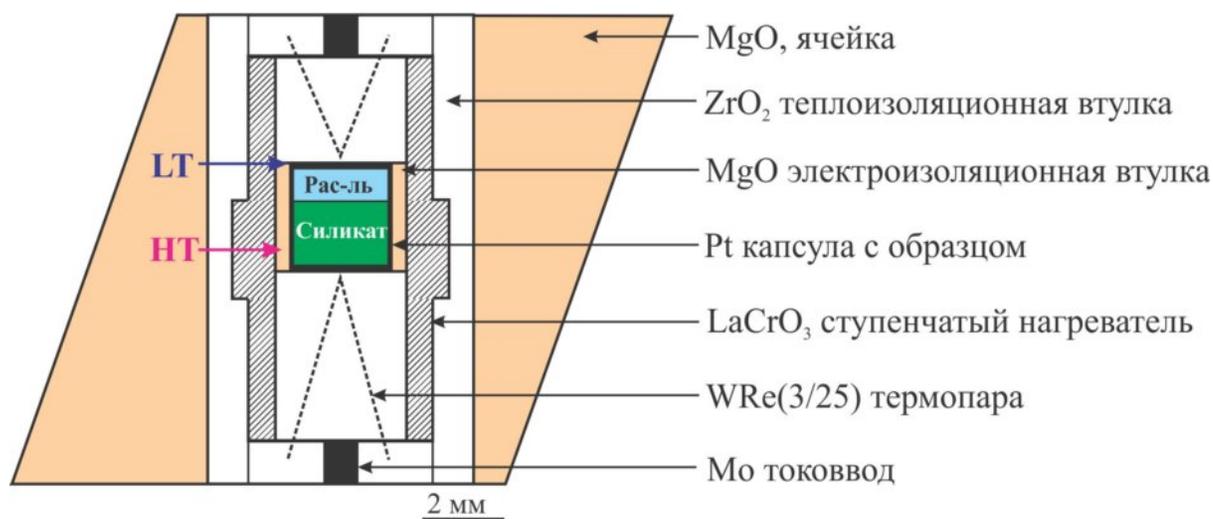
Полученные образцы также исследовали с помощью Рамановского спектрометра Horiba J.Y. LabRAM HR800 оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX41 ИГМ СО РАН (Новосибирск, Россия). Спектры снимали при комнатной температуре с использованием 514 нм аргонового лазера CVI Melles Griot (~1 мВ на образце) с разрешением спектров 2 см<sup>-1</sup>. Для измерений негигроскопичных образцов использовали объектив 100×0.9. В случае гигроскопичных образцов использовали камеру Linkam FTIR 600, продуваемую сухим аргоном и длиннофокусный объектив 50×/0.50.

### **3.6. Методика экспериментов по измерению скорости массопереноса силикатных компонентов в карбонатном расплаве**

Все эксперименты проведены с использованием многопуансонного прессового аппарата разрезная сфера, модифицированного для сжатия, увеличенного до 100 мм, кубического восьми пуансонного (Каваи) блока (Shatskiy et al., 2011b). В данных экспериментах использовали октаэдрическую ячейку из допированного хромом MgO с ребром 14 мм. Ячейку сжимали WC пуансонами с длиной ребра 47 мм и длиной ребра рабочей площадки 6 мм. Схема сборки ячейки приведена на рисунке 3.6.1 детали сборки также отражены в соответствующих публикациях автора (Shatskiy et al., 2007, 2009a). Нагрев образцов осуществляли с использованием трубчатого нагревателя из LaCrO<sub>3</sub>, окруженного теплоизоляционной втулкой из ZrO<sub>2</sub>. Образец размещали в платиновой капсуле с толщиной стенок 0.1 мм. Высота и диаметр капсулы составляли 2.5 мм. Pt капсулу изолировали от нагревателя втулкой из MgO. Центр капсулы был смещен вверх на 0.5 мм, относительно центра нагревателя, так чтобы температура монотонно убывала от источника (расположенного внизу) к верхней крышке капсулы, где происходила кристаллизация (Рис. 3.6.1).

Температуру образца в ходе всего опыта контролировали с помощью W<sub>97</sub>Re<sub>3</sub>/W<sub>75</sub>Re<sub>25</sub> термопары. “Горячие” концы термопары соединяли петлей. Холодные концы термопары выводили из ячейки через деформируемые уплотнения, так что в ходе нагрева они находились при 1 атм и 27 °С. Поправку на влияние давления на ЭДС термопары не вводили. Осевой температурный градиент вдоль оси образца был определен с помощью двух термопар и составил 20±5 °С/мм при 1500 °С (Shatskiy et al., 2007). Давление было определено на основании калибровки, проведенной при высокой температуре с использованием известных фазовых превращений (Shatskiy et al., 2009a, 2011b) (Рис. 3.6.2).

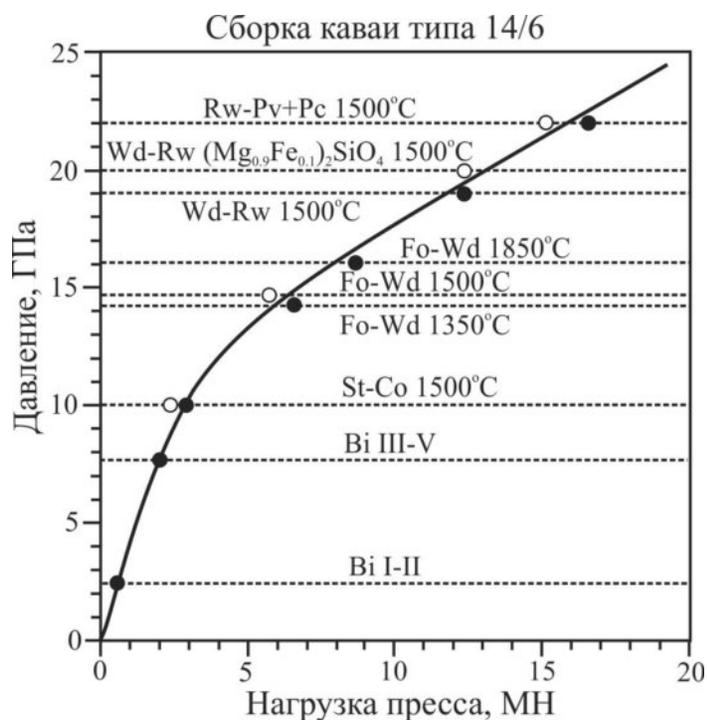
Капсулы изготавливали из Pt трубки. Сначала заваривали один конец и после отжига (для снятия нагартовки) формировали плоское дно. Затем в капсулу засыпали растворитель (порошок карбоната или куски льда из химически чистой воды). Порошки карбонатов или лед прессовали непосредственно в капсуле, используя металлическую пресс-форму соответствующего диаметра, металлический стержень известной длины и тиски. Зная исходный вес капсулы и толщину нижней крышки, измеряли массу и высоту растворителя. Затем аналогичным образом загружали силикатный источник. На 1/3 объема образец состоял из растворителя и на 2/3 из силикатного источника. В случае безводной системы, подготовленные к заварке капсулы сушили в вакууме при 200 °С в течении 12 часов. После сушки вакуумный шкаф заполняли аргоном (во избежание попадания влажного атмосферного воздуха) и незамедлительно герметизировали дуговой сваркой.



**Рис. 3.6.1.** Схема ячейки высокого давления для диффузионных опытов при 16.5 и 24 ГПа.

Сборку образцов с водой производили в жидком азоте, налитом в стакан из фторопласта (диаметром 6 см и высотой 10 см) с двумя или тремя WC кубиками внутри (с ребром 3 см). Обладая большой теплоемкостью, WC предотвращал интенсивное выкипание азота. Верхний кубик также служил столиком, на котором производили манипуляции при сборке образца. Стакан

размещали под бинокляром. Для удобства манипуляции и предотвращения плавления льда в ходе прессования и последующего измерения высоты растворителя и источника капсулу с образцом размещали в металлической пресс-форме (диске с дыркой). Заваривание капсулы производили так же в азоте, для этого пресс-форма была снабжена разъемом для электрода. Технические детали подготовки образцов приведены в соответствующих публикациях автора (Shatskiy et al., 2007, 2009a, 2010b). Капсулы с образцами загружали таким образом, чтобы слой силиката и растворителя располагались в горячей и холодной зоне соответственно (Рис. 3.6.1).



**Рис. 3.6.2.** График зависимости давления в ячейке 14/6 (ребро октаэдра 14 мм и ребро площадки 6 мм) от нагрузки пресса в тоннах. Rw-Pv+Pc – давление при котором  $Mg_2SiO_4$  рингвудит превращается в ассоциацию  $MgSiO_3$  перовскит +  $MgO$  периклаз при 1500 °C (Katsura et al., 2003). Wd-Rw ( $Mg_{0.9}Fe_{0.1}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – давление при котором ( $Mg_{0.9}Fe_{0.1}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> вадслеит превращается в рингвудит при 1500 °C (Katsura and Ito, 1989). Wd-Rw – давление при котором  $Mg_2SiO_4$  вадслеит переходит в рингвудит при 1500 °C (Katsura and Ito, 1989). Fo-Wd – давление перехода  $Mg_2SiO_4$  оливин в вадслеит при 1350 и 1500 °C (Katsura et al., 2004b). Co-St – давление перехода  $SiO_2$  коэсита в стишовит (Zhang et al., 1996). Bi – фазовые превращения в висмуте при комнатной температуре (Decker et al., 1972).

Все эксперименты были проведены в следующей последовательности. Ячейку с образцом помещали в пресс, который нагружали до усилия 8.6 или 19.5 МН. Данные усилия прессы соответствуют 16.5 и 24 ГПа, соответственно. Затем образец нагревали до заданной температуры, значения которой варьировали от 1350 и 1700 °С. В ходе эксперимента температуру поддерживали постоянной. Максимальные отклонения от заданного значения не превышали 5 °С. По окончании эксперимента образец закаливали, отключая напряжение, подаваемое на нагреватель, и затем медленно (8-12 часов) разгружали пресс, снижая давление масла в гидроцилиндре.

### 3.7. Заключение к главе 3

Оптимальное соотношение длин ребер октаэдрической ячейки и треугольных рабочих площадок,  $a_0/b$ , в восьми-пуансонном блоке выбирается в соответствии заданному интервалу давлений, материалу пуансонов, материалу деформируемых уплотнений (прокладок) и материалу ячейки. Для интервала рабочих давлений 5-24 ГПа, ячейки из полуспеченного MgO (пористость ~30%), пиррофиллитовых прокладок и WC пуансонов марки “Toshiba F”, оптимальное соотношение длин ребер октаэдрической ячейки и треугольных рабочих площадок определяется формулой  $a_0/b = 0.0561P + 1.0236$  и не зависит от абсолютного размера площадки. В число рекомендованных сборок входят: 14/6 = 2.33 для интервала давлений 22-24 ГПа, 18/8 = 2.25 для 19-23 ГПа, 18/10 = 1.8 для 11-19 ГПа и 18/12 = 1.5 для 5-11 ГПа (исходная ширина прокладок 5 мм).

Высота деформированной ячейки,  $h$ , и толщина деформированных прокладок,  $t$ , связаны соотношением:  $t = \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \sqrt{\frac{3}{2}} h - b \right)$ . Размер деформированных прокладок характеризуется соотношением,  $t/2R$ , где  $R$  – радиус прокладок. Геометрия “толстых” прокладок ( $a_0/b \geq 1.8$ ) изменяется

согласно соотношению:  $t/2R = A_c = f(P_G) = 0.03335 + 0.10069 \exp(-P_G/0.50836)$ , где  $P_G$  – среднее давление в прокладках. Для “тонких” прокладок ( $a_0/b < 1.8$ ), соотношение  $t/2R$  меньше критического,  $A_c$ , и возрастает с увеличением  $a_0/b$ . Подобие установленных закономерностей с закономерностями деформирования пирофиллитовых дисков в наковальнях Бриджмана указывает на то, что деформация пирофиллитовых прокладок, а не деформация ячейки определяет геометрию системы в целом, т.е. важными являются значения  $t$  и  $h$ .

Давление в ячейке,  $P$ , и ширина деформированных прокладок,  $w$ , связаны соотношением:  $P = 2S_U \ln\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}}} \frac{w}{b}\right)$  (Bundy, 1977), где  $S_U$  – предел прочности пуансонов, равный 6.86 ГПа для WC пуансонов марки Toshiba “F” (Getting et al., 1993). Исходя из этого соотношения и полученных данных, оптимальная исходная ширина прокладок для сборок с площадками от 6 до 25 мм составляет 5 мм.

Размер нагревателей в разработанных ячейках удовлетворяет соотношению  $V_{Heater}/V_0 = 12\%$ . Оптимальная конфигурация ячеек с таким нагревателем и ребром рабочей площадки 14, 16 и 18 мм включает MgO октаэдр с ZrO<sub>2</sub> вставками (plugs) толщиной ~ 1.0 с обеих сторон нагревателя, ZrO<sub>2</sub> цилиндрами внутри нагревателя над и под образцом и ZrO<sub>2</sub> втулку толщиной ~1.0 мм снаружи нагревателя. Данные конфигурации ячеек удовлетворяют оптимальному, с точки зрения термоизоляции, соотношению  $V_{ZrO_2}/V_0 = 20\%$  и могут быть рекомендованы для нагрева в образце до 1900 °С в интервале 19-24 ГПа, при использовании сборок 14/6, 16/7 и 18/10.

Исследование фазовых взаимоотношений в карбонатных системах проведено при давлении 6 ГПа в интервале температур 900-1700 °С. В экспериментах использовали три типа аппаратов: беспрессовый аппарат разрезная сфера БАРС (42 образца в опыте), прессовый аппарат DIA (16 образцов в опыте) и прессовый аппарат клинового типа (16 образцов в опыте). Дополнительно проведены рентгенографические исследования структуры

двойных карбонатов при давлениях до 6-7 ГПа с использованием DIA прессы с одновременной загрузкой 6 образцов различных карбонатов.

Исследование скоростей диффузии силикатов в карбонатитовом и водно-силикатном расплавах проведены с использованием прессового аппарата типа разрезная сфера USSA-5000. В данных экспериментах использовали увеличенный многопуансонный блок, с пуансонами 47 мм, треугольными площадками 6 мм и октаэдрическую ячейку из MgO с ребром 14 мм. Скорости диффузии определяли, определяя скорость массопереноса силиката через слой расплава толщиной около 1 мм.

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

Автором проведены экспериментальные исследования фазовых взаимоотношений в бинарных 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  $MgCO_3$ – $FeCO_3$  и в псевдобинарных системах:  $K_2CO_3$ – $CaMgCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ – $CaMgCO_3$ ,  $K_2CO_3$ – $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Na_2CO_3$ – $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  при 6 ГПа в интервале температур 900–1700 °С. Эксперименты выполнены с использованием многопуансонного оборудования двух типов: беспрессового оборудования типа разрезной сферы (БАРС) и прессового оборудования типа Каваи. Часть экспериментов по идентификации высокобарических карбонатных фаз проведена с использованием синхротронного излучения.

На основании полученных экспериментальных данных, а также результатов работ других авторов по фазовым взаимоотношениям в системе  $CaCO_3$ – $MgCO_3$  (Vuob et al., 2006) и данным по плавлению магнезита (Katsura and Ito, 1990), построены соответствующие бинарные диаграммы и тройные диаграммы для 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. Установлены основные карбонатные фазы, ответственные за инициацию плавления в мантии. Определены составы субсолидусных карбонатных расплавов отвечающих температурным минимумам плавления в щелочноземельных и щелочных карбонатных системах.

### 4.1. Система $MgCO_3$ – $FeCO_3$

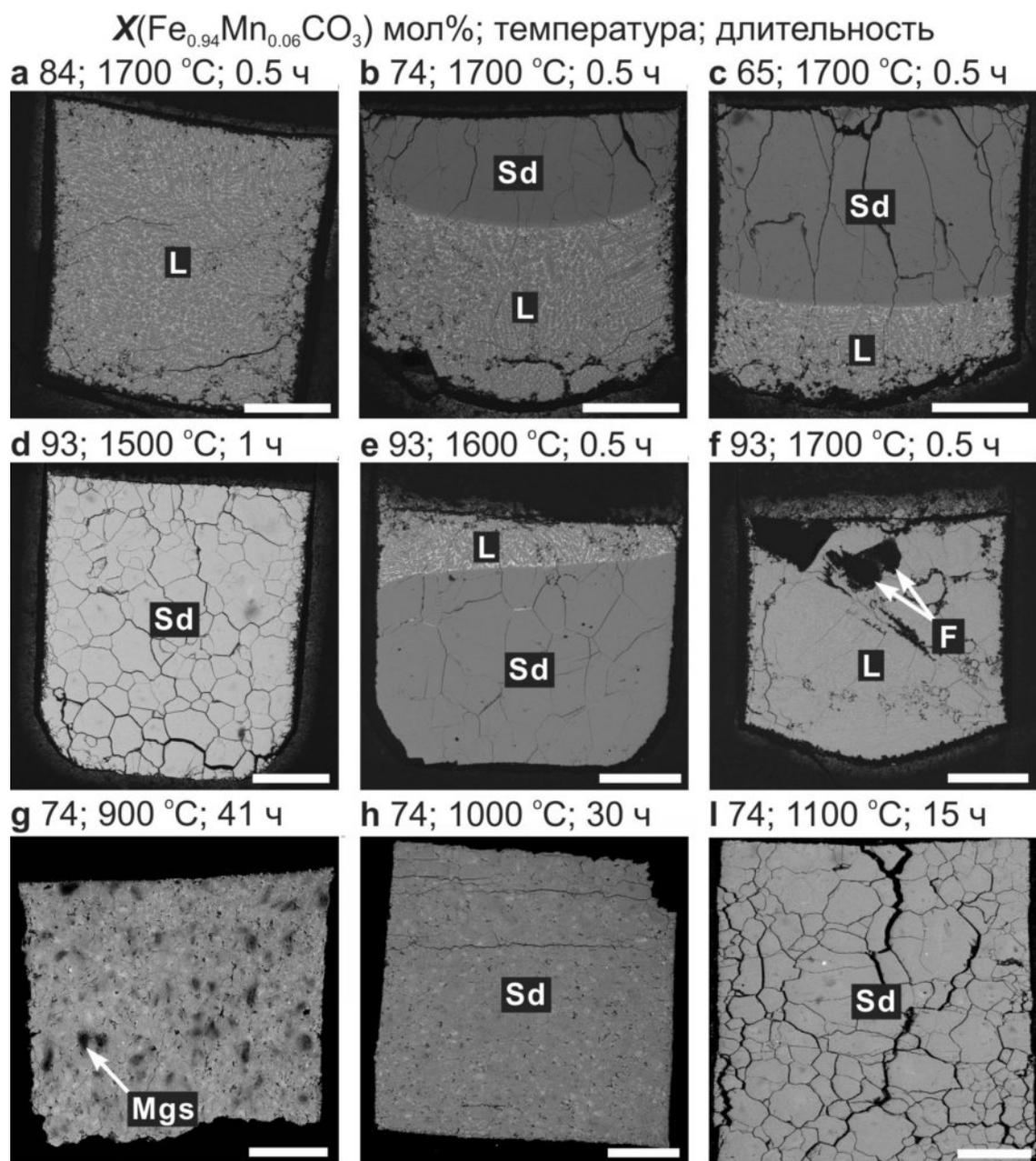
Изображения образцов в системе  $MgCO_3$ – $Fe_{0.96}Mn_{0.06}CO_3$  в обратно рассеянных электронах приведены на рисунке 4.1.1. Образцы, синтезированные при 6 ГПа, 900 °С и длительности 41 ч., представлены агрегатом кристаллов

(Mg,Fe)CO<sub>3</sub> (основная фаза) и реликтами магнезита (второстепенная фаза). Преобладающая фаза характеризуется систематически более высоким содержанием железа относительно исходного состава системы. Отклонение составляет 2-8 мол% (Табл. 4.1.1). Магнезит имеет неоднородные по составу края, в которых концентрация железа возрастает от ядра к периферии (Рис. 4.1.1g). Хотя в самых низкотемпературных экспериментах равновесие не было достигнуто, наблюдаемые текстуры и составы свидетельствуют о существовании непрерывного ряда твердых растворов между MgCO<sub>3</sub> и FeCO<sub>3</sub> при 900 °С.

**Табл. 4.1.1.** Составы (мол% Fe<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>CO<sub>3</sub>) продуктов экспериментов в системе Fe<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа.

#, T, τ	X(Fe <sub>0.94</sub> Mn <sub>0.06</sub> CO <sub>3</sub> ) в системе, мол%									
Продукты	93	84	74	65	56	47	37	28	19	10
<b>ES358, 1700 °C, 0.5 ч</b>										
Твердое	–	–	57.3(5)	57.1(1.0)	×	×	36.5(3)	28.0(1.0)	19.6(2)	10.4(0)
Жидкость	93.1(0)	81.6(1)	77.0(4)	76.8(3)	×	×	–	–	–	–
<b>ES355, 1600 °C, 0.5 ч</b>										
Твердое	91.7(7)	×	73.3(5)	64.5(5)	54.8(3.0)	46.4(1)	37.3(1)	28.5(3)	19.2(1.6)	10.2(4)
Жидкость	96.0(5)	×	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>T2075, 1500 °C, 1 ч</b>										
Твердое	93.0(0)	82.1(1.4)	74.1(9)	63.2(7)	56.4(3.0)	45.6(2.4)	36.8(5)	28.1(7)	18.9(9)	×
<b>ES353, 1400 °C, 4 ч</b>										
Твердое	×	84.3(1.8)	74.4(1.1)	63.1(6)	55.4(5)	45.9(1.2)	37.5(1.2)	27.5(4)	19.9(1.1)	×
<b>B1032/1, 1300 °C, 2 ч</b>										
Твердое	92.8(2)	83.4(3)	74.1(2)	×	55.9(7)	46.5(3)	37.1(3)	28.7(3)	19.4(3)	10.2(6)
<b>B1551/2, 1200 °C, 10 ч</b>										
Твердое	92.6(4)	83.4(4)	73.9(4)	×	55.6(5)	46.3(4)	37.6(5)	27.6(5)	18.9(2)	9.6(5)
<b>B1034/1, 1100 °C, 15 ч</b>										
Твердое	×	84.1(2.1)	74.2(6)	×	55.9(1.8)	46.7(5)	36.2(8)	28.1(1.4)	19.5(6)	10.1(7)
<b>B1033/1, 1000 °C, 30 ч</b>										
Твердое	×		73.6(7)	×	56.0(1.2)	46.9(1.0)	37.0(7)	28.5(1.5)	18.8(5)	10.4(4)
<b>B1032/1, 900 °C, 41 ч</b>										
Твердое(1)	×	85.8(1.5)	76.7(8)	70.6(8)	60.8(2.2)	55.1(1.3)	45.0(2.1)	31.6(2.5)	22.5(2.8)	12.2(3.0)
Твердое(2)	×	3.4(5.3)	5.3(2.7)	4.5(3.2)	3.2(2.0)	9.5(9)	16.6(1.3)	1.0(1)	2.1(4)	1.5(8)

*Примечания:* # = номер эксперимента; T = температура; τ = длительность опыта; × = нет данных; – данная фаза отсутствует. Стандартное отклонение приведено в скобках. Цифры в номере эксперимента, B, ES и T обозначают тип аппарата высокого давления: БАРС, клиновыи- и DIA-пресс, соответственно.



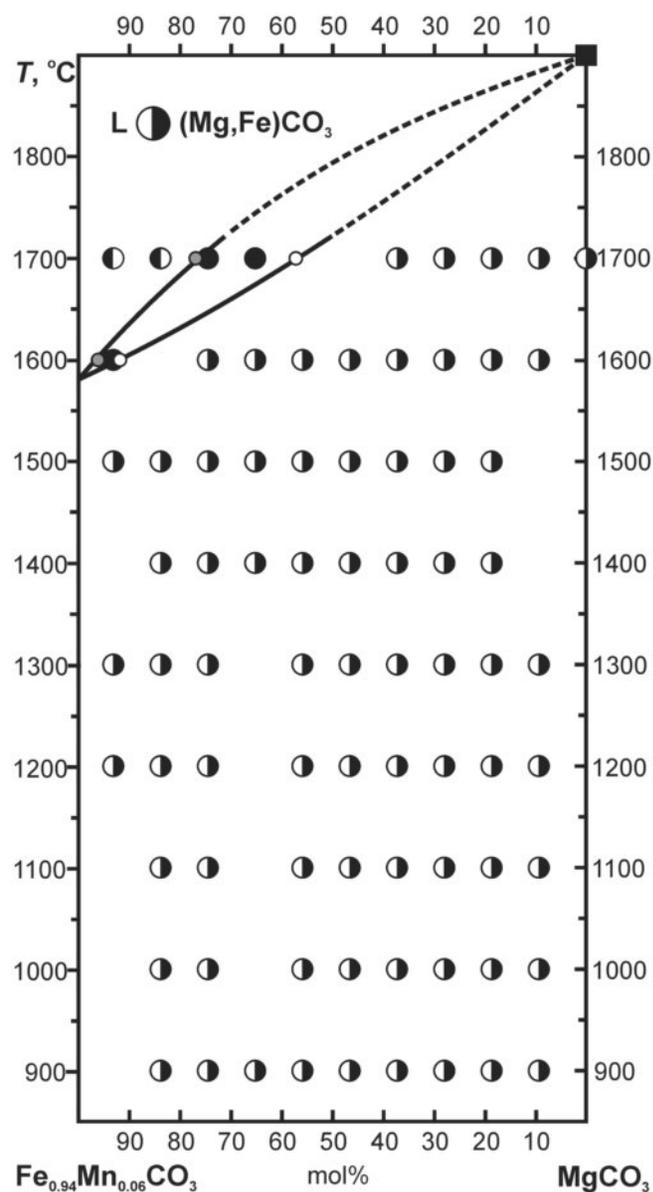
**Рис. 4.1.1.** Растровые изображения в обратно рассеянных электронах образцов  $\text{MgCO}_3$ - $\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3$  синтезированных при 6 ГПа. Mgs = магнезит; Sd =  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ ; L = расплав. Шкала = 200 мкм.

Образцы из эксперимента при 6 ГПа и 1000 °C длительностью 30 ч, представлены монофазным агрегатом кристаллов  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  с размером зерен 10-30 мкм (Рис. 4.1.1h). Состав кристаллов  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  приближается к составу исходных смесей. Тем не менее, неоднородность, в пределах 1-3 мол%,

сохраняется (Табл. 4.1.1). В экспериментах при 1100-1500 °С, образцы представлены однородным агрегатом кристаллов (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> с размером зерен 100-150 мкм. Кристаллы имеют однородный состав, идентичный исходным смесям (Рис. 4.1.1i,d, Табл. 4.1.1). Это означает, что при данных температурах и длительностях реакция между исходными реагентами завершилась.

Начало плавления установлено при 1600 °С и  $X(\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3) = 93$  мол % (Рис. 4.1.1e). При той же температуре образцы с большим содержанием магния не испытывали плавления. Расплав содержит 4 мол% MgCO<sub>3</sub> и сосуществует с кристаллами сидерита, содержащими 8 мол% MgCO<sub>3</sub> (Табл. 4.1.1). При 1700 °С и  $X(\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3) = 93$  и 84 мол%, смеси испытывают полное плавление (Рис. 4.1.1a,f, Табл. 4.1.1). При  $X(\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3) = 74$  и 65 мол%, жидкость сосуществует с кристаллами сидерита (Рис. 4.1.1b,c), в то время как образцы с  $X(\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3) \geq 37$  мол% не испытывают плавления (Табл. 4.1.1). Расплав и кристаллы содержат 23 и 43 мол% MgCO<sub>3</sub>, соответственно (Табл. 4.1.1).

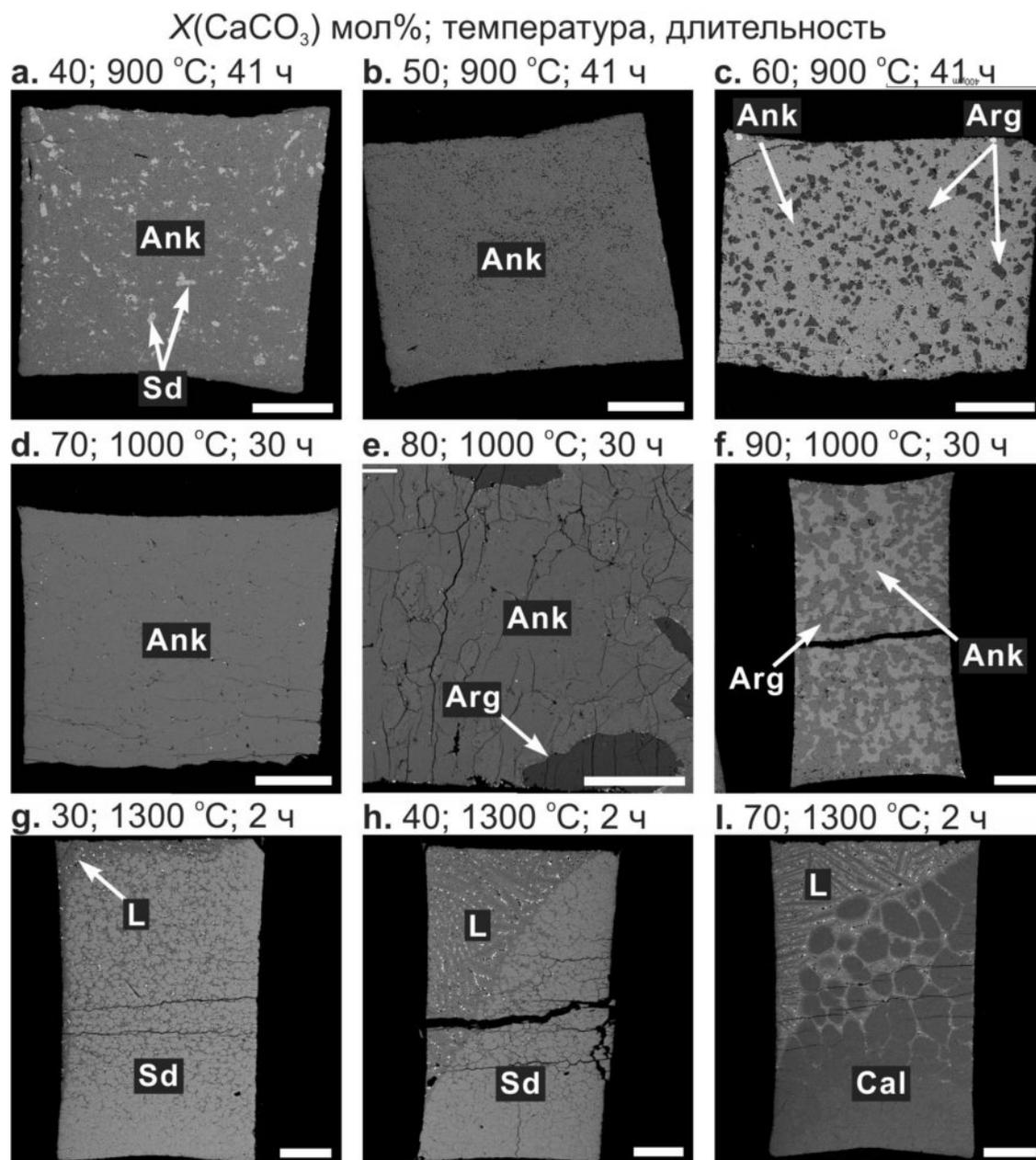
При 1700 °С и  $X(\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3) = 93$  мол % в закаленном расплаве присутствуют округлые полости, 50-100 мкм в диаметре (Рис. 4.1.1f). Это свидетельствует об инконгруэнтном плавлении сидерита с образованием CO<sub>2</sub> флюида и расплава в котором растворен оксид железа. Фазовые взаимоотношения при 6 ГПа проиллюстрированы на *T-X* диаграмме на рисунке 4.1.2. Полученные результаты свидетельствуют о существовании непрерывного ряда твердых растворов между MgCO<sub>3</sub> магнезитом и Fe<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>CO<sub>3</sub> сидеритом при 6 ГПа. Исходя из экстраполяции полученных данных до безмагнезиального крайнего члена, температура плавления Fe<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>CO<sub>3</sub> сидерита составляет 1580 °С, т.е. примерно на 300° ниже, чем температура плавления магнезита (Katsura and Ito, 1990) (Рис. 4.1.2).



**Рис. 4.1.2.** Изобарическая T-X диаграмма системы  $\text{MgCO}_3\text{-Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3$  при 6 ГПа. Серые и белые кружки отмечают составы расплава и сосуществующего твердого раствора, измеренные EDS. Черный квадрат = температура плавления магнезита по данным Катсуры с соавторами (Katsura and Ito, 1990).

#### 4.2. Система $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$

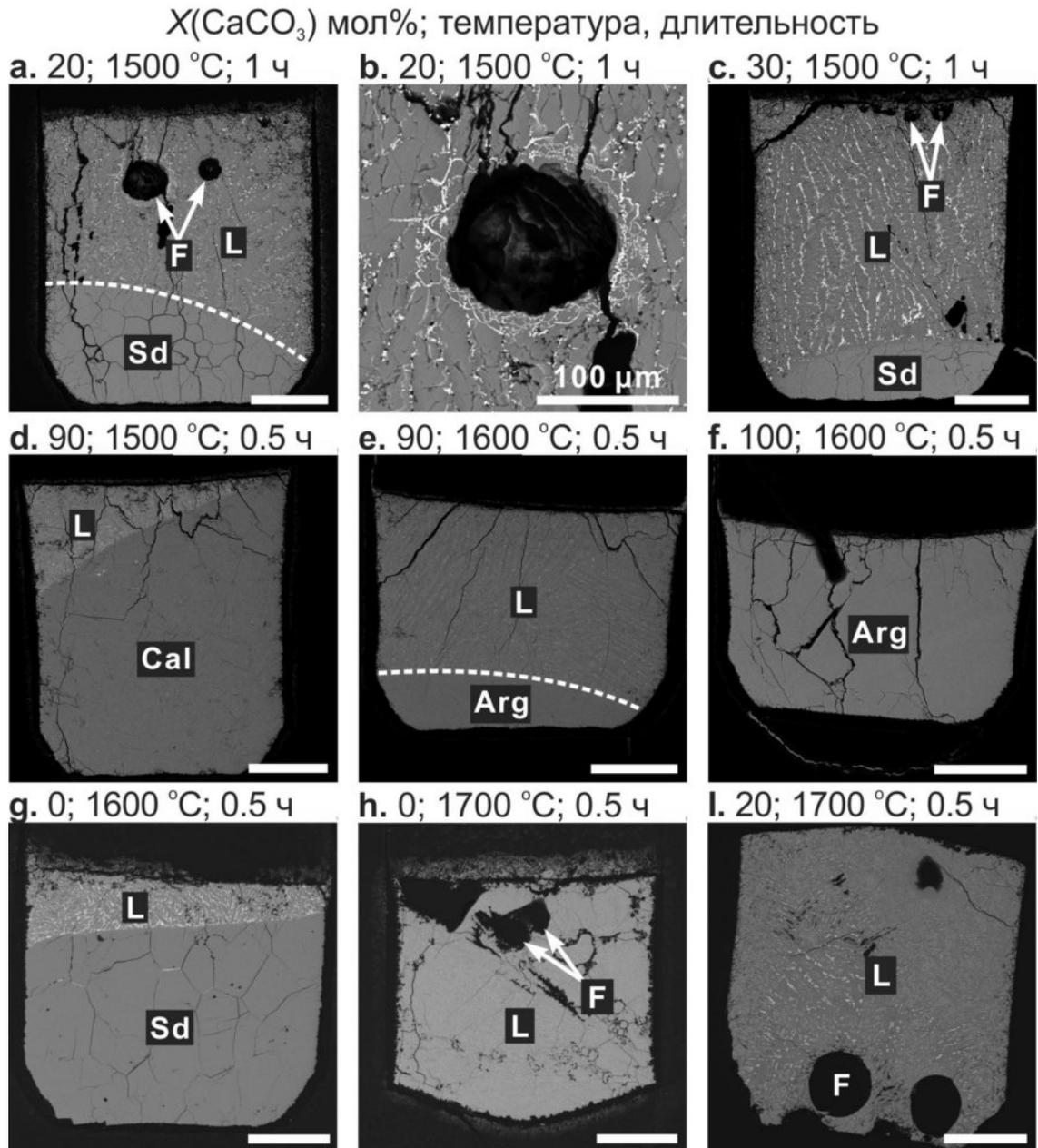
Растровые изображения образцов в обратно-рассеянных электронах из экспериментов при 900-1300  $^\circ\text{C}$  и 1300-1700  $^\circ\text{C}$  приведены на рисунках 4.2.1 и 4.2.2, соответственно. Положение фазовых границ установлено на основании составов полученных фаз (Табл. 4.2.1). Идентификация фаз проведена с



**Рис. 4.2.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе сидерит- $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа и 900-1300 °C. Sd = сидерит; Ank = анкерит; Cal = кальцит; Arg = арагонит; L = расплав. Длина шкалы = 200 мкм.

использованием рамановской спектроскопии (Рис. 4.2.3). При 900 °C образцы имеют следующие фазовые составы. При  $X(\text{Ca}) = 20-40$  мол% образцы представлены ассоциацией сидерит ( $\text{Ca}\# = 2$  мол%) + анкерит ( $\text{Ca}\# = 42$  мол%)

(Рис. 4.2.1a). При  $X(\text{Ca}) = 50$  мол% образцы состоят из анкерита ( $\text{Ca}\# = 50\%$ )  
 (Рис. 4.2.1b). При  $X(\text{Ca}) = 60-90$  мол% устойчива ассоциация анкерит ( $\text{Ca}\# = 53$



**Рис. 4.2.2.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе сидерит- $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа и 1500-1700 °C. Sd = сидерит; Ank = анкерит; Cal = кальцит; Arg = арагонит; L = расплав; F = флюид. Шкала = 200 мкм.

мол%) + арагонит ( $Ca\# = 99-100$  мол%) (Fig. 4.2.1c), где  $Ca\# = 100 \times Ca / (Ca + Fe + Mn + Mg)$  мольная концентрация  $CaCO_3$  в фазах и  $X(Ca)$  – мольная концентрация  $CaCO_3$  в стартовых смесях. При 1000 °C продукты представлены монофазным агрегатом твердых растворов сидерит-анкерит при  $X(Ca) = 10-70$  мол% (Рис. 4.2.1d) и двухфазной ассоциацией анкерит ( $Ca\# = 79$  мол%) + арагонит ( $Ca\# = 95.5-100$  мол%) при  $X(Ca) = 80$  и 90 мол% (Рис. 4.2.1e,f). При 1100 и 1200 °C продукты опытов представлены монофазным агрегатом твердых растворов сидерит-кальцит во всем диапазоне исследованных составов,  $X(Ca) = 0-90$  мол%. Начало плавления установлено при 1300 °C и  $X(Ca) = 30-70$  мол%. Продукты эксперимента представлены закалочным расплавом в горячей зоне и кристаллами карбоната в холодной зоне (Рис. 4.2.1j-i). С железистой стороны системы, расплав с  $Ca\# = 54$  мол% сосуществует с сидерит-анкеритовым твердым раствором с  $Ca\# = 25$  мол%

**Табл. 4.2.1.** Составы (мол%) фаз в системе  $(Fe_{0.87}Mn_{0.06}Mg_{0.07})CO_3-CaCO_3$  при 6 ГПа.

#, T, τ	Состав продуктов опытов					
	XCa	Фазы	Ca#	Fe	Mn	Mg
<b><i>B1032, 900°C, 41 ч</i></b>						
20	Ank	35.8(2.5)	87.9(6)	5.7(3)	6.4(5)	
	Sd	1.6(7)	89.3(1.2)	5.5(7)	5.2(6)	
30	Ank	41.5(6)	88.0(2)	5.6(2)	6.4(2)	
	Sd	1.3(2)	89.0(4)	5.1(1.2)	5.9(9)	
40	Ank	42.5(2)	87.8(6)	5.6(4)	6.6(4)	
	Sd	2.3(1)	88.1(5)	5.9(5)	6.0(6)	
50	Ank	50.5(7)	88.2(4)	5.6(2)	6.2(3)	
60	Ank	51.5(6)	87.9(5)	5.6(2)	6.5(4)	
	Arg	98.9(2)	100.0	0.0	0.0	
70	Ank	52.1(1)	88.2(4)	5.4(2)	6.4(2)	
	Arg	99.5(2)	100.0(0)	0.0	0.0	
80	Ank	52.3(4)	87.9(1.1)	5.4(0)	6.7(1.1)	
	Arg	99.0(4)	100.0(0)	0.0	0.0	
90	Ank	50.8(8)	88.3(2)	5.2(1)	6.5(3)	
	Arg	100.0(0)	0.0	0.0	0.0	
<b><i>B1033, 1000 °C, 30 ч</i></b>						
10	Ank	10.3(3)	87.9(3)	5.5(1)	6.6(3)	
20	Ank	20.4(4)	88.0(3)	5.5(3)	6.5(4)	
30	Ank	30.4(5)	87.7(4)	5.7(2)	6.6(4)	
40	Ank	41.3(7)	86.2(1)	5.9(3)	7.9(2)	
50	Ank	51.0(3)	87.8(3)	5.8(1)	6.5(3)	
60	Ank	60.2(7)	86.4(8)	5.4(8)	8.1(3)	
70	Ank	72.0(3)	87.2(6)	5.6(4)	7.2(4)	
80	Ank	78.7(3)	86.1(6)	6.2(5)	7.7(4)	
	Arg	100.0(0)	0.0	0.0	0.0	
90	Ank	78.9(4)	87.1(7)	5.4(7)	7.5(9)	
	Arg	99.5(0)	100.0	0.0	0.0	

<b>B1034, 1100 °C, 15 <math>\mu</math></b>					
10	Ank	10.5(2)	87.9(9)	5.5(3)	6.7(6)
20	Ank	19.8(6)	87.7(2)	5.5(2)	6.8(1)
30	Ank	30.5(4)	87.8(0)	5.4(1)	6.8(0)
40	Ank	40.0(2)	87.9(1)	5.4(2)	6.7(3)
50	Ank	49.6(1)	88.5(2)	5.3(1)	6.2(1)
60	Ank	59.1(4)	88.4(4)	5.3(4)	6.4(0)
70	Ank	69.7(2)	88.5(6)	5.5(1)	6.0(8)
80	Ank	80.5(9)	87.9(6)	5.4(2)	6.7(8)
90	Ank	90.6(6)	87.0(3)	6.1(3)	6.9(3)
<b>B1551, 1200 °C, 10 <math>\mu</math></b>					
0	Sd	0.0	87.1(5)	5.6(2)	7.3(4)
10	Ank	9.5(3)	87.7(1)	5.5(2)	6.8(2)
20	Ank	18.7(2)	88.1(2)	5.4(1)	6.5(3)
30	Ank	29.1(1)	87.8(1)	5.8(2)	6.4(1)
40	Ank	39.1(3)	88.0(3)	5.5(3)	6.5(2)
50	Ank	49.7(4)	87.7(3)	5.3(3)	6.9(5)
60	Ank	60.1(2)	88.3(4)	5.5(3)	6.2(2)
70	Ank	70.0(5)	87.7(1.1)	5.6(3)	6.7(9)
80	Ank	80.8(4)	87.2(8)	6.0(2)	6.8(8)
90	Ank	91.6(2)	87.2(6)	5.8(6)	7.0(6)
<b>B1035, 1300 °C, 2 <math>\mu</math></b>					
0	Sd	0.0	87.1(2)	5.7(2)	7.3(1)
10	Ank	9.7(5)	87.7(3)	5.4(2)	6.9(2)
20	Ank	21.0(2)	88.0(1)	5.2(1)	6.8(1)
30	Ank	24.6(2)	87.6(1)	5.4(1)	7.1(0)
	L	48.3	90.2	6.2	3.7
40	Ank	27.3(3)	87.3(3)	5.6(3)	7.2(5)
	L	51.1(4)	91.6(9)	4.6(7)	3.8(3)
50	Ank	28.9(2)	87.0(6)	5.6(3)	7.3(3)
	L	54.2(2)	91.3(7)	4.6(3)	4.1(4)
60	Ank	75.2(6)	86.1(6)	6.0(3)	7.9(4)
	L	57.7(1)	90.7(6)	4.7(0)	4.6(5)
70	Ank	77.5(1)	85.2(1)	6.7(8)	8.1(9)
	L	59.0(6)	90.8(2)	4.4(2)	4.8(1)
80	Ank	79.7(2)	86.0(6)	6.8(5)	7.2(1)
90	Ank	91.4(6)	100.0	0.0	0.0
<b>T2075, 1500 °C, 1 <math>\mu</math></b>					
0	Sd	0.0	87.2(0)	5.8(3)	7.0(3)
10	Ank	6.4(4)	87.0(4)	5.5(1)	7.5(4)
	L	28.7(3)	91.0(2)	5.5(2)	3.5(0)
20	Ank	6.7(5)	85.3(1)	5.2(0)	9.4(1)
	L(+F)	29.3(6)	89.3(2)	5.4(2)	5.4(2)
30	Ank	8.8(2)	84.4(2)	5.2(1)	10.4(3)
	L	31.5(0)	88.6(1)	5.6(5)	5.8(3)
40	L	39.9(1)	88.0(4)	5.6(2)	6.4(0.2)
60	L	60.7(1.5)	88.5(8)	5.2(3)	6.3(5)
90	Ct	94.0(5)	86.9(5)	6.1(5)	7.0(5)
	L	82.0(2)	88.8(1)	4.5(1)	6.7(2)
<b>ES355, 1600 °C, 0.5 <math>\mu</math></b>					
0	Sid	0.3(2)	86.0(7)	5.7(3)	8.3(8)
	L	0.4(3)	90.3(5)	5.7(3)	4.0(3)
10	Ank	2.8(1)	84.2(3)	5.1(2)	10.7(4)
	L	20.4(3)	89.0(5)	5.3(4)	5.7(9)
20	Ank	5.5(1)	84.6(6)	5.3(2)	10.1(6)
	L(+F)	22.1(2)	89.5(4)	5.6(2)	4.9(1)
30	L(+F)	31.4(2)	88.6(3)	5.5(1)	5.9(5)
70	L	66.9(4)	88.3(3)	5.2(2)	6.5(4)
90	Arg	96.5(2)	100.0(0)	0.0	0.0
	L	89.3(2)	87.0(1.4)	6.3(1.4)	6.7(1.4)
100	Arg	100.0	0.0	0.0	0.0

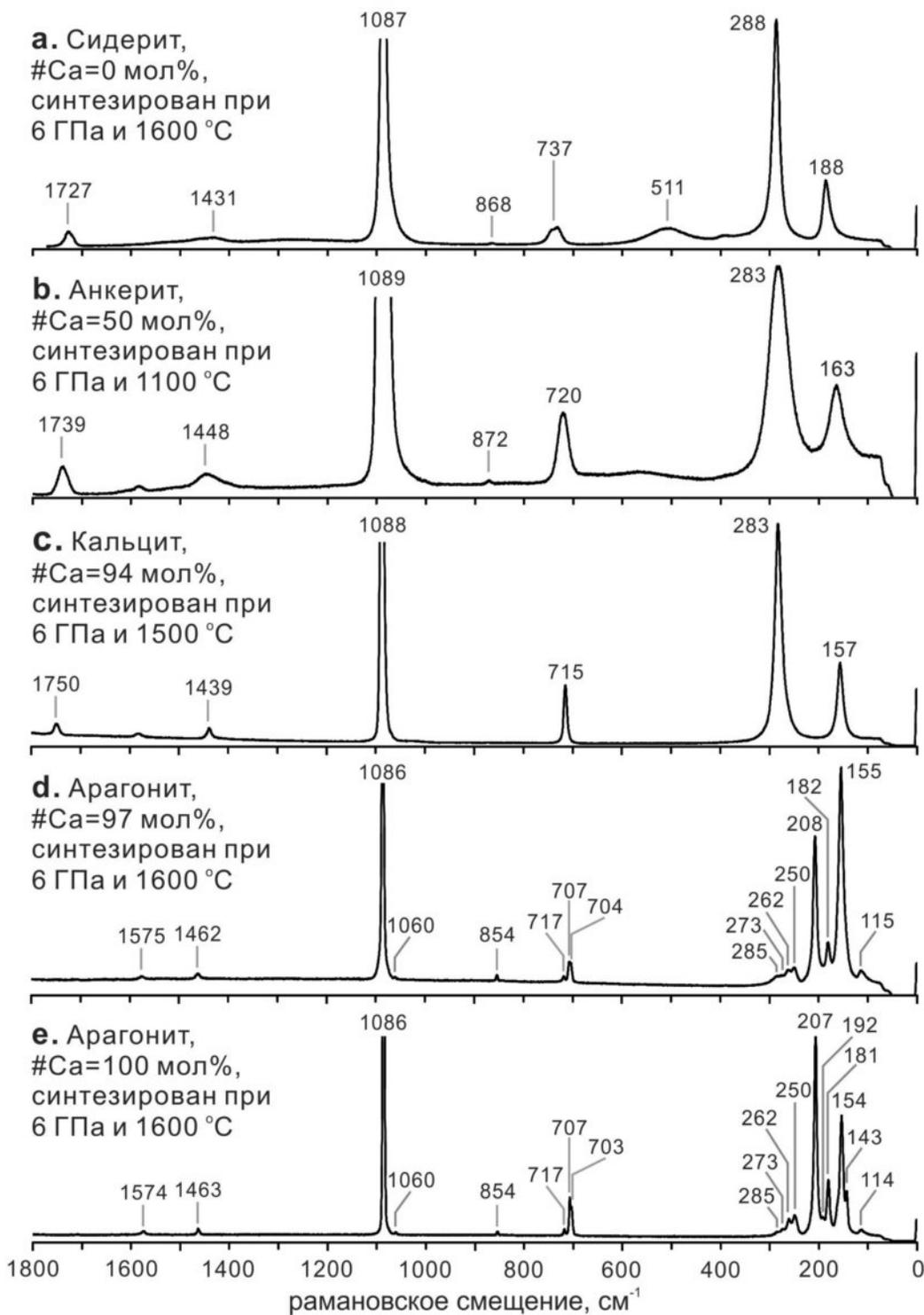
<b>ES350, 1620 °C, 4 ч</b>					
10	Ank	3.7(2)	86.1(4)	5.4(1)	8.5(5)
	L(+F)	17.9(1)	90.1(5)	6.1(2)	3.8(3)
20	L	21.0	87.2	5.7	7.2
30	L(+F)	30.5(0)	88.6(4)	5.3(1)	6.1(4)
50	L	53.2(8)	87.6(4)	5.9(1)	6.5(5)
60	L	59.6	87.2	5.9	6.9
<b>ES358, 1700 °C, 0.5 ч</b>					
0	L(+F)	0.1(1)	87.6(0)	5.5(0)	6.9(0)
10	L(+F)	11.3(1)	88.2(1)	5.6(1)	6.2(1)
20	L(+F)	20.2(2)	86.9(2)	5.3(5)	7.8(3)
30	L	29.9(0)	87.9(4)	5.2(0)	7.0(4)
70	L	69.1(2)	87.6(2)	5.3(3)	7.1(5)
80	L	78.7(2)	87.6(1.5)	5.3(4)	7.1(9)
90	L	90.8(1)	86.7(7)	6.3(7)	7.0(6)
100	L	100.0(0)	0.0	0.0	0.0

*Примечания:* # = номер опыта;  $\tau$  = длительность;  $X_{Ca}$  = содержание  $CaCO_3$  в системе; Ca# = содержание  $CaCO_3$  в продуктах опытов; Fe = Fe/(Fe+Mn+Mg); Mn = Mn/(Fe+Mn+Mg); Mg = Mg/(Fe+Mn+Mg); Sd = сидерит; Ank = анкерит; Arg = арагонит; L = расплав. Стандартное отклонение дано в скобках. , ES, T, B = клиновыи, DIA и БАРС аппарат, соответственно.

(Рис. 4.2.1g,h). С кальциевой стороны системы расплав имеет Ca# = 58 мол% и сосуществует с анкерит-кальцитовым твердым раствором с Ca# = 78 мол% (Рис. 4.2.1i). Объемная доля расплава сначала возрастает с увеличением  $X(Ca)$  от 30 до 50 мол%, а затем убывает при дальнейшем увеличении  $X(Ca)$  от 60 до 70 мол% (Рис. 4.2.1g,h). При 1500 °C и  $X(Ca) = 40-60$  мол% происходит полное плавление образцов (Табл. 4.2.1). При  $X(Ca) = 10-30$  мол% расплав (Ca# = 31 мол%) сосуществует с сидеритом (Ca# = 7 мол%) (Рис. 4.2.1a,c). При  $X(Ca) = 90$  мол% расплав (Ca# = 82 мол%), сосуществует с кальцитом с Ca# = 94 мол% (Рис. 4.2.1d, 4.2.2). При 1600/1620 °C, полное плавление установлено в интервале составов  $X(Ca) = 30/20-90$  мол%. С железистой стороны сидерит (Ca# = 4 мол%) сосуществует с расплавом (Ca# = 22/18 мол%). С кальциевой стороны арагонит (Ca# = 96.5 мол%) сосуществует с расплавом (Ca# = 89 мол%) (Рис. 4.2.1e, 4.2.2). При 1600 °C и  $X(Ca) = 100$  мол% образец представлен арагонитом (Рис. 4.2.1f).

В опытах при 1500 °C и  $X(Ca) = 20-30$  мол%, при 1600-1620 °C и  $X(Ca) = 10-30$  мол% в продуктах закалки расплава отчетливо видны округлые полости диаметром 50-100 мкм (Рис. 4.2.1h,i). Продукты закалки расплава состоят из дендритов сидерита, а также содержат небольшое количество оксида железа (FeO или  $Fe_3O_4$ ) (Рис. 4.2.1a-b,c,i). Это свидетельствует об инконгруэнтном

растворении сидерита с образованием  $\text{CO}_2$  флюида и карбонатного расплава с растворенным оксидом железа.



**Рис. 4.2.3.** Рамановские спектры Ca-Mg карбонатов, синтезированных в системе  $\text{Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.07}\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ . Спектры сняты при комнатных условиях.

Рамановские спектры Ca-Fe карбонатов из опытов при 6 ГПа приведены на рисунке 4.2.3. Спектры  $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$  с Ca# = 0 - 94 % соответствуют минералам группы кальцита (Табл. 4.2.2, Рис. 4.2.3а-с). В тоже время спектр  $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$  с Ca# = 97 - 100 %, синтезированного при 1600 °С, соответствует арагониту (Frech et al., 1980; Kontoyannis and Vagenas, 2000; Edwards et al., 2005) (Fig. 4.2.3d,e). Интерпретация рамановских спектров выполнена с использованием литературных данных (Rutt and Nicola, 1974; White, 1974; Scheetz and White, 1977b; Edwards et al., 2005). Спектры  $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$  показывают четыре фундаментальных колебательных мода  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов (internal modes): симметричные валентные колебания ( $\nu_1$ ) 1085-1089  $\text{cm}^{-1}$ ; колебания вне плоскости ( $\nu_2$ ) около 867-875  $\text{cm}^{-1}$ , ассиметричные валентные колебания ( $\nu_3$ ) 1428-1448  $\text{cm}^{-1}$ ; колебания в плоскости ( $\nu_4$ ) 715-738  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, отчетливо видно большое число линий смещения в диапазоне низких волновых чисел, менее 300  $\text{cm}^{-1}$  внутренние колебательные моды (external modes): 157-188  $\text{cm}^{-1}$  переходный мод (transitional mode) и 279-288  $\text{cm}^{-1}$  либрационный мод (librational mode).

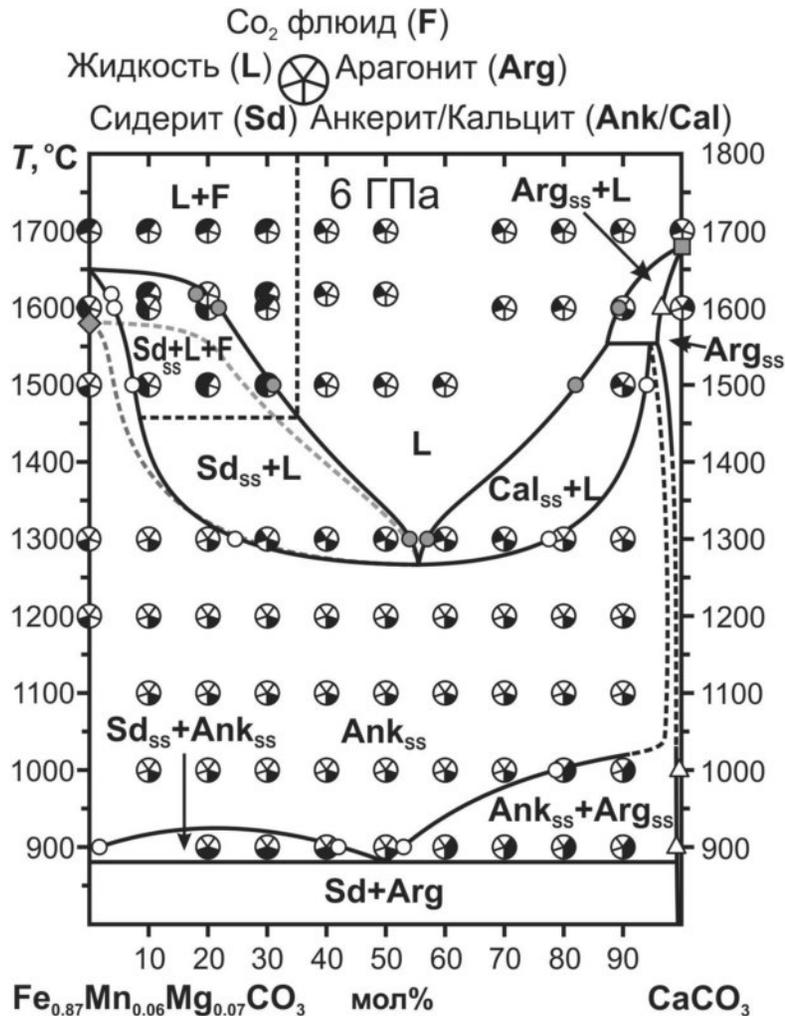
**Табл. 4.2.2.** Смещения рамановских спектров ( $\text{cm}^{-1}$ ) Ca-Fe карбонатов ( $R\bar{3}c$ ) синтезированных в системе  $\text{Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.07}\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  при 6 ГПа.

Ca#	T, °C	главные колебания							
		$2\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_4$	e	L	T
94	1500	1750	1439	1088	no	715	no	283	157
90	1100	1750	1440	1088	875	715	no	284	157
80	1100	1746	1443	1088	873	717	no	284	159
70	1100	1744	1447	1089	874	717	571	285	159
60	1100	1741	1448	1089	873	718	568	284	162
50	1100	1739	1448	1089	872	720	562	283	163
40	1100	1737	1447	1089	871	724	554	280	167
30	1100	1734	1444	1086	867	727	542	279	172
10	1100	1729	1433	1085	867	735	520	282	182
6	1500	1728	1430	1086	866	736	515	285	184
0	1500	1728	1428	1087	868	738	501	286	186
0	1600	1727	1431	1087	868	737	511	288	188

*Примечания:* e - электронное рамановское рассеяние, связанное с  $\text{Fe}^{2+}$  ионом (Rutt and Nicola, 1974)

Дополнительно размытая линия малой интенсивности наблюдается в области 501-571  $\text{cm}^{-1}$  при Ca# = 0-70 %. Данная линия связана с электронным комбинационным рассеянием, связанным с  $\text{Fe}^{2+}$  ионом (Rutt and Nicola, 1974).

Слабая линия ( $2\nu_2$ ) на  $1727\text{-}1750\text{ см}^{-1}$  (Рис. 4.2.3, Табл. 4.2.2) соответствует комбинации  $\nu_1$  и  $\nu_4$  (Gunasekaran et al., 2006; Boulard et al., 2012). С увеличением Ca#, рамановские линии смещаются в область высоких волновых чисел в случае  $2\nu_2$  и в область низких волновых чисел в случае  $\nu_4$  и переходных модов.



**Рис. 4.2.4.** Изобарическая  $T$ - $X$  диаграмма системы сидерит- $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа. Серые и незакрашенные кружки обозначают составы расплава и твердых растворов. Серый ромб отмечает температуру плавления  $\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3$  сидерита (Shatskiy et al., 2014c). Серым пунктиром отмечены солидус и ликвидус безмагнезиальной системы. Серый квадрат показывает температуру плавления  $\text{CaCO}_3$  (Suito et al., 2001). Температура разложения анкерита  $\text{Ank} = \text{Sd} + \text{Arg}$  по данным (Morlidge et al., 2006). Sd = сидерит; Sd<sub>ss</sub> = Ca-сидерит; Ank<sub>ss</sub> = твердый раствор анкерита; Cal<sub>ss</sub> = Fe-кальцит; Arg = арагонит; Arg<sub>ss</sub> = Fe-арагонит.

Рамановские спектры арагонита имеют интенсивную линию на  $1086 \text{ см}^{-1}$  в  $\nu_1$  области, очень слабый пик на  $854 \text{ см}^{-1}$  в  $\nu_2$  области, два слабых пика на  $1574$  и  $1463 \text{ см}^{-1}$  в  $\nu_3$  области, три линии на  $717$ ,  $707$  и  $703 \text{ см}^{-1}$  в  $\nu_4$  области и множество линий в область низких волновых чисел:  $285$ ,  $273$ ,  $262$ ,  $250$ ,  $207$ ,  $192$ ,  $181$ ,  $154$ ,  $143$  и  $114 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 4.2.3d,e).

Фазовые взаимоотношения в системе сидерит- $\text{CaCO}_3$  при  $6 \text{ ГПа}$  показаны на  $T-X$  диаграмме (Рис. 4.2.4) При низкой температуре стабилизация анкерита разделяет систему на две ассоциации: сидерит + анкерит при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и анкерит + арагонит до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Экстраполированные линии сольвуса встречаются около  $50 \text{ мол}\%$  чуть ниже  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это полностью согласуется с ранее полученными данными Морлидж и др. (Morlidge et al., 2006), согласно которым реакция разложения анкерита анкерит  $\rightarrow$  арагонит + сидерит происходит при  $880 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $6 \text{ ГПа}$ . При  $1100$  и  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  сидерит и кальцит образуют непрерывный ряд твердых растворов с  $\text{Ca}\# =$  от  $0$  до, по меньшей мере,  $90 \text{ мол}\%$  со структурой кальцита  $R\bar{3}c$ . Температурный минимум ликвидуса/солидуса расположен на  $1280 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\text{Ca}\# = 56 \text{ мол}\%$ .

#### **4.2.1. Плавление $\text{CaCO}_3$ и превращение кальцит-арAGONIT**

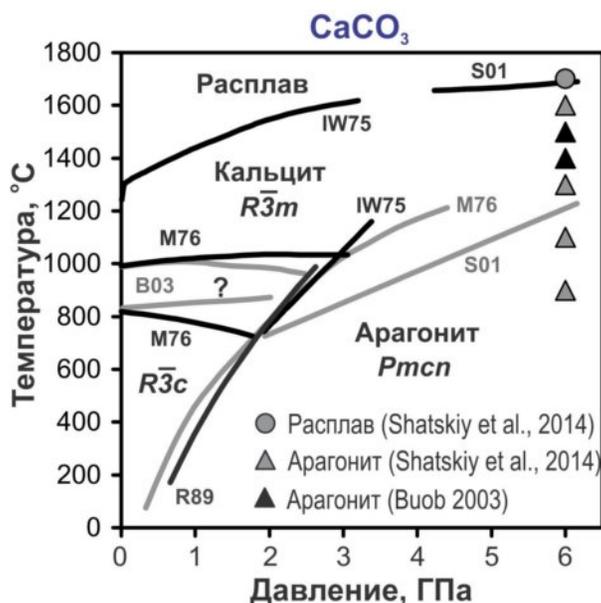
По данным автора, при  $6 \text{ ГПа}$   $\text{CaCO}_3$  плавится между  $1600$  и  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это согласуется с данными Суито и др. (Suito et al., 2001), согласно которым  $\text{CaCO}_3$  плавится между  $1630$  и  $1730 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $6.2 \text{ ГПа}$ . Эти данные также согласуются с плавлением  $\text{CaCO}_3$  в экспериментах при  $1700$ - $1750 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $7 \text{ ГПа}$  (Пальянов и др., 1998a, 1998b; Хохряков и Пальянов, 2000).

Положение линии превращение кальцит-арAGONIT исследовано в ряде работ с применением различных экспериментальных и теоретических подходов (Рис. 4.2.5, см. также Рис. 1 в работе Мирвард (Mirwald, 1976). Большинство результатов, включая данные Ирвин и Уалли (Irving and Wyllie, 1975), достаточно хорошо согласуются и близки к кривой кальцит-арAGONIT, рассчитанной Редфен и др. (Redfern et al., 1989) на основании

калориметрических измерений (см. Рис. 5 в их работе). Экстраполирование данных Редфен и др. (Redfern et al., 1989) в более высокие  $P$ - $T$  параметры дает тройную точку кальцит-арагонит-расплав около 5-5.5 ГПа и 1650 °С (Irving and Wyllie, 1973). Вместе с тем, эти данные не согласуются с *in situ* рентгенографическим исследованием Суито и др. (Suito et al., 2001), в котором сообщается о появлении разупорядоченного кальцита в интервале 1230-1600 °С при 6.2 ГПа (Рис. 4.2.5). Отметим, что выше 1200-1300 °С в системе  $\text{CaCO}_3$  происходит быстрое укрупнение зерен, что приводит к исчезновению большинства пиков на рентгенограмме, а также к искажению соотношений их интенсивностей. Это затрудняет идентификацию известных фаз и делает невозможным идентификацию новых и тем более низкосимметричных фаз, таких как высокобарический разупорядоченный кальцит. Поэтому, по мнению автора, выводы о положении фазового перехода кальцит-арагонит, сделанные Суито с соавторами (Suito et al., 2001), весьма сомнительны.

Для проверки этих данных проведены закалочные эксперименты в системе  $\text{CaCO}_3$  в интервале 900-1600 °С при 6 ГПа. Рамановские спектры всех синтезированных образцов соответствуют арагониту. Это согласуется с данными Буоб (Buob, 2003), которая тоже идентифицировала арагонит, снимая рамановские спектры с образцов  $\text{CaCO}_3$ , синтезированных при 6 ГПа и 1300-1500 °С (стр. 77, глава 6.2.1, (Buob, 2003), а также с данными закалочных экспериментов и термодинамических расчетов (Irving and Wyllie, 1975; Redfern et al., 1989). Отличие данных закалочных и *in situ* экспериментов (Mirwald, 1976; Suito et al., 2001) может быть связано с обратным превращением разупорядоченного кальцита в арагонит в ходе закалки. Однако, установлено, что образцы разупорядоченного кальцита после эксперимента представлены фазой кальцит I ( $R\bar{3}c$ ), а не арагонитом (Suito et al., 2001). Следовательно, арагонит, установленный в наших экспериментах, вероятнее всего является термодинамически стабильной фазой при 6 ГПа и температурах до 1700 °С (Рис. 4.2.5).

Наши результаты показывают, что растворимость  $\text{FeCO}_3$  в арагоните не превышает 1.0 и 3.5 мол% при 900-1000 и 1600 °С, соответственно (Табл. 4.2.1, Рис. 4.2.4). Увеличение содержания  $\text{FeCO}_3$  выше предела растворимости при  $T > 1000$  °С сопровождается фазовым превращением арагонит ( $Pm\bar{c}n$ ) – кальцит ( $R\bar{3}m$ ).



**Рис. 4.2.5.** Фазовые взаимоотношения в  $\text{CaCO}_3$ . IW75 - (Irving and Wyllie, 1973); M76 - (Mirwald, 1976); R89 - (Redfern et al., 1989); S01 - (Suito et al., 2001); B03 - (Bagdassarov and Slutskii, 2003).

Поскольку  $\text{CaCO}_3$  представлен арагонитом во всем исследованном диапазоне температур, двухфазная ассоциация арагонит ( $Pm\bar{c}n$ ) + Fe-кальцит ( $R\bar{3}c$ ) устойчива вплоть до инконгруэнтного плавления Fe-кальцита ( $T_p$ ).  $T_p$  соответствует температуре перитектической реакции: Fe-кальцит = арагонит + расплав. Выше  $T_p$ , арагонит сосуществует с расплавом вплоть до плавления крайнего члена,  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.2.2. Инконгруэнтное плавление, растворение и разложение $\text{FeCO}_3$

Появление оксида железа в продуктах закалки расплава и образование пузырей  $\text{CO}_2$  в интервале составов  $X(\text{Ca}) = 0-30$  мол% и температур 1500-1700 °С при 6 ГПа (Рис. 4.2.2a,c,h,i) указывает на протекание одной из двух реакций:

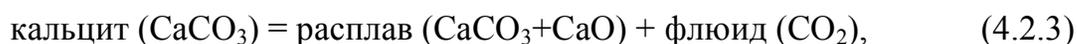


или



Ранее сообщалось, что максимальная растворимость  $\text{CO}_2$  при 2.7 GPa и 1510-1530 °C в расплавах  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  достигает 23 и 12 мол%, соответственно (Huang and Wyllie, 1976). Принимая во внимание высокую растворимость  $\text{CO}_2$  в карбонатных расплавах, интервал составов  $X(\text{Ca}) = 0\text{-}30$  мол%, в котором установлено образование пузырей  $\text{CO}_2$ , вероятнее всего обусловлен пределом растворимости молекулярного  $\text{CO}_2$  в Ca-Fe карбонатном расплаве. Иными словами, при  $X(\text{Ca}) > 30$  мол% все молекулярное  $\text{CO}_2$ , выделавшееся в результате реакции 4.2.1 или 4.2.2, растворено в карбонатном расплаве, в то время как при  $X(\text{Ca}) \leq 30$  мол% количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  превышает предел его растворимости.

Реакции 4.2.1 или 4.2.2 описываются тройной Fe-C-O и бинарной FeO- $\text{CO}_2$  системами, соответственно. В обоих случаях, инвариантная точка ( $Q$ ) (где заканчивается разложение карбоната на твердый оксид и молекулярное  $\text{CO}_2$  и начинается инконгруэнтное плавление) и сингулярная точка ( $S$ ) (выше которой происходит конгруэнтное плавление) расположены ниже и выше 6 GPa и 1580 °C, соответственно (Рис. 4.2.6а,d). Для сравнения, инконгруэнтное плавление кальцита:



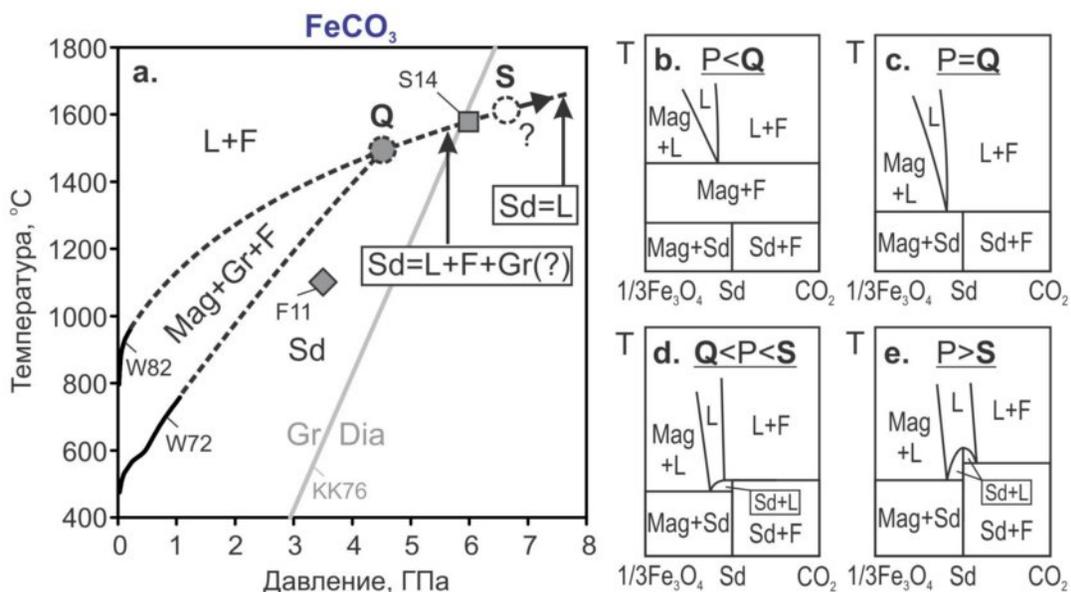
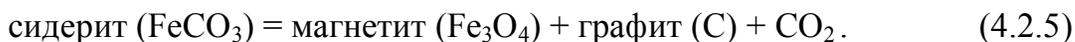
реализуется при давлениях  $\leq 0.1\text{-}0.7$  ГПа (Irving and Wyllie, 1975), а инконгруэнтное плавление магнезита:



происходит в интервале 2.3-2.7 ГПа (Huang and Wyllie, 1976). Таким образом, инконгруэнтное плавление  $\text{FeCO}_3$  происходит при больших давлениях, чем

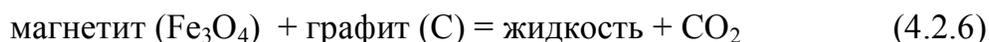
CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> (Wyllie and Tuttle, 1960; Wyllie and Boettcher, 1969; Huang and Wyllie, 1976).

Ранее стабильность сидерита исследовали в экспериментах при 0.05-1 ГПа и 450-760 °С (Weidner, 1972). Установлено, что при 1 ГПа сидерит разлагается при 750 °С по реакции (Рис 4.2.6а):



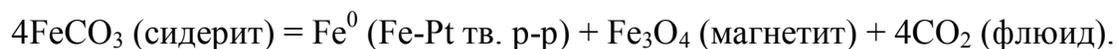
**Рис. 4.2.6.** Последовательность смены реакций разложения, инконгруэнтного и конгруэнтного плавления сидерита с увеличением давления на основании экспериментальных данных: W72 - (Weidner, 1972); W82 - (Weidner, 1982); S14 - (Shatskiy et al., 2014c). Mag = магнетит; Gr = графит; Dia = алмаз; L = расплав; F = CO<sub>2</sub> флюид; Sd = сидерит; Q = инвариантная точка, в которой начинается инконгруэнтное плавление; S = сингулярная точка выше которой происходит конгруэнтное плавление. Серый ромб (F11) отмечает реакцию:  $2\text{Fe}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CO}_3 = \text{Fe}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CO}_3 + 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6\text{C} + 5/6\text{CO}_2$  установленную при увеличении температуры от 1000 до 1100 °С при 3.5 ГПа в графитовых капсулах (Franzolin et al., 2011). Gr/Dia переход графит-алмаз (Kennedy and Kennedy, 1976). b-e – Схематические изобарические проекции иллюстрирующие реакции разложения и плавления сидерита ожидаемые в системе Fe-C-3O. Схемы построены с допущением, что графит присутствует в избытке, поэтому графит не показан на диаграммах.

Дальнейшее увеличение температуры до 1050 °С сопровождается плавлением по реакции:



(Weidner, 1982; Тао et al., 2013) (Рис. 4.2.6а). Если допустить, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  устойчив при больших температурах, экстраполяция этих данных в более высокие давления дает инвариантную точку плавления ( $Q$ ) около 5 ГПа и 1500 °С (Рис. 4.2.6а). Однако, в настоящее время нет экспериментальных данных относительно стабильности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  около температуры плавления при давлениях выше 3.5 ГПа в окислительно-восстановительных условиях, контролируемых ССО буфером. Термодинамические расчеты (Sokol et al., 2010) показывают, что при 6.3 ГПа буферное равновесие  $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$  (WM) пересекает ССО буфер около 1300 °С. Следовательно,  $\text{FeO}$ , а не  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  устойчив выше 1300 °С при 6 ГПа. Однако, данное предположение требует экспериментальной проверки.

В недавней работе Тао с соавторами (Тао et al., 2013) провели опыты в системе  $\text{FeCO}_3$  при 2.5-10 ГПа с использованием Pt капсул. Не смотря на то, что  $P$ - $T$  параметры экспериментов соответствуют области термодинамической устойчивости сидерита (Рис. 4.2.6а), помимо  $\text{FeCO}_3$  продукты экспериментов содержат магнетит. Причем количество последнего возрастает с длительностью проведения и температурой опытов. Данная особенность связана с использованием Pt в качестве материала капсул. Хорошо известно, что размещение железосодержащих образцов в Pt капсулах сопровождается экстракцией железа из образца и его растворением в форме металла в платине (Gudmundsson and Holloway, 1993). Это приводит к непрерывному росту концентрации высвобождающегося в ходе реакции диспропорционирования кислорода, неконтролируемому росту его фугитивности и, как следствие, окислению образца (Brey et al., 2008). Таким образом, образование магнетита в экспериментах Тао и соавторов (Тао et al., 2013) вызвано диспропорционированием двухвалентного железа в результате реакции:



Последовательное увеличение объемной доли магнетита в продуктах опытов с увеличением длительности и температуры, наблюдаемое в работе Тао и

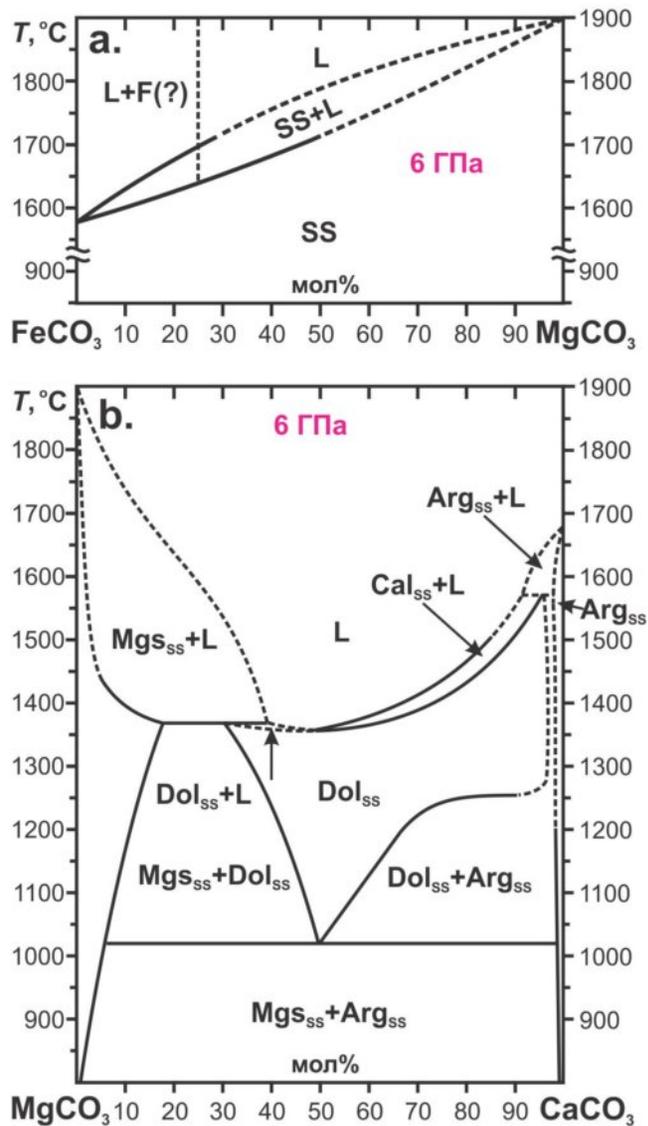
соавторов (Tao et al., 2013) (см. Табл. 1 в их статье), объясняется ростом абсорбции железа платиной с увеличением этих параметров, как это уже отмечали ранее (Johannes and Bode, 1978).

Согласно данным Тао и др. (Tao et al., 2013) при 6 ГПа, ассоциация сидерит + магнетит не испытывает плавления вплоть до 1400 °С, в то время как при 1450 °С в продуктах опыта установлен магнетит + расплав (см. Табл. 1 в их статье). Из этих данных следует, что при 6 ГПа эвтектика  $\text{FeCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (Рис. 4.2.6d) расположена при  $1425 \pm 25$  °С, что на 150 °С ниже, чем температура плавления сидерита, установленная в настоящей работе (Shatskiy et al., 2014c).

### **4.3. Система $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$**

При 6 ГПа  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем исследованном интервале, от 900 °С до солидуса системы (Рис. 4.3.1a). В отличие от этого, в системах  $\text{FeCO}_3\text{-CaCO}_3$  (Рис. 4.2.4) и  $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$  (Рис. 4.3.1b) область существования твердых растворов ограничена по причине большей разницы катионных радиусов. Последнее согласуется с теоретическими расчетами и низкобарическими экспериментальными данными (см. Рис. 3 в работе Розенберг (Rosenberg, 1963). *T-X* диаграммы системы  $\text{FeCO}_3\text{-CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$  подобны. Обе диаграммы имеют по две области несмесимости, сужающиеся с ростом температуры. Основное различие наблюдается в малокальциевых частях. В Ca-Mg системе солидус пересекает разрыв смесимости доломит-магнетит, в то время как в Ca-Fe анкерит-кальцит сольвус закрывается ниже солидуса системы.

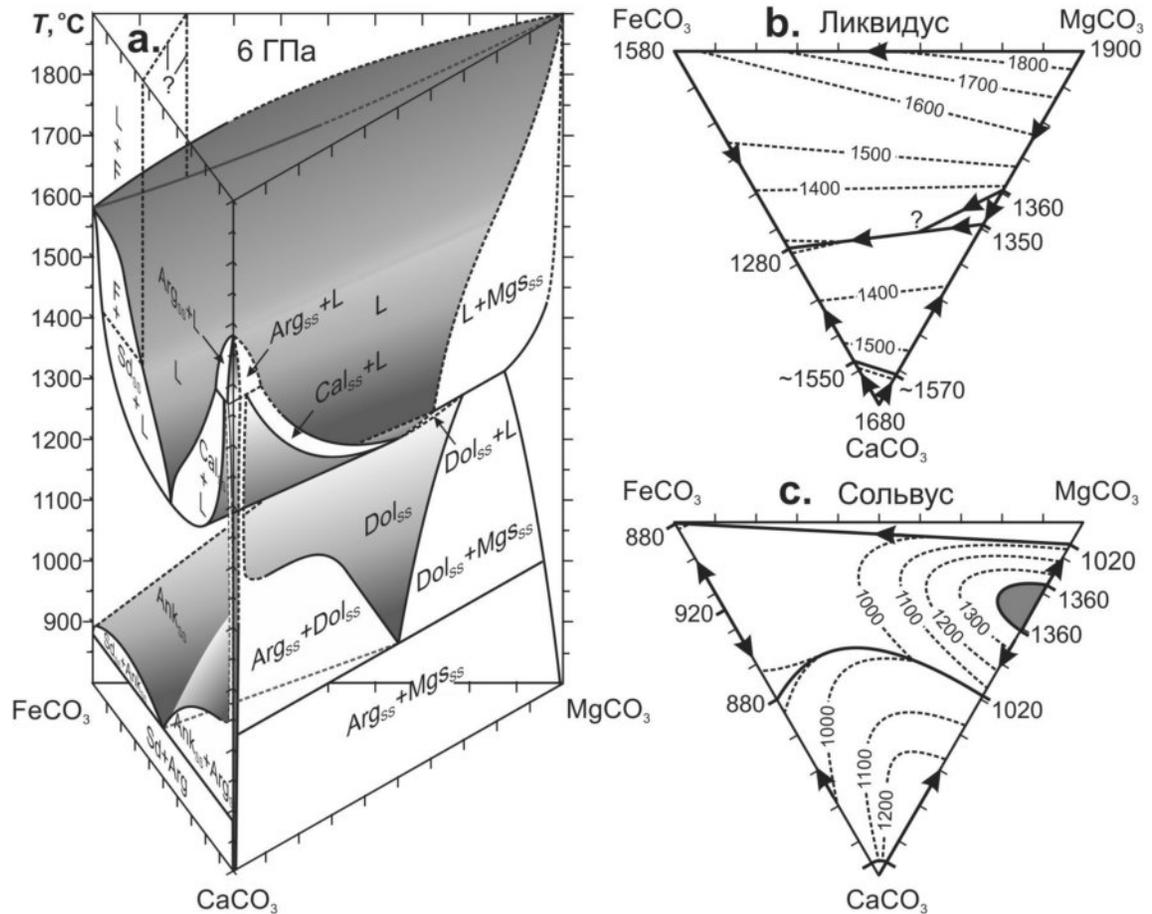
В дополнение к экспериментам в бинарных системах также проведены эксперименты в системе  $\text{FeCO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$ . В интервале исходных составов 0-100 мол%  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 1100-1300 °С и 6 ГПа установлен непрерывный ряд твердых растворов. Вместе с тем при 1000 °С область существования твердых растворов ограничена областью 0-70 мол%  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$ .



**Рис. 4.3.1.** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  (a) и  $\text{MgCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (b) при 6 ГПа. (a) (Shatskiy et al., 2014a) (b) (Vuob, 2003). Температура плавления  $\text{CaCO}_3$  определена в данной работе и работе Суито с соавторами (Suito et al., 2001). Температура плавления  $\text{MgCO}_3$  по данным Катсура и Ито (Katsura and Ito, 1990). SS = твердый раствор  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$ ;  $\text{Mgs}_{\text{SS}}$  = Ca-магнезит;  $\text{Dol}_{\text{SS}}$  = твердый раствор  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ;  $\text{Cal}_{\text{SS}}$  = Mg-кальцит;  $\text{Arg}_{\text{SS}}$  = Mg-арагонит; L = расплав; F =  $\text{CO}_2$  флюид.

Топология  $T$ - $X$  диаграммы для системы  $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа проиллюстрирована на рисунке 4.3.2. Добавление  $\text{FeCO}_3$  в систему  $\text{MgCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  расширяет область твердых растворов за счет смещения полей несмесимости в низкотемпературную часть (Рис. 4.3.2с). При 6 ГПа

температурный минимум плавления в системе  $\text{FeCO}_3\text{-CaCO}_3$  составляет  $\sim 1280$   $^\circ\text{C}$ , что всего лишь на  $70$   $^\circ\text{C}$  ниже температурного минимума в системе  $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$  ( $\sim 1350$   $^\circ\text{C}$ ) (Рис. 4.3.2b). Это также согласуется с отсутствием плавления в системе  $\text{FeCO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при  $1300$   $^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.3.2.** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3$  при 6 ГПа.  $\text{Sd}$  = сидерит;  $\text{Sd}_{ss}$  = Ca-сидерит;  $\text{Ank}_{ss}$  = твердый раствор анкерита;  $\text{Cal}_{ss}$  = Fe-кальцит;  $\text{Arg}$  = арагонит;  $\text{Arg}_{ss}$  = Fe-арагонит;  $\text{L}$  = расплав;  $\text{F}$  =  $\text{CO}_2$  флюид. Бинарная  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  часть диаграммы по предшествующим данным (Vuob, 2003).  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  по нашим данным (Shatskiy et al., 2014c). Точка плавления  $\text{MgCO}_3$  и экстраполированных данных (Katsura and Ito, 1990). Цифрами на картинках b, c обозначены изотермы в градусах Цельсия.

#### 4.4. Система $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$

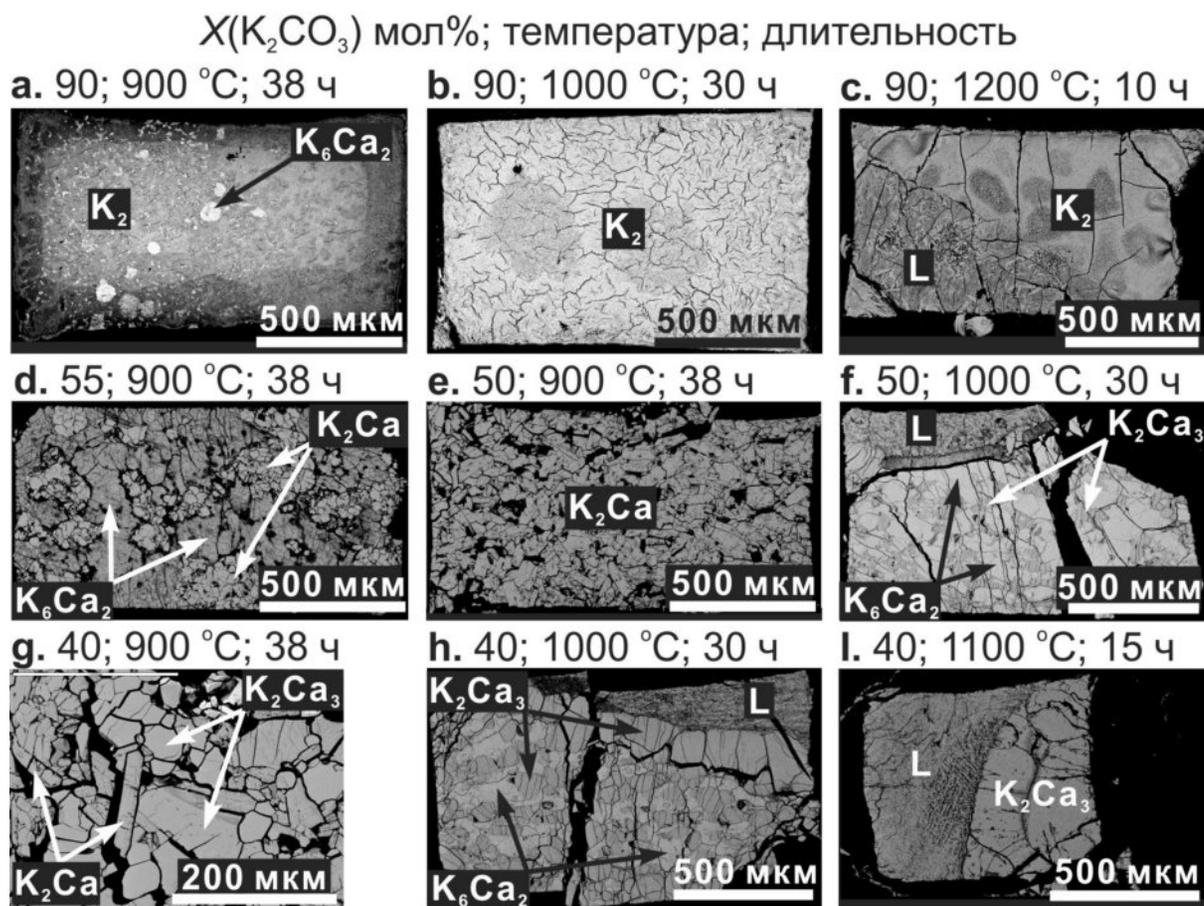
В системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  проведены две серии экспериментов при 6 ГПа и  $900\text{-}1450$   $^\circ\text{C}$ . В первой серии, исходные смеси (образцы), размещенные в

графитовых кассетах (капсулах), сушили при 100 °С в течение 12 часов. Во второй серии экспериментов, исходные образцы были высушены при 300 °С в течение 3-5 часов, а керамические детали ячейки при 950 °С в течение 2 часов. Затем сборку хранили при 130 °С в вакууме в течение 6 -12 часов до начала компрессии. Во время открытия вакуумного шкафа его заполняли сухим теплым воздухом. Условия первой и второй серии экспериментов представлены в таблицах 4.4.1 и 4.4.2, соответственно.

Изображения синтезированных образцов в обратно рассеянных электронах приведены на рисунках 4.4.1 и 4.4.2. Субсолидусные образцы представлены однородным агрегатом карбонатных фаз с размером зерен от нескольких десятков до сотен микрометров. В нестехиометрических смесях лимитирующие реагенты, т.е.  $K_2CO_3$  при  $X(K_2CO_3) < 60$  мол% и  $CaCO_3$  при  $X(K_2CO_3) > 25$  мол%, были израсходованы полностью (Табл. 4.4.1, 4.4.2). В стехиометрической смеси,  $X(K_2CO_3) = 60$  мол%, оба реагента прореагировали полностью с образованием агрегата  $K_6Ca_2(CO_3)_5$  (Табл. 4.4.1, 4.4.2). В субликвидусных экспериментах образцы представлены агрегатом кристаллов, обособленным в холодной зоне, и дендритными продуктами закалки карбонатного расплава, сконцентрированными в горячей зоне (Рис. 4.4.1 и 4.4.2).

Изображения образцов из первой серии опытов (сушка при 100 °С) приведены на рисунке 4.4.1. При 900 °С, в системе кристаллизуются три промежуточных соединения:  $K_6Ca_2(CO_3)_5$ ,  $K_2Ca(CO_3)_2$  и  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ . Второе соединение претерпевает субсолидусное разложение между 900 и 1000 °С в соответствии с реакцией:  $7K_2Ca(CO_3)_2 = 2K_6Ca_2(CO_3)_5 + K_2Ca_3(CO_3)_4$ . Начало плавления в системе установлено при температурах 1100 и 1150 °С и  $X(K_2CO_3) > 25$  мол%. Состав жидкой фазы при  $X(K_2CO_3) > 60$  мол% отличается от состава жидкой фазы при  $X(K_2CO_3) < 60$  мол% (Табл. 4.4.1 и Рис. 4.4.3а). Это свидетельствует о наличии двух эвтектик ниже 1000 °С. На это также указывает

сосуществование двух кристаллических фаз в околоэвтектидном составе,  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 50$  мол% при 1000 °С (Рис. 4.4.1е). Топология фазовой диаграммы



**Рис. 4.4.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа в экспериментах с сушкой исходных образцов при 100 °С.  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_6\text{Ca}_2 = \text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$ ;  $\text{K}_2\text{Ca} = \text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2\text{Ca}_3 = \text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ; L = расплав.

подразумевает конгруэнтное плавление  $\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$  выше 1100 °С и  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  выше 1150 °С (Рис. 4.4.3а). Повышение температуры до 1300 °С сопровождается появлением частичного расплава при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) < 25$  мол%. На основании микрозондового анализа, эвтектидные расплавы имеют следующие составы:  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 66$  мол% между 1000 и 1100 °С,  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 46$  мол% вблизи 1000 °С и  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 22$  мол% вблизи 1150 °С (Рис. 4.4.3а).  $\text{K}_2\text{CO}_3$  не плавится до 1200 °С, хотя при 1300 °С и  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 90$  и 100 мол% установлено

полное плавление (Табл. 4.4.1). Значимые концентрации Са в  $K_2CO_3$  и наличие только одной фазы при  $X(K_2CO_3) = 90$  мол% указывают на существование

**Табл. 4.4.1.** Составы продуктов экспериментов (мол%  $K_2CO_3$ ) в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  при 6 ГПа (сушка при 100 °С).

Опыт, Т, τ	Фазовый состав	$X(K_2CO_3)$ в системе, мол%									
		90	75	60	55	50	40	30	20	10	
B1487/2 1300°C 2 ч	$K_2CO_3$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Арагонит	–	–	–	–	–	–	–	×	0.4	
	Расплав	89.8(2.2)	+	+	+	50.3	39.6	29.7	×	13.2	
B1488/2 1200°C 10 ч	$K_2CO_3$	97.6(1.0)	–	–	–	–	–	–	×	–	
	Арагонит	–	–	–	–	–	–	–	×	0.5	
	Расплав	85.0(1.5)	+	+	54.4(3)	49.2	41.8(4)	30.0(2)	×	16.6(6)	
T2018 1150°C 14 ч	$K_2CO_3$	92.3(3)	91.8	–	×	–	–	–	–	–	
	$K_6Ca_2(CO_3)_5$	–	–	–	×	–	–	–	–	–	
	$K_2Ca_3(CO_3)_4$	–	–	–	×	–	24.5	25.0	24.7	24.6	
	Арагонит	–	–	–	×	–	–	–	0.2(2)	0.3(0)	
	Расплав	70.6(2)	67.5(2.4)	61.0(5)	×	+	+	+	21.7(2)	+	
T2019 1100°C 15 ч	$K_2CO_3$	85.4(1.3)	86.2	–	×	–	–	–	–	–	
	$K_6Ca_2(CO_3)_5$	–	59.7	60.3(2)	×	59.0(3)	–	–	–	–	
	$K_2Ca_3(CO_3)_4$	–	–	–	×	–	25.2	25.0	24.4	24.1	
	Арагонит	–	–	–	×	–	–	0.4	0.1	0.5	
	Расплав	–	67.7	62.1(2)	×	52.1(9)	44.6(2)	43.9	–	–	
ES335 1050°C 19 ч	$K_2CO_3$	×	×	–	×	–	–	–	–	–	
	$K_6Ca_2(CO_3)_5$	×	×	59.5(2)	×	58.6	–	–	–	–	
	$K_2Ca_3(CO_3)_4$	×	×	–	×	25.0(4)	24.9(4)	24.8(3)	24.5	24.5	
	Арагонит	×	×	–	×	–	–	–	0.3(2)	0.1	
	Расплав	×	×	–	×	48.0(2)	45.1(8)	44.3(3)	–	–	
B1002/1 1000°C 30 ч	$K_2CO_3$	90.0(1.6)	80.5(6)	×	–	–	–	–	×	–	
	$K_6Ca_2(CO_3)_5$	–	60.4(2.9)	×	58.1(7)	59.8(2)	58.5(2)	59.6(4)	×	–	
	$K_2Ca_3(CO_3)_4$	–	–	×	25.2(0)	25.8	25.1(1.2)	24.6(0)	×	24.1	
	Арагонит	–	–	×	–	–	–	–	×	0.4(2)	
	Расплав	–	–	×	49.3(1)	45.9(7)	46.4(1.6)	46.4(5)	×	–	
T2011 950°C 36 ч	$K_2Ca(CO_3)_2$	×	×	×	×	×	51.2	×	–	–	
	$K_2Ca_3(CO_3)_4$	×	×	×	×	×	26.1	×	26.0	25.1	
	Арагонит	×	×	×	×	×	–	×	0.5(2)	0.4(2)	
B1000/1 900°C 38 ч	$K_2CO_3$	92.7(5)	91.9	×	–	–	–	–	×	–	
	$K_6Ca_2(CO_3)_5$	59.8(1.5)	58.5	60.1(3)	59.1	–	–	–	×	–	
	$K_2Ca(CO_3)_2$	–	–	×	50.3(1)	50.0(5)	50.3(7)	50.3(3)	×	–	
	$K_2Ca_3(CO_3)_4$	–	–	×	–	–	24.5	24.9(1.7)	×	25.5	
	Арагонит	–	–	×	–	–	–	–	×	0.0	

Notes: “–” – нет фазы; “+” – полное плавление; “×” – нет данных. Стандартные отклонения приведены в скобках, где число измерений превышает один. Буквы в номере опыта: В, ES и Т обозначают тип пресса, БАРС, клиновый или DIA, соответственно.

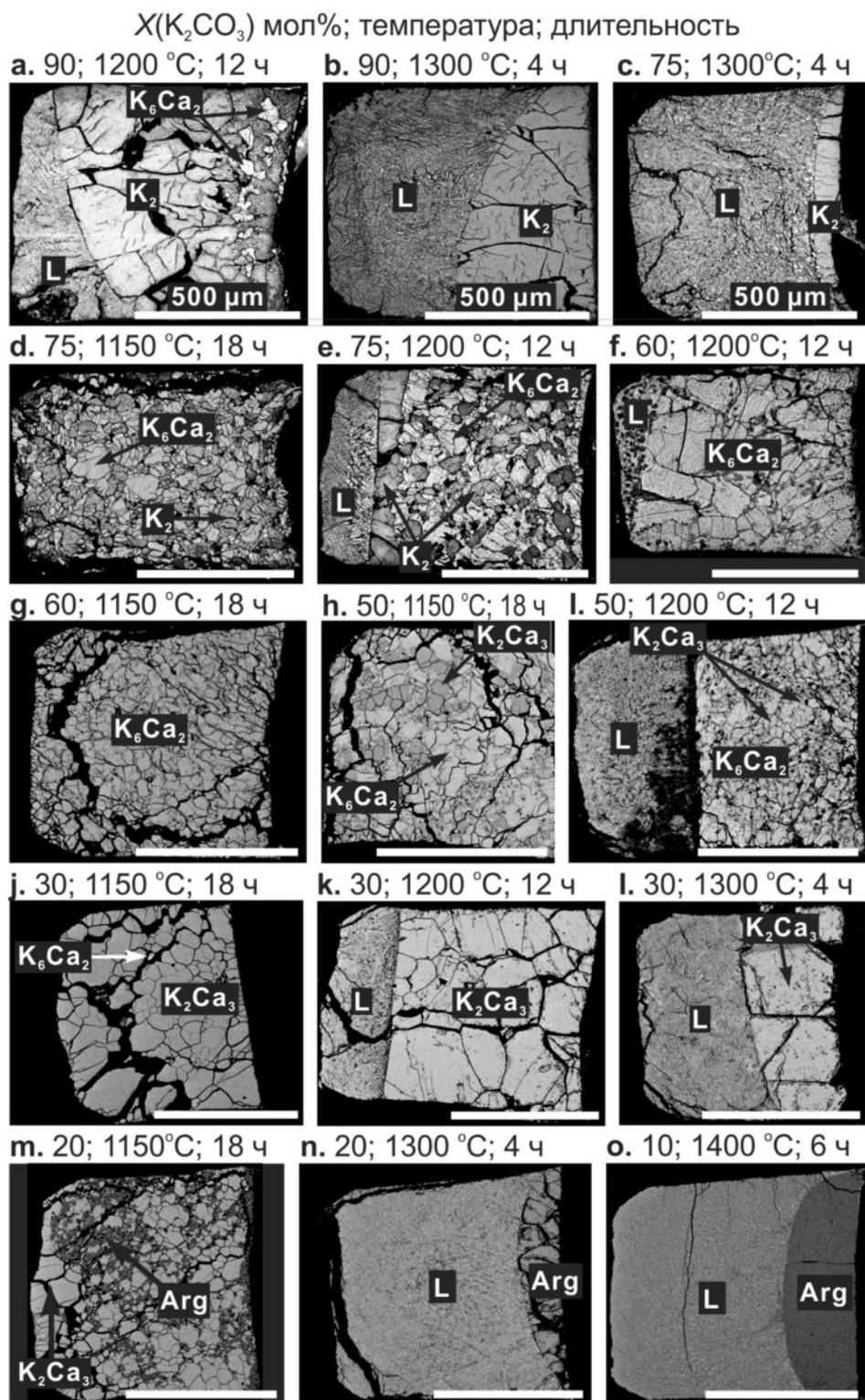
ограниченных твердых растворов  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Рис. 4.4.1а, в и Табл. 4.4.1). Максимальное содержание  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , около 20 мол%, установлено при 1000 °С (Рис. 4.4.3а).  $\text{CaCO}_3$  (арагонит) обнаруживается в качестве субликвидусной фазы вплоть до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 20$  мол% и 1150 °С, и до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 10$  мол% при 1300 °С. Растворимость  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в арагоните не превышает предел обнаружения микронзондового анализа К-содержащих карбонатных образцов (т.е.  $\leq 0,5$  мол%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (Табл. 4.4.1).

Изображения образцов из второй серии опытов (сушка при 300 °С) приведены на рисунке 4.4.2. При 1150 °С, система имеет два промежуточных соединения:  $\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$  и  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . Установлено три эвтектики: при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 63$  мол% между 1150 и 1200 °С, при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 44$  мол% вблизи 1200 °С и при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 22$  мол % вблизи 1300 °С (Рис. 4.4.3б).  $\text{CaCO}_3$ , чья температура плавления составляет около 1700 °С при 6 ГПа (Suito et al., 2001), сохраняется в качестве субликвидусной фазы до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 20$  мол% и 1300 °С, и до  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 10$  мол% при 1400 °С.

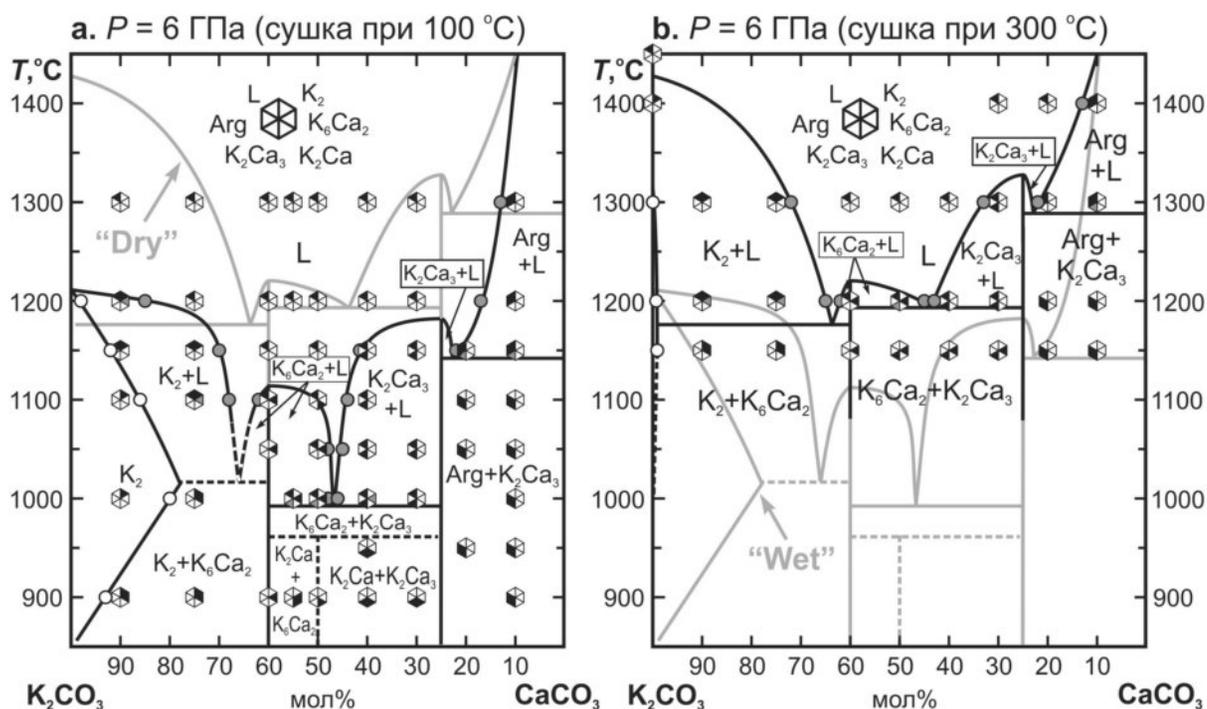
**Табл. 4.4.2.** Составы продуктов экспериментов (мол%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа (сушка при 300 °С).

Опыт, Т, τ	Фазовый состав	$X(\text{K}_2\text{CO}_3)$ в системе, мол%							
		90	75	60	50	40	30	20	10
ES346 1400°С 6 ч	$\text{K}_2\text{CO}_3$	100.0 <sup>A</sup>	×	×	×	×	–	–	–
	Арагонит	–	×	×	×	×	–	–	0.2
	Жидкость	–	×	×	×	×	31.0	+	12.9(2)
ES344 1300°С 4 ч	$\text{K}_2\text{CO}_3$	99.9	100.0	–	–	–	–	–	–
	$\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$	–	–	–	–	–	–	–	–
	$\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$	–	–	–	–	–	25.7	–	25.4
	Арагонит	–	–	–	–	–	–	0.1	0.4(3)
	Жидкость	71.1	70.6(1)	60.2(1)	49.2(2)	40.0(3)	32.6(4)	22.1(2)	22.2
ES341 1200°С 12 ч	$\text{K}_2\text{CO}_3$	99.3	100.0	–	–	–	–	–	–
	$\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$	61.0	59.2	59.7	57.9	–	–	–	–
	$\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$	–	–	–	25.3	25.4	25.0	24.5	23.1
	Арагонит	–	–	–	–	–	–	0.2	0.4(1)
	Жидкость	+	65.1(6)	61.9	45.2	44.1(6)	44.5(4)	–	–
ES347 1150°С 18 ч	$\text{K}_2\text{CO}_3$	99.2	99.1	–	–	–	–	–	–
	$\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$	60.1	61.3	59.5	60.3	60.3	59.1	–	–
	$\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$	–	–	–	25.6(2.4)	25.0	24.9	24.6	24.2
	Арагонит	–	–	–	–	–	–	0.3	0.4

*Примечания:* “–” – нет фазы; “+” – полное плавление; “×” – нет данных. Стандартные отклонения приведены в скобках, где число измерений превышает один. Буквы в номере опыта: В, ES и Т обозначают тип пресса, БАРС, клиновыи или DIA, соответственно. <sup>A</sup> – Чистая  $\text{K}_2\text{CO}_3$  система.



**Рис. 4.4.2.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> при 6 ГПа в экспериментах с сушкой исходных образцов при 300 °C. K<sub>2</sub> = K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; K<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub> = K<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>; K<sub>2</sub>Ca = K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; K<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub> = K<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Arg = арагонит; L = расплав. Шкала = 500 мкм.

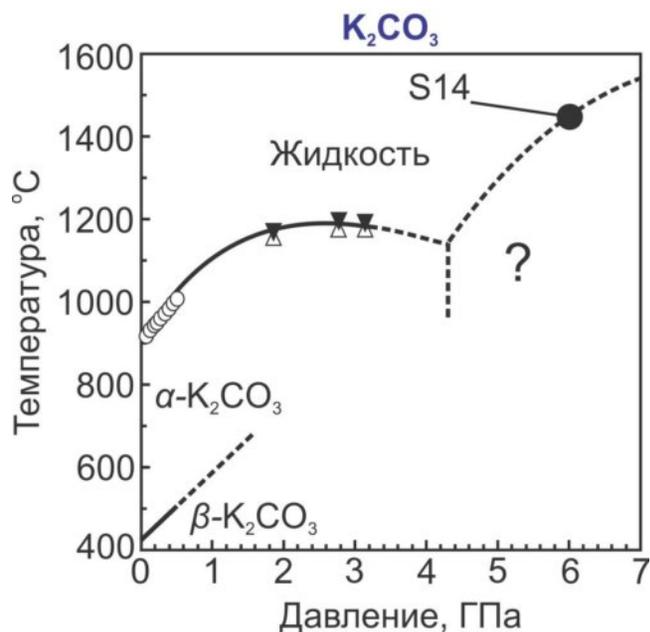


**Рис. 4.4.3.** Фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  при 6 ГПа. (а) – сушка образцов при 100 °С и (б) – при 300 °С (сухие условия).  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_6Ca_2 = K_6Ca_2(CO_3)_5$ ;  $K_2Ca = K_2Ca(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_3 = K_2Ca_3(CO_3)_4$ ; Arg = арагонит; L = расплав.

Сопоставление результатов, установленных в экспериментах первой и второй серий (Рис. 4.4.3), наглядно демонстрирует, что недостаточная сушка исходных образцов щелочных карбонатов существенно (примерно на 200 °С) снижает температуры эвтектик и температуры плавления простых и двойных карбонатов, а также сопровождается существенным расширением области твердых растворов карбоната калия. Хроматографическое исследование продуктов закалки щелочных номинально-безводных карбонатных расплавов в герметичных Pt капсулах, извлеченных из экспериментов при 6-7 ГПа, показало, что вода является одним из основных летучих компонентов в данных системах (Sokol et al., 2000). Сокол и др. (2000) предположили, что "загрязнение" образцов водой вероятнее всего происходит во время хранения образцов при температуре 90 °С в атмосферном сушильном шкафу. Исходя из нашего опыта, гидратация образцов происходит преимущественно после сушки

смешанных реактивов в процессе их загрузки в капсулы (Shatskiy et al., 2009). Значительные вариации содержания воды (от 0 до 0.45 % мас% H<sub>2</sub>O) в образцах, просушенных в идентичных условиях и не подвергнутых финальной сушке после загрузки (Sokol et al., 2000) косвенно указывают на то, что второй вариант контаминации наиболее вероятен. Во второй серии экспериментов мы использовали процедуру сушки, аналогичную той, что позволила вырастить безводные ( $\leq 68 \pm 4$  г./т. H<sub>2</sub>O) монокристаллы вадслеита из раствора Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в расплаве K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Shatskiy et al., 2009). Таким образом, мы предполагаем, что исходные материалы в первой серии экспериментов содержали воду, в то время как вторая серия опытов проведена в номинально сухих условиях.

Как видно из таблицы 4.4.2, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> остается твердой фазой при 1400 °C и плавится при 1450 °C. Таким образом, при 6 ГПа температура плавления K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на 250 °C выше, чем при 3.2 ГПа (Liu et al., 2006). Следовательно, выполаживание кривой плавления K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, отмеченное при 2.5 ГПа (Liu et al., 2006), сменяется резким подъемом. Данная особенность может быть связана с фазовым переходом в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Рис. 4.4.4).



**Рис. 4.4.4.** Зависимость температуры плавления K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> от давления. Незакрашенными кружками отмечены данные (Klement and Cohen, 1975). Треугольниками отмечены данные

(Liu et al., 2006).  $\beta$ -K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> моноклинная фаза, *C2/c*, и  $\alpha$ -K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> гексагональная фаза, *P6<sub>3</sub>/mmc* (Schneide and Levin, 1973; Becht and Struikmans, 1976; Dinnebier et al., 2005). Фазовый переход  $\alpha$ - $\beta$  установлен экспериментально до 0.5 ГПа (Klement and Cohen, 1975).

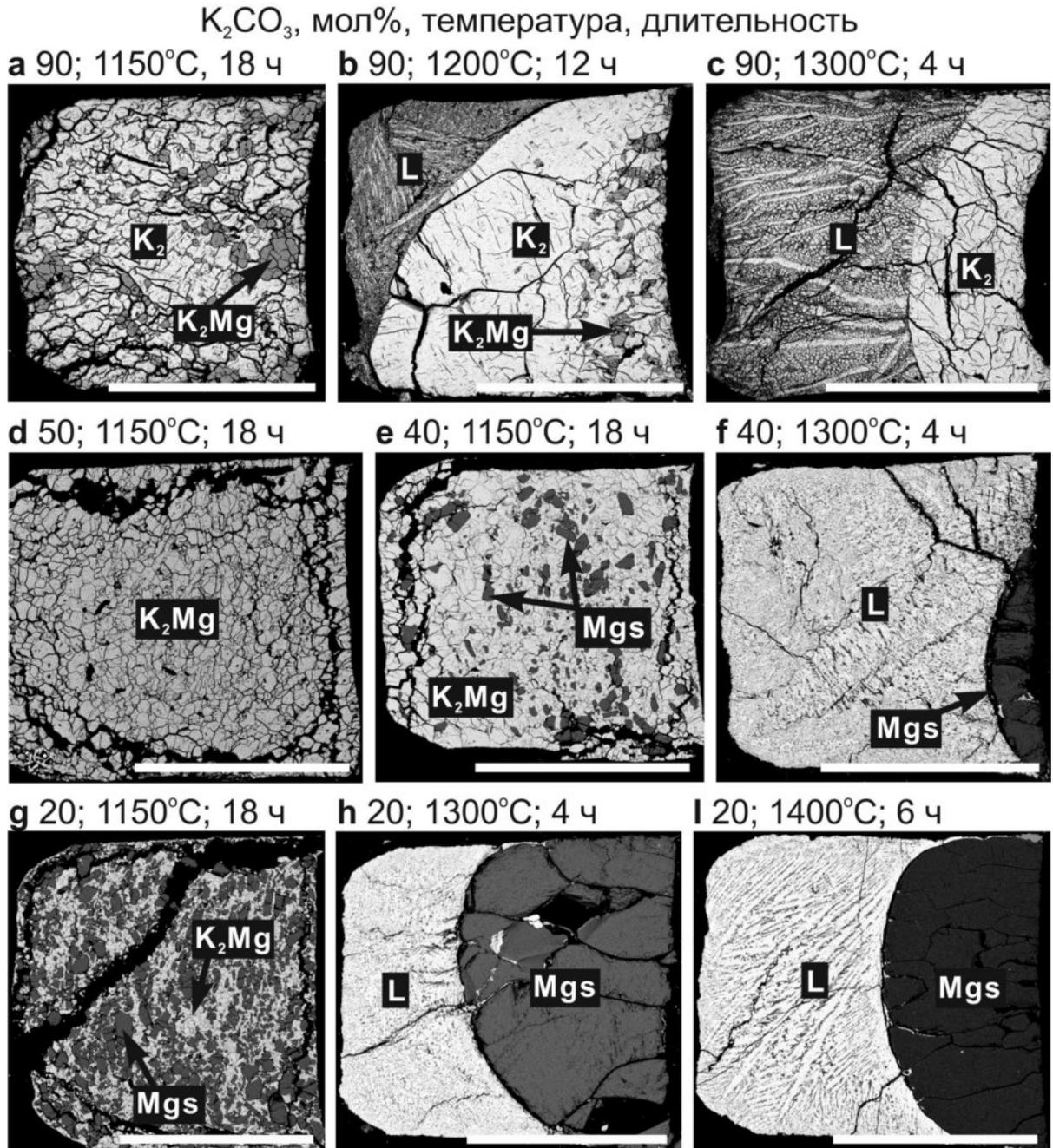
#### 4.5. Система K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>

Фазовые взаимоотношения в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> исследованы с использованием закалочных опытов при 6 ГПа и 900-1400 °С (Shatskiy et al., 2013b). Дополнительно исследованы эксперименты с использованием синхротронного излучения, которые позволили проследить область устойчивости  $R\bar{3}m$  модификации K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Режим сушки исходных составов и деталей ячейки перед экспериментами был аналогичен приведенному в главе 4.4 для второй серии экспериментов.

Изображения образцов в обратно рассеянных электронах приведены на рисунке 4.5.1. Субсолидусные образцы представлены однородным агрегатом карбонатных фаз с размером зерен от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров (Рис. 4.5.1a, d, e, g). В нестехиометрических смесях лимитирующие реагенты, т.е. MgCO<sub>3</sub> при  $X(\text{MgCO}_3) \leq 40$  мол% (Рис. 4.5.1a) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при  $X(\text{MgCO}_3) \geq 60$  мол% (Рис. 4.5.1e, g), были израсходованы полностью (Табл. 4.5.1). В стехиометрической смеси,  $X(\text{MgCO}_3) = 50$  мол%, оба реагента прореагировали с образованием агрегата K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Рис. 4.5.1d, Табл. 4.5.1). Это свидетельствует о том, что при заданных параметрах и длительностях экспериментов системы достигли равновесия.

Субликвидусные образцы представлены куполовидной друзой карбонатных кристаллов размером до 500 мкм, в холодной зоне, и продуктами закалки карбонатного расплава, обособленными в горячей зоне капсул (Рис. 4.5.1b, c, f, h, i). Несмотря на то что при низких давлениях (~ 0.1 ГПа) К-Мг карбонатный расплав образует стекла (Data and Tuttle, 1964; Sharma and Simons, 1980; Simons and Sharma, 1982; Genge et al., 1995), в наших экспериментах при 6 ГПа и скорости закалки 60 °С/сек, расплав образовывал дендритный агрегат (Рис. 4.5.1b, c, f, h, i). Округлые очертания границы раздела кристаллы-

жидкость совпадают с формой изотерм для ячеек высокого давления использованных в данной работе (Рис. 4.5.1b, c, f, h, g). Данная форма границы раздела обсуждалась ранее (Shatskiy et al., 2010).



**Рис. 4.5.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа.  $K_2$  =  $K_2CO_3$ ;  $K_2Mg$  =  $K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $Mgs$  =  $MgCO_3$ ;  $L$  = расплав.

**Табл. 4.5.1.** Составы продуктов экспериментов (в мол%  $K_2CO_3$ ) в системе  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа.

Опыт, Т, τ	Фазовый состав	$X(K_2CO_3)$ в системе, мол%							
		90	75	60	50	40	30	20	10
ES346 1400°C 6 ч	$K_2CO_3$	100.0 <sup>A</sup>	×	×	×	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	—	×	×	×	—	—	—	—
	$MgCO_3$	—	×	×	×	—	0.0	0.1	0.1
	Расплав	—	×	×	×	41.1	35.0	36.3(8)	33.5(8)
T2020 1300°C 4 ч	$K_2CO_3$	99.5	—	—	—	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$MgCO_3$	—	—	—	—	0.3	0.1	0.0	0.0
	Расплав	84.7(1.2)	73.5(7)	59.8	48.4	43.6	45.2(1)	42.6(5)	43.9(9)
ES342 1200°C 12 ч	$K_2CO_3$	100.1	99.9(02)	100.0(9)	—	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	50.2	50.7	49.8	50.0	51.0	50.5	50.7	50.2
	$MgCO_3$	—	—	—	—	0.0	0.1	0.1	0.2
	Расплав	75.5(2)	72.8(9)	70.8(1.0)	—	—	—	—	—
ES347 1150°C 18 ч	$K_2CO_3$	98.6(1.9)	99.2(8)	100.1	—	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	51.0	49.8	50.7	49.3	50.7	50.3	49.2	47.9(1.5)
	$MgCO_3$	—	—	—	—	0.2	0.2	0.3	0.0
	Расплав	—	—	—	—	—	—	—	—
T2022 1100°C 16 ч	$K_2CO_3$	100.1(5)	99.4	99.8	—	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	49.8	49.9	51.6	50.5	51.4	49.2(1.)	50.2(2)	49.8
	$MgCO_3$	—	—	—	—	0.2	0.1(01)	0.1	−0.1
	Расплав	—	—	—	—	—	—	—	—
ES343 1000°C 19 ч	$K_2CO_3$	100.1	99.8	100.2	—	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	50.5	49.8	50.6	49.1	48.8	50.9	47.7	50.1
	$MgCO_3$	—	—	—	—	0.2	0.1	0.2	0.0
	Расплав	—	—	—	—	—	—	—	—
T2021 900°C 43 ч	$K_2CO_3$	97.8	100.0	100.1	—	—	—	—	—
	$K_2Mg(CO_3)_2$	50.4	50.1	49.7	51.3	50.0	49.4	51.1	51.9
	$MgCO_3$	—	—	—	—	0.2	0.0	0.2	0.1
	Расплав	—	—	—	—	—	—	—	—

*Примечания:* <sup>A</sup> – Чистая  $K_2CO_3$  система; τ – длительность опыта; × – нет данных. Стандартные отклонения приведены в скобках, где число измерений превышает один. Буквы в номере опыта: ES и T обозначают тип пресса, клиновый или DIA соответственно.

Расплавы  $K_2CO_3$  и  $K_2Mg(CO_3)_2$  известны как эффективные катализаторы превращения графита в алмаз при параметрах ниже прямого перехода (Taniguchi et al., 1996; Борздов и др., 1999). Не смотря на то, что наши эксперименты проведены в графитовых капсулах в области термодинамической устойчивости алмаза (Kennedy and Kennedy, 1976), мы не наблюдали образование кристаллов алмаза даже при температуре 1400 °C и длительности отжига 6 ч. Это согласуется с предшествующими исследованиями в системе  $K_2CO_3$ -C, в которых алмаз не образовывался в экспериментах длительностью 40

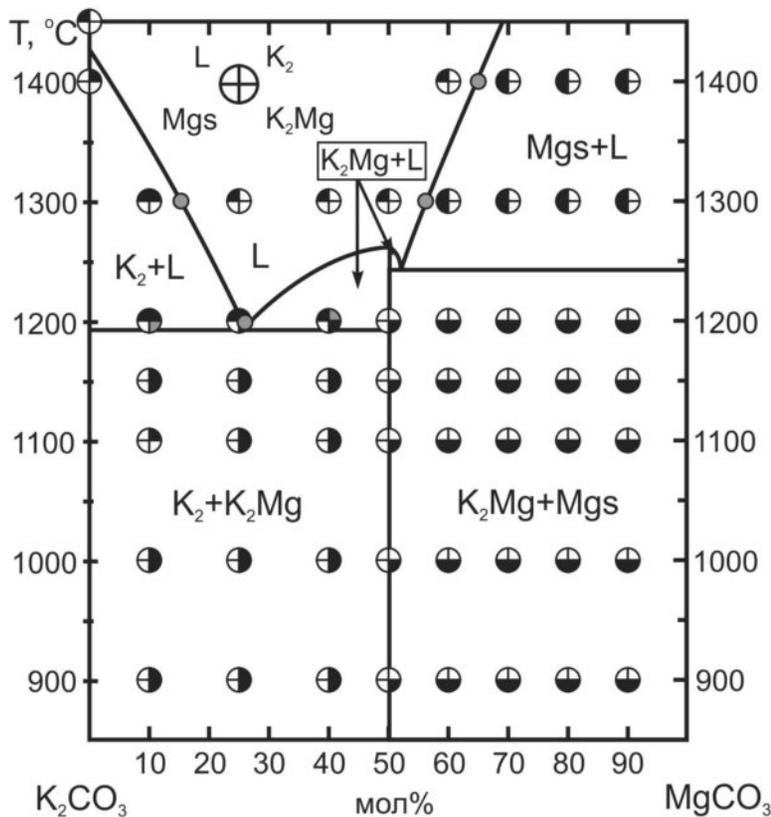
ч при 5.7 ГПа и 1420 °С (Pal'yanov et al., 1999b), хотя спонтанная нуклеация алмаза была установлена при большем давлении и температуре (6.3 ГПа и 1650 °С) и такой же длительности опытов (Шацкий и др., 2002). Это связано с большой длительностью (т.н. индукционным периодом), предшествующей нуклеации алмаза в карбонат-углеродных системах, который в случае  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-C}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-C}$  уменьшается с  $\geq 40$  ч при 5.7 ГПа и 1420 °С до 20 мин при 7 ГПа и 1700-1750 °С (Pal'yanov et al., 1999a).

Фазовые взаимоотношения, установленные в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа, проиллюстрированы на рисунке 4.5.2. Промежуточное соединение  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  было установлено при температурах 900-1200 °С в ассоциации с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $X(\text{MgCO}_3) < 50$  мол% (Рис. 4.5.2 а) и с  $\text{MgCO}_3$  при  $X(\text{MgCO}_3) > 50$  мол% (Рис. 4.5.2 е, г). Первые капли эвтектического расплава, содержащего ~25 мол%  $\text{MgCO}_3$ , установлены при 1200 °С при  $X(\text{MgCO}_3) < 50$  мол% (Рис. 4.5.2б). В то же время при  $X(\text{MgCO}_3) > 50$  мол% первый расплав, содержащий ~ 56 мол%  $\text{MgCO}_3$ , обнаружен при 1300 °С. Экстраполяция полученных данных указывает на то, что вторая эвтектика расположена около 52 мол%  $\text{MgCO}_3$  и 1250 °С (Рис. 4.5.2).

Магнезит, чья температура плавления составляет 1900 °С (Katsura and Ito, 1990), остается субликвидусной фазой вплоть до 1400 °С и  $X(\text{MgCO}_3) < 40$  мол%. Растворимость  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в магнезите предела точности анализа щелочных карбонатных фаз (<0.5 мол%) (Табл. 4.5.1). Эти данные согласуются с результатами работы (Enggist et al., 2012) и свидетельствуют о том, что магнезит не образует твердых растворов с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при 6 ГПа.

$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  устойчив вплоть до 1200 °С и плавится при 1300 °С (Рис. 4.5.2). Близкая по составу фаза установлена в околосолидусной ассоциации в калийсодержащем карбонатизированном перидотите при 8-10 ГПа и 1200 °С (Brey et al., 2011). Данное соединение с пространственной группой  $R\bar{3}m$  (Hesse and Simons, 1982) было также установлено в продуктах раскристаллизации карбонатных, карбонат-силикатных и водно-карбонат-силикатных расплавов

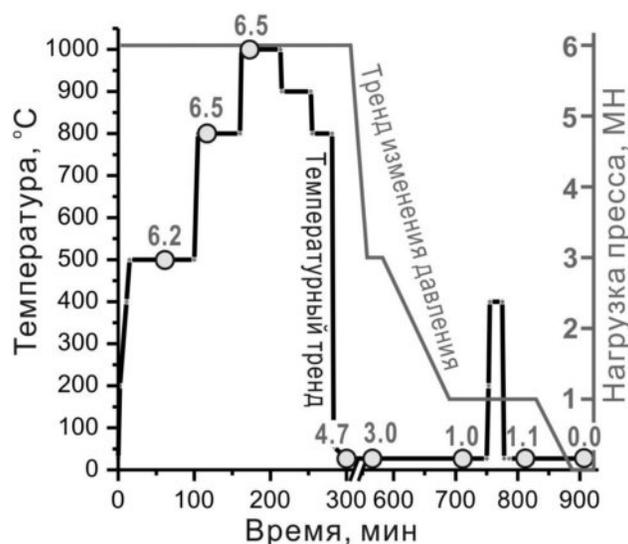
закаленных при 9-24 ГПа и 1400-1750 °С (Taniguchi et al., 1996; Shatskiy et al., 2007; Shatskiy et al., 2009). Также сообщалось о кристаллизации фазы с близкой стехиометрией  $(K_{0.9-0.65}Na_{0.1-0.35})_2Mg(CO_3)_2$  над солидусом щелочного карбоната при 10-21 ГПа (Litasov et al., 2013).



**Рис. 4.5.2.** Фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа.  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $Mgs = MgCO_3$ ;  $L$  = расплав.

$R\bar{3}m$  структура  $K_2Mg(CO_3)_2$ , обнаруженного в продуктах кристаллизации расплавов, закаленных при высоких  $P$ - $T$  параметрах, подтверждена рядом исследований. Вместе с тем, *in situ* рентгенографические исследования данного соединения при высоких давлениях не проводились. В данной работе смесь  $K_2CO_3$ (50 мол%) +  $MgCO_3$ (50 мол%) была сжата до давления 6.5 ГПа и нагрета до 800 и 1000 °С. В ходе нагрева и последующего снижения температуры и давления с образца снимали рентгенограммы. Последовательность изменения

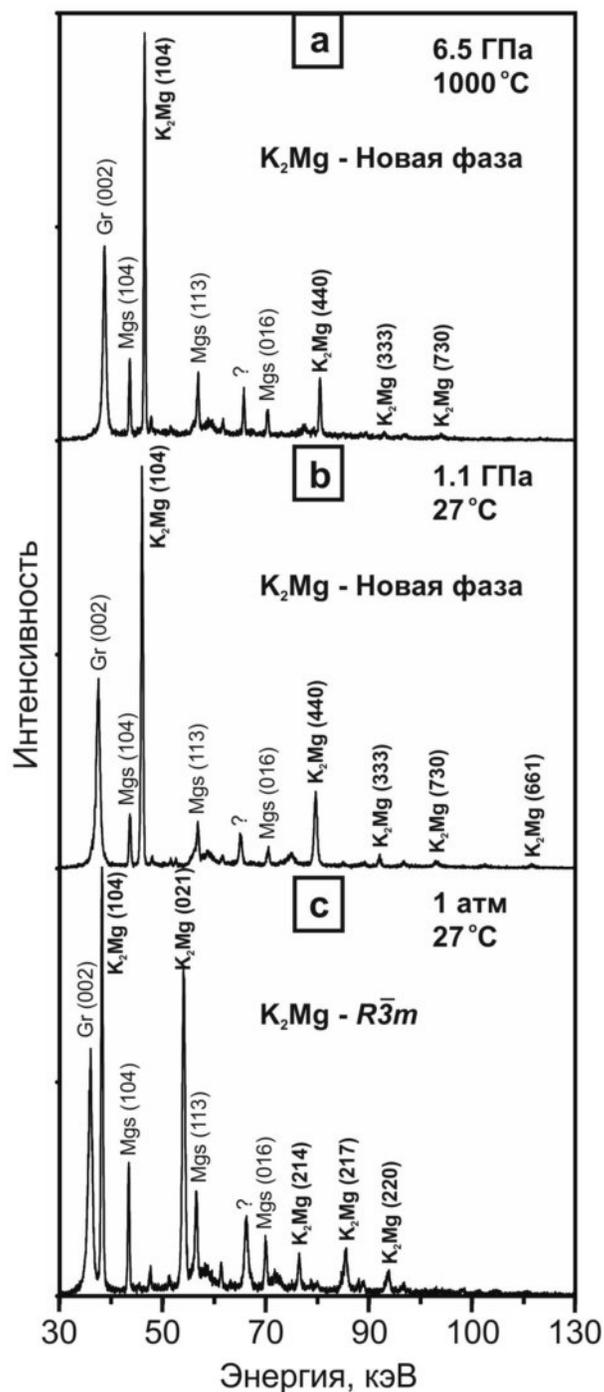
температуры и давления в ходе эксперимента приведена на рисунке 4.5.3 и в таблице 4.5.2. Представительные рентгенограммы приведены на рисунке 4.5.4. После отжига образца при 1000 °С и 6.5 ГПа и дальнейшего снижения давления при комнатной температуре, набор рентгенографических пиков сохраняется неизменным даже после нагрева образца до 400 °С при 1.3 ГПа. Тем не менее, после декомпрессии до комнатных условий рентгенограмма  $K_2Mg(CO_3)_2$  трансформируется в фазу со структурой  $R\bar{3}m$ . Следовательно, при давлении



**Рис. 4.5.3.** Изменение давления (серые цифры на графике в ГПа) в ходе *in situ* эксперимента в системе  $K_2CO_3(50 \text{ мол}\%)+MgCO_3(50 \text{ мол}\%)$  в координатах время (с начала опыта) – температура. Шкала нагрузки пресса в МН приведена справа.

**Табл. 4.5.2.** Параметры элементарной ячейки ромбической модификации  $K_2Mg(CO_3)_2$ , установленной при 1.3–6.5 ГПа. Объемы в  $\text{Å}^3$ , давления в ГПа.

$T, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Au}}$	$P_{\text{Au}}$	$V_{\text{MgO}}$	$P_{\text{MgO}}$	$a$	$b$	$c$	$V$
500	66.67(1)	6.37(4)	73.30(3)	5.93(7)	8.7600(6)	7.7764(7)	4.9684(5)	338.45(3)
500	—/—	—/—	—/—	—/—	8.7642(6)	7.7760(7)	4.9737(5)	338.96(3)
800	67.39(3)	6.57(8)	73.91(2)	6.39(5)	8.8355(6)	7.8365(7)	5.0158(5)	347.29(4)
1000	67.98(2)	6.54(5)	74.43(2)	6.50(5)	8.8898(7)	7.8673(7)	5.0528(5)	353.39(4)
55	67.28(3)	4.39(8)	72.65(12)	4.90(30)	8.7837(6)	7.8246(7)	4.9774(5)	342.09(4)
27	66.74(5)	2.90(14)	73.34(2)	3.09(5)	8.8569(6)	7.8480(7)	5.0211(5)	349.02(4)
27	67.49(3)	0.92(8)	74.21(2)	1.10(4)	8.8885(7)	8.0555(8)	5.0783(6)	363.62(4)
27	67.40(3)	1.15(8)	74.18(2)	1.17(5)	9.0235(7)	8.0148(8)	5.1259(6)	370.71(4)



**Рис. 4.5.4.** Рентгенограммы  $K_2Mg(CO_3)_2$ , полученные *in situ* при высоких и комнатных давлениях и температурах.

выше 1 ГПа устойчив другой высокobarический полиморф  $K_2Mg(CO_3)_2$ . Рентгеновские дифракционные картины были проанализированы с помощью

программного обеспечения "PDIndexer", разработанный Сето с соавторами (Seto et al., 2010). Для определения параметров кристаллической решетки и индексации рентгенограммы использованы пять рентгенографических пиков (рис. 4.5.4). В ходе анализа имеющегося набора данных установлена только одна модель, показывающая хорошую сходимость имеющихся данных, а именно, ромбическая система с параметрами решетки, приведенными в таблице 4.5.2. Объем элементарной ячейки новой фазы почти на 10% меньше, чем у низкобарической  $R\bar{3}m$  фазы.

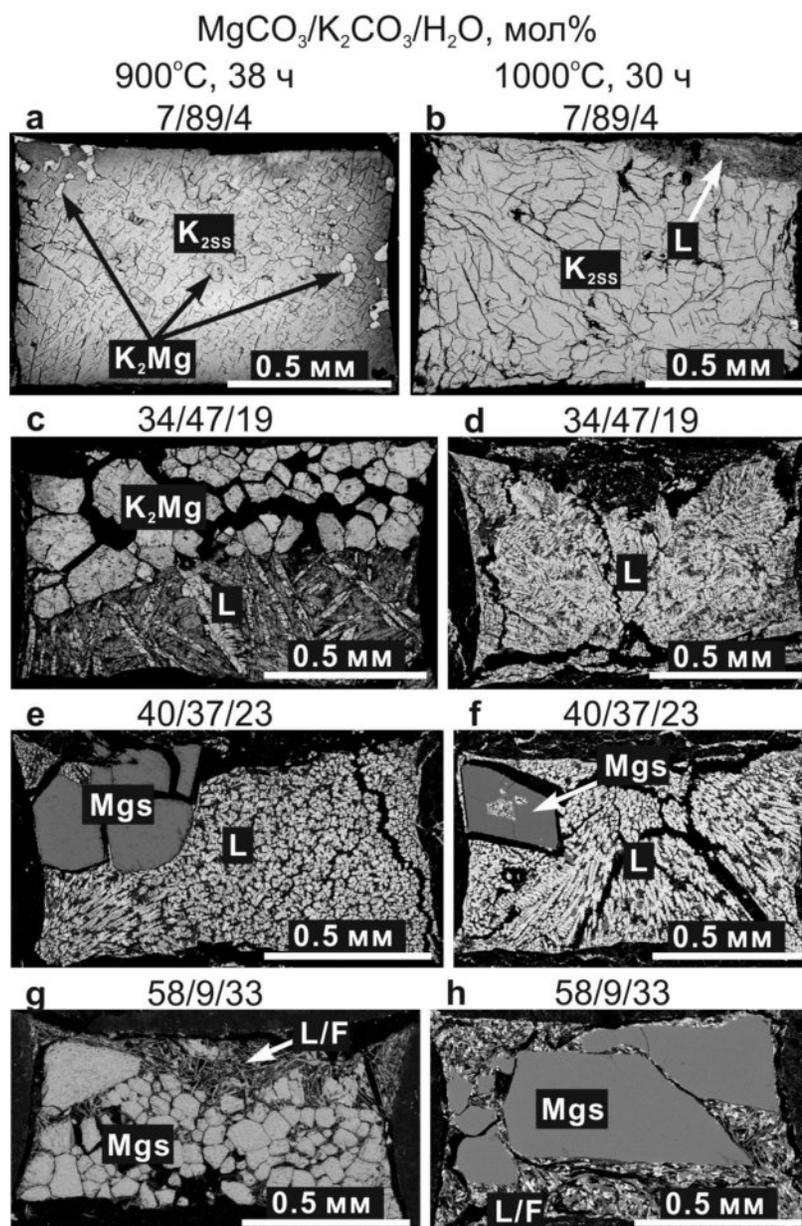
#### 4.6. Система $K_2CO_3$ - $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ -гидромагнезит ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ) при 6 ГПа проиллюстрированы на рисунках 4.6.1 и 4.6.2. Данные по фазовому и химическому составу приведены в таблице 4.6.1. Для простоты сравнения с сухой системой, составы показаны в мольных соотношениях  $X(MgCO_3) = MgCO_3 / (MgCO_3 + K_2CO_3)$ . Последовательное увеличение содержания гидромагнезита в системе при 900 °С сопровождается последовательной сменой фазового состава от ассоциации  $K_2CO_3 + K_2Mg(CO_3)_2$

**Табл. 4.6.1.** Результаты экспериментов в системе  $K_2CO_3$ -гидромагнезит при 6 ГПа.

Опыт	Фазовый состав	Исходный состав, $MgCO_3/K_2CO_3/H_2O$ , мол%							
		7/89/4	17/73/10	28/57/15	31/52/1	34/47/1	40/37/2	46/28/2	58/9/33
1002/1, 1000°С, 30 ч.	$K_2CO_3^A$	97.8	–	–	–	×	–	–	–
	$MgCO_3^A$	–	–	–	–	×	0.2	0.1(1)	0.1(1)
	Mole fract.	<0.1	1*	1*	1*	×	0.94(3)	0.80(7)	0.50(14)
	$MgCO_3$	×	17	28	31	×	38.8(7)	41.0(2.3)	41.2(8.2)
	$K_2CO_3$	×	73	57	52	×	38.2(5)	30.4(1.2)	12.7(1.8)
	$H_2O$	×	10	15	17	×	23.0(3)	28.6(1.1)	46.0(6.4)
1001/1, 900°С, 38 ч.	$K_2CO_3^A$	99.7	99.9(5)	–	–	–	–	–	–
	$K_2Mg(CO_3)_2^A$	49.7(1.2)	49.7(1.5)	49.8(8)	50.8(7)	49.3(1.1)	–	–	–
	$MgCO_3^A$	–	–	–	–	–	0.1(2)	0.4	0.1
	Mole fract.	0	0	×	0.4(1)	0.50(7)	0.87(7)	0.65(7)	0.3(1)
	$MgCO_3$	–	–	×	19.5(3.7)	25.7(1.6)	37.0(2.0)	36.1(2.5)	29.6(8.7)
	$K_2CO_3$	–	–	×	53.3(4)	45.6(3)	39.3(1.2)	33.0(1.3)	15.2(1.9)
$H_2O$	–	–	×	27.2(3.3)	28.7(1.9)	23.7(7)	31.0(1.2)	55.1(6.8)	

Примечания: <sup>A</sup> – состав в мол%  $K_2CO_3$ ; (–) – нет фазы; × – нет данных; τ – длительность. Стандартное отклонение в скобках.

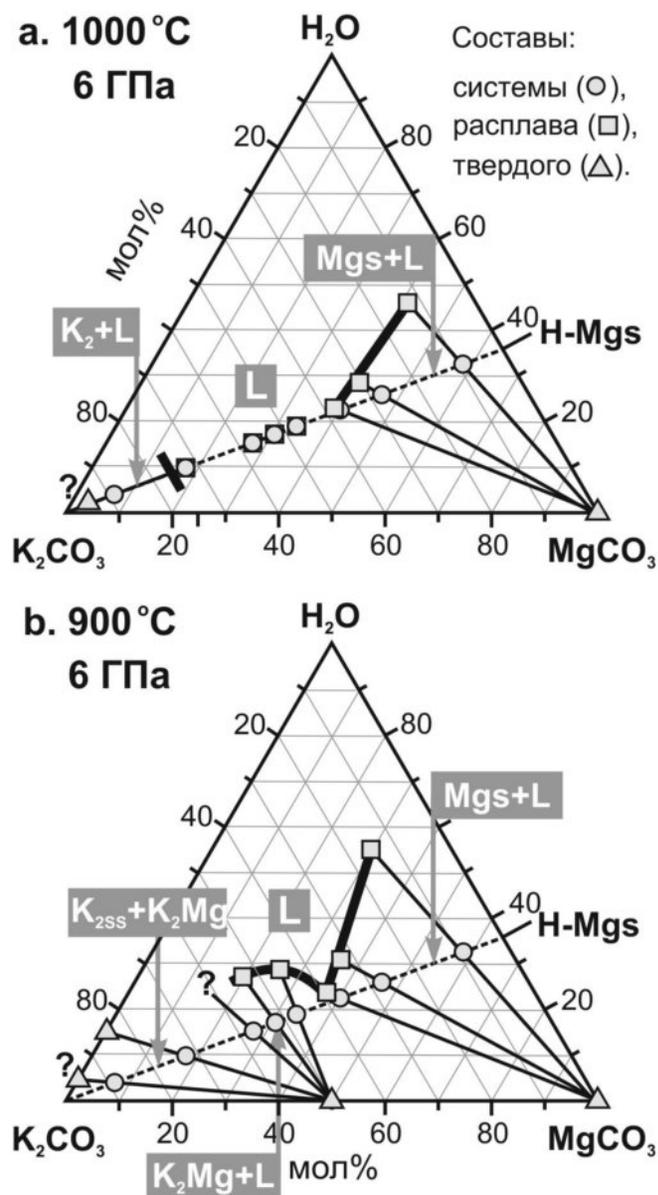


**Рис. 4.6.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-гидромагнезит при 6 ГПа. K<sub>2</sub>SS = H<sub>2</sub>O и/или MgCO<sub>3</sub> твердые растворы в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>Mg = K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Mgs = MgCO<sub>3</sub>; L = продукты закалки расплава/флюида. Вектор силы тяжести направлен справа налево. Кассета с образцами была размещена в центральной части ячейки БАРС, где аксиальный температурный градиент незначителен. Поэтому сегрегация расплава обусловлена преимущественно радиальным градиентом.

при  $7 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 19$  мол% до ассоциации K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + жидкость при  $33 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 42$  мол% и ассоциации магнезит + жидкость/флюид при  $52 \leq$

$X(\text{MgCO}_3) \leq 87$  мол%. Отсутствие жидкой фазы при  $X(\text{MgCO}_3) \leq 19$  мол % свидетельствует о существовании твердых растворов  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Рис. 4.6.1а).

Увеличение температуры до  $1000^\circ\text{C}$  сопровождается полным плавлением в диапазоне  $19 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 52$  мол% и исчезновением  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  во всем исследованном диапазоне составов (Рис. 4.6.2). Соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$  в



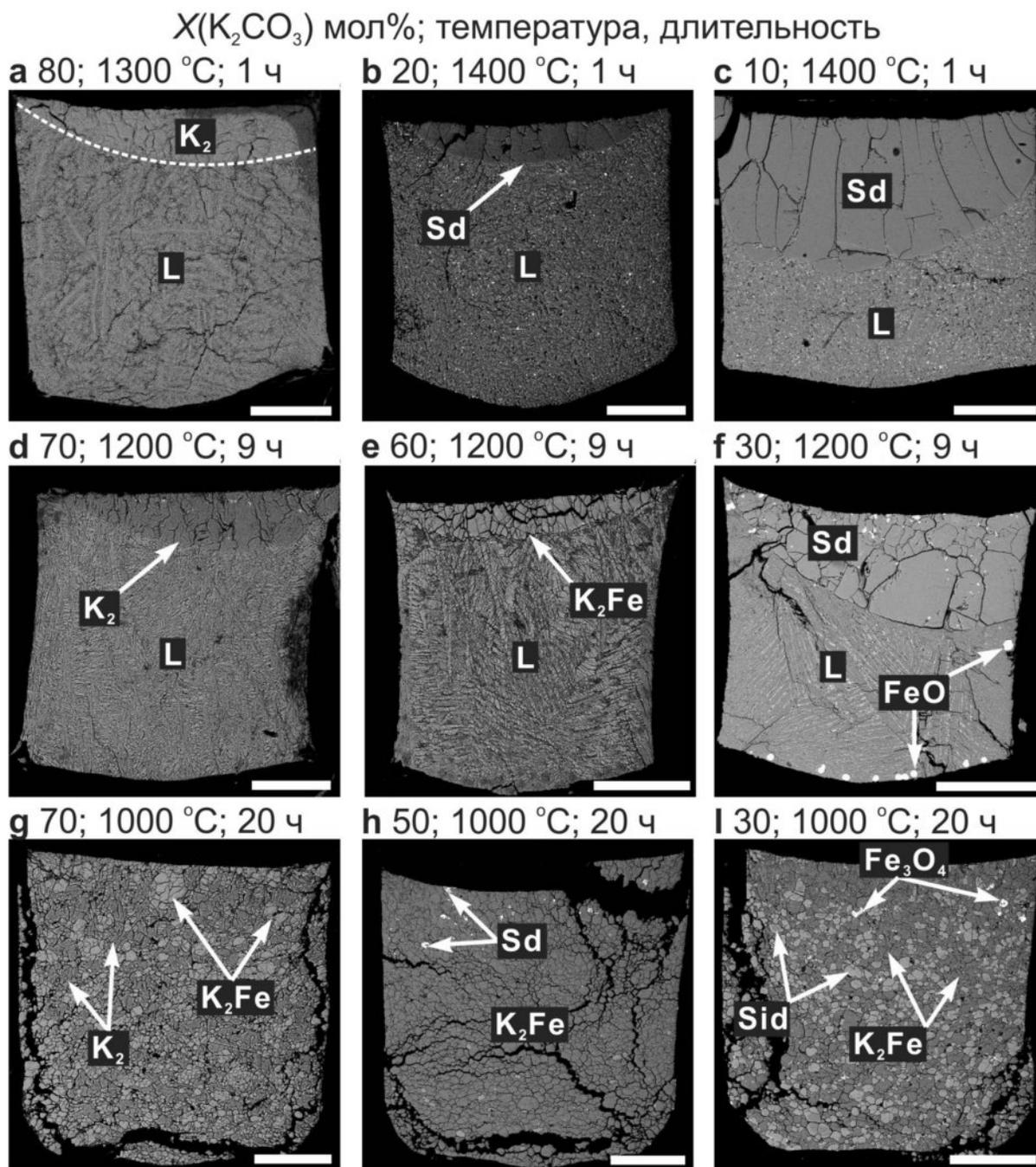
**Рис. 4.6.2.** Изотермические разрезы тройной диаграммы  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 6 ГПа. (а)  $1000^\circ\text{C}$  и (б)  $900^\circ\text{C}$ .

расплаве/флюиде, сосуществующем с магнезитом, составляет 1.1. С увеличением содержания гидромагнезита в системе состав жидкой фазы смещается в сторону гидрокарбонатного расплава/флюида (Рис. 4.6.1g и 4.6.2).

#### 4.7. Система $K_2CO_3$ - $FeCO_3$

Растровые изображения образцов в обратно-рассеянных электронах из экспериментов в системе  $K_2CO_3$ - $Fe_{0.87}Mn_{0.06}Mg_{0.07}CO_3$  при 6 ГПа приведены на рисунке 4.7.1. Субсолидусные образцы представлены однородным агрегатом карбонатных фаз с размером зерен от нескольких микрон до нескольких десятков микрон (Рис. 4.7.1g-i). В экспериментах при 900 и 1000 °С и длительностях 32 и 20 ч, соответственно, лимитированный реагент, т.е.  $K_2CO_3$  при  $X(K_2CO_3) \leq 40$  мол% (Рис. 4.7.1g) и сидерит при  $X(K_2CO_3) \geq 60$  мол% (Рис. 4.7.1i), полностью израсходованы (Табл. 4.7.1). В стехиометрической смеси,  $X(K_2CO_3) = 50$  мол%, оба реагента,  $K_2CO_3$  и сидерит, прореагировали с образованием  $K_2Fe(CO_3)_2$  (Табл. 4.7.1). Незначительные количества реликтового сидерита, наблюдаемые в опытах при 1000 °С, вероятно связаны с отклонением стехиометрической смеси от 50 мол% (Рис. 4.7.1h).

Фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ -сидерит при 6 ГПа проиллюстрированы на рисунке 4.7.2. В интервале 900-1000 °С установлена промежуточная фаза,  $K_2Fe(CO_3)_2$ , в ассоциации с  $K_2CO_3$  при 90 – 60 мол%  $K_2CO_3$  (Рис. 4.7.1g, Табл. 4.7.1) и в ассоциации с сидеритом при 10 – 40 мол%  $K_2CO_3$  (Рис. 4.7.1i, Табл. 4.7.1). При  $X(K_2CO_3) > 50$  мол%, первый расплав установлен при 1100 °С. Эвтектический расплав, содержащий около ~65 мол%  $K_2CO_3$ , находится в равновесии с  $K_2CO_3$  при  $X(K_2CO_3) = 80$  и 70 мол% и в равновесии с  $K_2Fe(CO_3)_2$  при  $X(K_2CO_3) = 60$  мол% (Табл. 4.7.1). При 1200 °С наблюдается значительное увеличение степени плавления при сохранении состава сосуществующих фаз:  $K_2CO_3$  при  $X(K_2CO_3) = 70$  и  $K_2Fe(CO_3)_2$  при  $X(K_2CO_3) = 60$  мол% (Рис. 4.7.1d,e).



**Рис. 4.7.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $(\text{Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.07})\text{CO}_3$  при 6 ГПа.  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Fe} = \text{K}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ ; Sd = сидерит; L = расплав. Высокотемпературная сторона капсулы расположена внизу. Шкала = 200 мкм.

Расплавы, сосуществующие с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  содержат 68 и 61 мол%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , соответственно (Рис. 4.7.1, Табл. 4.7.1). Субликвидусный  $\text{K}_2\text{CO}_3$  также установлен при 1300 °C и  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 90$  и 80 мол% (Рис. 4.7.1а, 4.7.2, Табл.

4.7.1). При 6 ГПа плавление  $K_2CO_3$  происходит между 1400 °С и 1450 °С (Shatskiy et al., 2013b). При  $X(K_2CO_3) < 50$  мол%, первый расплав установлен при 1200 °С (Рис. 4.7.1f, 4.7.2, Табл. 4.7.1). При этой температуре объемная доля

**Табл. 4.7.1.** Состав продуктов опытов в системе  $K_2CO_3-(Fe_{0.87}Mn_{0.06}Mg_{0.07})CO_3$  при 6 ГПа.

#, T, τ	Составы продуктов опытов, мол%					
	$X_{K_2}$	Phases	$K_2\Sigma$	Fe	Mn	Mg
<b>T2078, 1400°C, 15 мин</b>						
90		L	90.3(2)	92.6(9)	7.4(9)	0.0
80		L	79.1(1)	89.0(1)	4.7(2)	6.3(1)
70		L	68.1(1)	88.2(0)	5.2(4)	6.6(4)
60		L	59.2(0)	87.3(4)	5.7(3)	7.0(0)
40		L	40.1(1)	87.3(6)	5.9(6)	6.8(0)
30		L	31.1(4)	89.0(2)	5.4(0)	5.6(2)
20		Sd	0.0	82.3(5)	5.1(2)	12.6(6)
		L	24.3(0)	89.4(2)	5.6(1)	4.9(3)
10		Sd	0.0	85.3(2)	5.2(1)	9.5(1)
		L	24.0(3)	90.5(3)	5.8(2)	3.7(3)
<b>ES357, 1300°C, 1 ч</b>						
90		$K_2$	98.2(8)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	77.2	87.2	6.0	6.8
80		$K_2$	99.3	100.0(0)	0.0	0.0
		L	77.8(1)	87.5(1)	5.7(2)	6.8(0)
70		L	69.5(0)	87.8(1)	5.2(0)	7.0(1)
50		L	51.4(2)	86.9(5)	5.9(1)	7.2(7)
40		L	40.7(0)	85.6(1)	6.2(4)	8.1(5)
30		Sd	0.1(1)	81.6(2)	4.8(1)	13.7(7)
		L	34.0(1)	88.7(2)	5.8(0)	5.5(1)
20		Sd	0.0	84.2(6)	5.3(2)	10.5(4)
		L	33.1(2)	90.4(4)	5.7(2)	3.9(2)
10		Sd	0.0	85.8(5)	5.6(2)	8.6(4)
		L	33.0(1.0)	91.3(3)	5.8(4)	2.9(1)
<b>ES356, 1200°C, 5 ч</b>						
80		$K_2$	99.1	100.0(0)	0.0	0.0
		L	65.5	89.1	4.1	6.8
70		$K_2$	99.6(4)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	70.5(3)	88.0(6)	5.6(2)	6.4(8)
60		$K_2Fe$	50.4	78.5(2.9)	6.0(2)	15.5(3.1)
		L	61.3(3)	89.0(0)	5.7(2)	5.3(2)
50		$K_2Fe$	50.5	78.0	6.0	16.0
		L	49.5	87.9	6.0	6.1
40		Sd	0.2(0)	82.6(2)	5.0(1)	12.5(1)
		$K_2Fe$	49.4(1)	82.6(3)	6.0(1)	11.4(3)
		L	43.8(3)	88.5(1)	5.8(0)	5.7(0)
30		Sd	0.0	84.4(2)	5.2(2)	10.4(2)
		L	41.8(5)	89.4(1.8)	5.8(1)	4.8(1.7)
20		Sd	0.0	85.5(1)	5.2(1)	9.3(2)
		L	42.6(3)	89.8(2)	5.9(0)	4.3(2)
10		Sd	0.0	86.6(4)	5.4(3)	8.1(2)
		L	42.3	89.6	6.5	3.9
<b>T2077, 1100°C, 9 ч</b>						
80		$K_2$	99.6(9)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	64.4(2)	87.4(1.3)	6.0(2)	6.6(1.4)
70		$K_2$	99.4(7)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	65.1	87.3	6.2	6.5
60		$K_2Fe$	49.3	85.0	6.3	8.7
		L	64.8	88.2	5.8	6.0

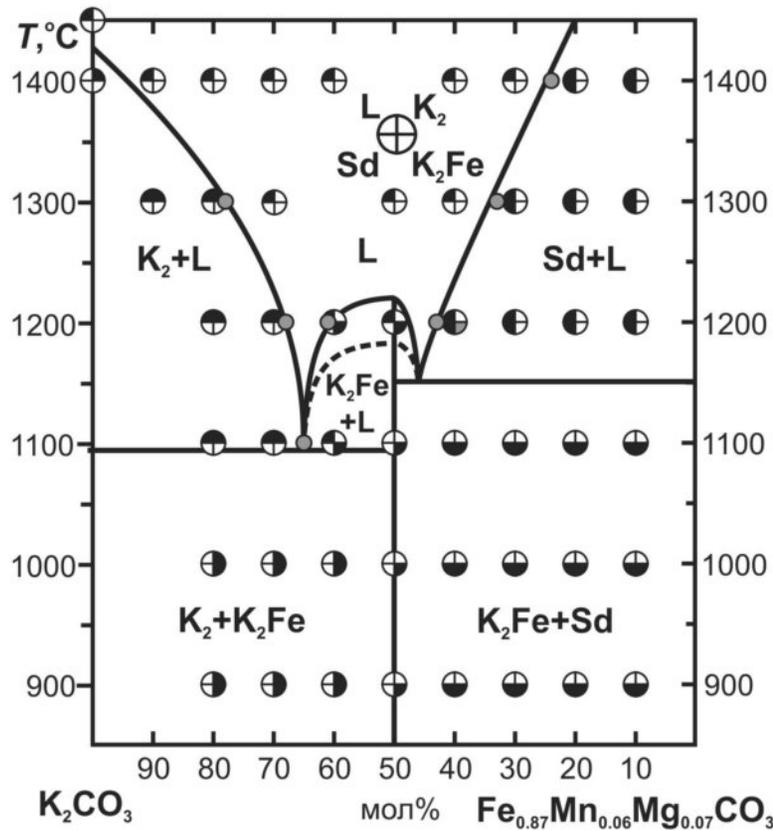
50	K <sub>2</sub> Fe	50.1	87.5	5.6	6.9
40	K <sub>2</sub> Fe	49.8	87.3	5.7	7.1
	Sd	0.3	88.5	5.3	6.2
30	K <sub>2</sub> Fe	49.8	86.7	6.4	6.9
	Sd	0.5	88.7	5.3	6.0
20	K <sub>2</sub> Fe	50.3	85.2	7.0	7.8
	Sd	0.2	88.5	5.2	6.3
10	K <sub>2</sub> Fe	49.3	84.7	7.2	8.1
	Sd	0.0	87.2(2)	5.8(1)	7.0(3)
<b>ES354, 1000°C, 20 ч</b>					
80	K <sub>2</sub>	98.9(3)	100.0(0)	0.0	0.0
	K <sub>2</sub> Fe	50.8(2)	87.9(7)	5.7(2)	6.4(6)
70	K <sub>2</sub>	98.8(4)	100.0(0)	0.0	0.0
	K <sub>2</sub> Fe	50.8(4)	88.0(1.0)	5.4(2)	6.6(9)
60	K <sub>2</sub>	98.6(3)	100.0(0)	0.0	0.0
	K <sub>2</sub> Fe	50.4(4)	87.7(5)	5.6(1)	6.7(5)
50	K <sub>2</sub> Fe	49.9(3)	87.8(6)	5.2(4)	7.0(6)
	Sd	0.7(3)	88.1(9)	4.6(3)	7.3(6)
40	K <sub>2</sub> Fe	49.8(3)	86.7(5)	5.9(2)	7.4(3)
	Sd	0.3(0)	88.9(4)	5.2(2)	5.9(5)
30	K <sub>2</sub> Fe	49.6(2)	86.2(5)	6.3(2)	7.5(6)
	Sd	0.4(1)	88.6(9)	5.2(3)	6.2(1.2)
20	K <sub>2</sub> Fe	49.6(6)	85.8(5)	6.4(5)	7.9(1)
	Sd	0.1(2)	88.5(0)	5.4(3)	6.1(3)
10	K <sub>2</sub> Fe	49.4(1)	85.1(5)	6.8(5)	8.1(6)
	Sd	0.0	87.5(6)	5.5(3)	7.0(5)
<b>T2076, 900°C, 32 ч</b>					
80	K <sub>2</sub>	99.7(6)	100.0(0)	0.0	0.0
	K <sub>2</sub> Fe	50.5(2)	87.5(1.1)	5.3(4)	7.3(1.2)
70	K <sub>2</sub>	98.8(4)	100.0(0)	0.0	0.0
	K <sub>2</sub> Fe	50.5(3)	87.5(2)	5.4(6)	7.1(5)
60	K <sub>2</sub>	98.7(2)	100.0(0)	0.0	0.0
	K <sub>2</sub> Fe	50.3(2)	88.4(6)	5.2(0)	6.4(6)
50	K <sub>2</sub> Fe	49.5(7)	87.7(7)	5.4(4)	6.9(5)
40	K <sub>2</sub> Fe	49.6(7)	87.0(9)	5.9(3)	7.1(7)
	Sd	0.4(1)	87.5(1.9)	5.3(3)	7.2(1.5)
30	K <sub>2</sub> Fe	49.7(4)	86.3(7)	6.2(4)	7.5(4)
	Sd	0.4(0)	88.1(1.8)	5.4(5)	6.5(1.5)
20	K <sub>2</sub> Fe	49.7(2)	84.8(4)	6.7(2)	8.5(4)
	Sd	0.2(3)	88.5(7)	5.4(5)	6.1(5)
10	K <sub>2</sub> Fe	49.6(4)	85.0(4)	7.1(3)	7.9(3)
	Sd	0.0	88.7(6)	5.3(3)	6.0(5)

*Примечания:* # = номер опыта;  $\tau$  = длительность; составы в мол%,  $X_{K_2}$  = содержание K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в системе;  $K_2/\Sigma$  = содержание K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в продуктах опытов; Fe = Fe/(Fe+Mn+Mg); Mn = Mn/(Fe+Mn+Mg); Mg = Mg/(Fe+Mn+Mg); K<sub>2</sub> = K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; L = расплав; Sd = сидерит; K<sub>2</sub>Fe = K<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Стандартное отклонение дано в скобках. ES и T = клиновый и DIA пресса, соответственно.

сидерита последовательно возрастает с увеличением  $X(K_2CO_3)$  от 40 до 10 мол%, а содержание K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в расплаве сохраняется неизменным на уровне 43 мол% (Табл. 4.7.1). Кристаллы сидерита сохраняются и при 1400 °C в интервале  $X(K_2CO_3) = 10-20$  мол%.

В данной работе использовали природный сидерит, содержащий 6 мол% MnCO<sub>3</sub> и 7 мол% MgCO<sub>3</sub>. Хотя все полученные фазы характеризуются

одинаковым соотношением  $Mn/(Fe+Mn+Mg)$ , магний имеет тенденцию перераспределяться в кристаллические фазы, а именно в  $K_2Fe(CO_3)_2$  и сидерит. Так при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  и  $X(K_2CO_3) = 50\text{ мол}\%$ ,  $K_2Fe_{0.88}Mn_{0.06}Mg_{0.06}(CO_3)_2$  расплав сосуществует с  $K_2Fe_{0.78}Mn_{0.06}Mg_{0.16}(CO_3)_2$  кристаллической фазой. Допуская существование непрерывного ряда твердых растворов между  $K_2Fe(CO_3)_2$  и  $K_2Mg(CO_3)_2$ , крайний член,  $K_2Fe(CO_3)_2$ , должен плавиться конгруэнтно около  $1195\text{ }^\circ\text{C}$ , что на  $50^\circ$  ниже температуры плавления  $K_2Mg(CO_3)_2$  (Shatskiy et al., 2013b).



**Рис. 4.7.2.** Изобарическая T-X диаграмма системы  $K_2CO_3-(Fe_{0.87}Mn_{0.06}Mg_{0.07})CO_3$  при 6 ГПа. Серыми кружками отмечены составы расплава. Серые сегменты отмечают наличие фаз, присутствующих в незначительном количестве в холодной зоне капсул.

Таким образом, при 6 ГПа система  $K_2CO_3-FeCO_3$  имеет эвтектический тип T-X диаграммы с одним промежуточным соединением  $K_2Fe(CO_3)_2$ , которое плавится конгруэнтно около  $1195\text{ }^\circ\text{C}$ . Система характеризуется двумя

субсолидусными ассоциациями:  $K_2CO_3 + K_2Fe(CO_3)_2$  и  $K_2Fe(CO_3)_2 + \text{сидерит}$ . В системе установлено две эвтектики: 74/1200 и 48/1250  $X(K_2CO_3)/^\circ C$ .

#### 4.8. Система $K_2CO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$

Субсолидусные взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  построенные с использованием результатов по соответствующим бинарным системам (Рис. 4.8.1).

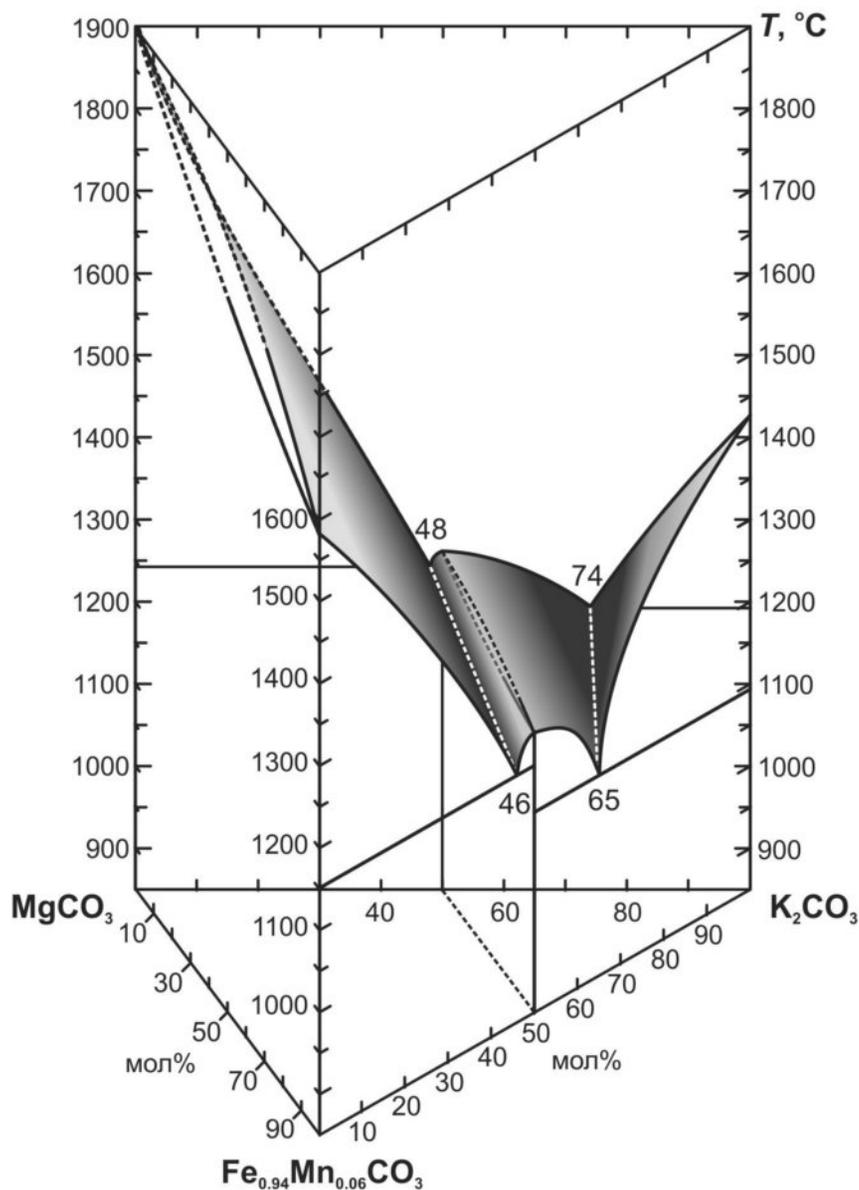


Рис. 4.8.1. Изобарическая  $T$ - $X$  диаграмма системы  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ - $Fe_{0.96}Mn_{0.06}CO_3$  при 6 ГПа.

Системы  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  и система  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$  имеют сходную топологию, характеризующуюся наличием промежуточной фазы  $K_2(Fe,Mg)(CO_3)_2$ , которая плавится конгруэнтно и двумя точками эвтектики. Система  $MgCO_3$ - $Fe_{0.96}Mn_{0.06}CO_3$  описывается  $T$ - $X$  диаграммой с непрерывным рядом твердых растворов. Также имеются данные, указывающие на существование непрерывного ряда твердых растворов между  $K_2Fe(CO_3)_2$  и  $K_2Mg(CO_3)_2$ . (1) В системе  $K_2CO_3$ - $Fe_{0.87}Mn_{0.06}Mg_{0.07}CO_3$  при 1200 °С и 6 ГПа концентрация  $Mg\# = Mg/(Mg+Mn+Fe)$  в  $K_2(Fe,Mg)(CO_3)_2$  достигает 16 мол%. (Табл. 4.7.1). (2) В системе К-карбонатизированный лерцолит при 8 ГПа и 1200 °С синтезирован  $K_2(Fe,Mg)(CO_3)_2$  с  $Mg\# = 89$  мол% (Brey et al., 2011). Таким образом, сечение  $K_2Fe(CO_3)_2$ - $K_2Mg(CO_3)_2$  является псевдобинарной системой с непрерывными рядами твердых и жидких растворов.

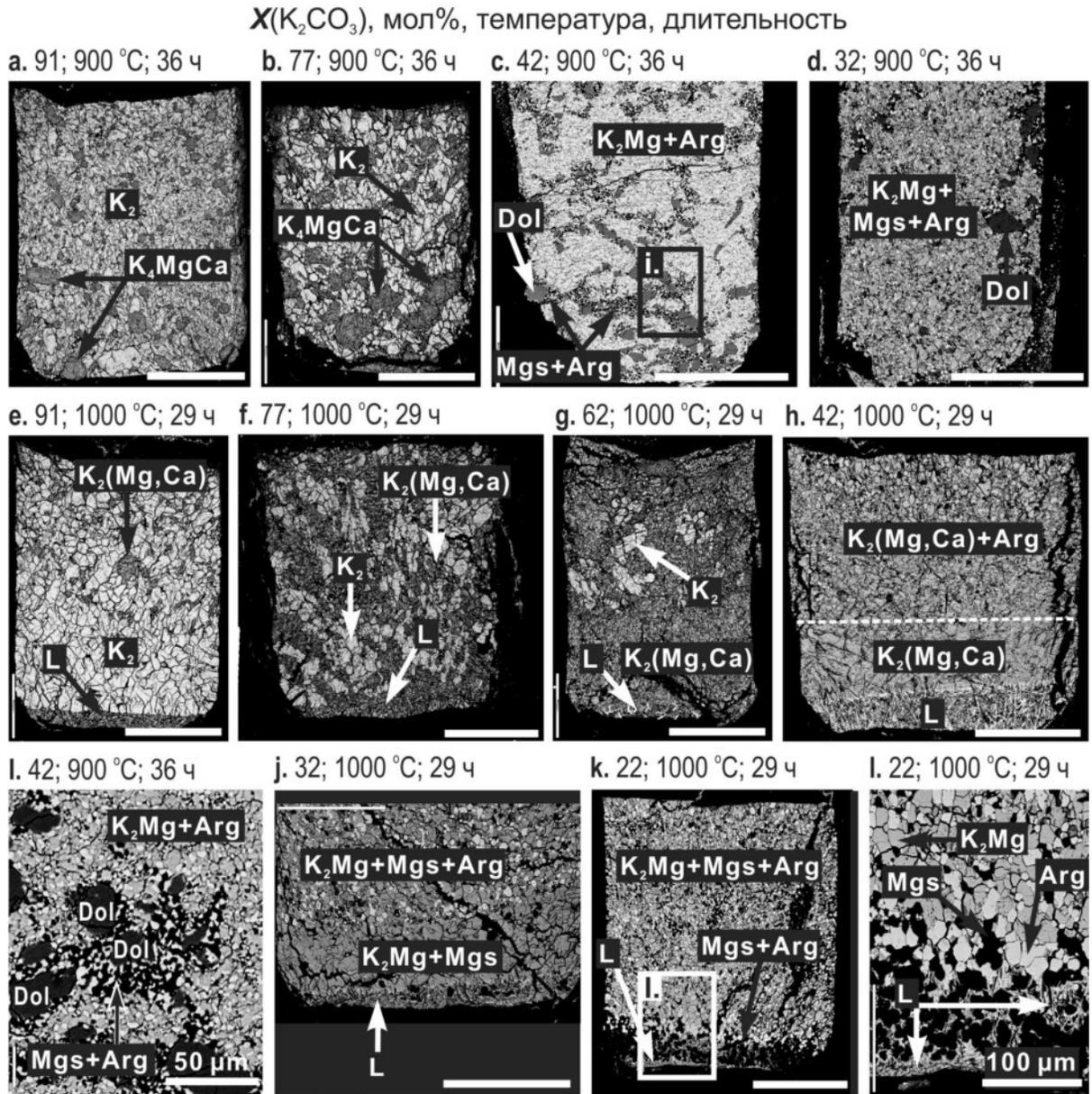
Топология тройной  $T$ - $X$  диаграммы  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа показана на рисунке 4.8.1. Начало плавления в системе контролируется двумя котектиками. Одна котектика соединяет с эвтектику  $X(K_2CO_3) = 48$  при 1250 °С с Mg-стороны и эвтектику  $X(K_2CO_3) = 46$  при 1150 °С с Fe-стороны. Другая котектика соединяет с эвтектику  $X(K_2CO_3) = 74$  при 1200 °С с Mg-стороны и эвтектику  $X(K_2CO_3) = 65$  при 1100 °С с Fe-стороны.

#### **4.9. Система $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$**

Для построения тройной  $T$ - $X$  диаграммы  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  в дополнение к фазовым взаимоотношениям в бинарных системах исследованы фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $K_2CO_3$ - $Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO_3$  при 6 ГПа. Растровые изображения образцов в обратно-рассеянных электронах показаны на рисунках 4.9.1 и 4.9.2. Фазовый и химический состав продуктов опытов приведен в таблицах 4.9.1-4.9.4.

В эксперименте № Т2012 при 900 °С и 6 ГПа длительностью 36 ч. образцы представлены кристаллическими агрегатами карбонатных фаз с размерами зерен 5-100 мкм. Продукты закалки расплава в эксперименте не установлены. В

интервале составов  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 91\text{-}62$  мол% образуется агрегат кристаллов  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$  (Рис. 4.9.1a,b, Табл. 4.9.1). При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 52$  мол% в продуктах опыта установлен только  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$ . При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 42$  мол% большая часть образца состоит из  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9})(\text{CO}_3)_2$ .



**Рис. 4.9.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие околосolidусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 900-1000 °C.  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Mg} = \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; Dol = доломит; Mgs =  $\text{MgCO}_3$ ; L = расплав. Шкала = 300 мкм.

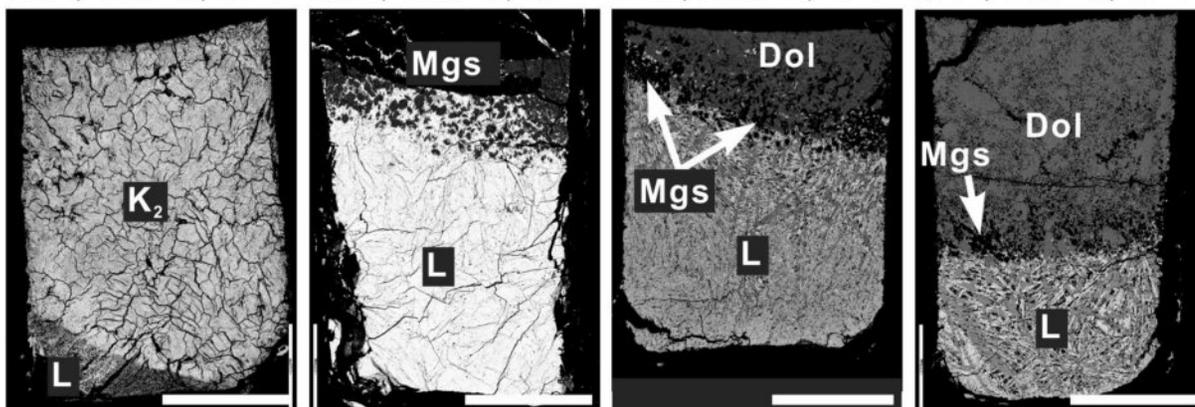
Образец также содержит реликты доломита, окруженные мелкозернистым агрегатом кристаллов магнезита и арагонита (Рис. 4.9.1с,i, Табл. 4.9.1). В интервале составов  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 32\text{-}11$  мол% образцы состоят из  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9})(\text{CO}_3)_2$ , магнезита и арагонита. В образцах также присутствуют реликты зерен доломита (Рис. 4.9.1d, Табл. 4.9.1).

В эксперименте № ES336 при 1000 °С и 6 ГПа длительностью 29 ч образцы с  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 91, 77$  и 62 мол% содержат  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ . С увеличением  $X(\text{K}_2\text{CO}_3)$  кальциевость двойного карбоната возрастает от  $\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}$  до  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$  (Табл. 4.9.2). Тонкий слой дендритного агрегата в горячей зоне свидетельствует о начале плавления в системе (Рис. 4.9.1е-g). Расплав обогащен кальцием относительно исходного доломитового состава и его состав близок к формуле  $62\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 38(\text{Ca}_{0.72}\text{Mg}_{0.28})\text{CO}_3$  (Табл. 4.9.2). Как и при 900 °С состав  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 52$  мол% представлен одной фазой  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$ . При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 42$  мол% слой дендритного агрегата контактирует со слоем кристаллов  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})(\text{CO}_3)_2$  (Рис. 4.9.1h). В холодной части образца помимо двойного карбоната также присутствует арагонит. При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 32$  мол% слой продуктов закалки расплава граничит со слоем из  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9})(\text{CO}_3)_2$  с единичными кристаллами магнезита (Рис. 4.9.1j). В холодной части образца помимо К-Mg карбоната и магнезита присутствует арагонит (как и в опыте при 900 °С). В образцах  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 22$  и 11 мол% тонкий слой расплава контактирует с агрегатом из магнезита и арагонита (Рис. 4.9.1k-l). В холодной части образцов к этим карбонатам добавляется  $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9})(\text{CO}_3)_2$ . Состав расплавов при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 32\text{-}11$  мол% соответствует следующей формуле:  $36\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 64(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3$  (Табл. 4.9.2).

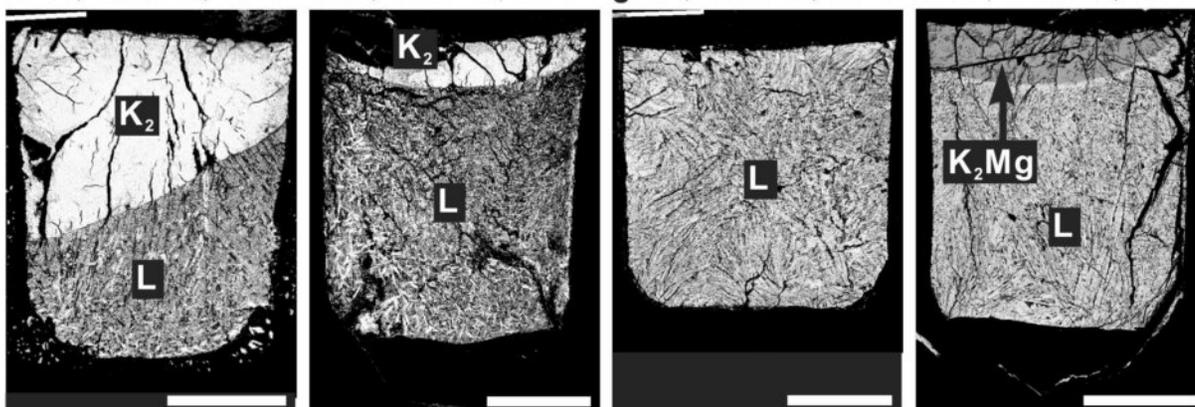
В эксперименте № T2013 при 1100 °С и 6 ГПа длительностью 17 ч образцы с  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 91$  и 77 мол% содержат агрегат  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в холодной зоне и дендритный агрегат (расплав) в горячей зоне (Рис. 4.9.2а). При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 62$  мол% наблюдали полное плавление. При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 52$  и 42 мол% помимо продуктов закалки расплава образец также содержит кристаллы

$X(K_2CO_3)$ , мол%, температура, длительность

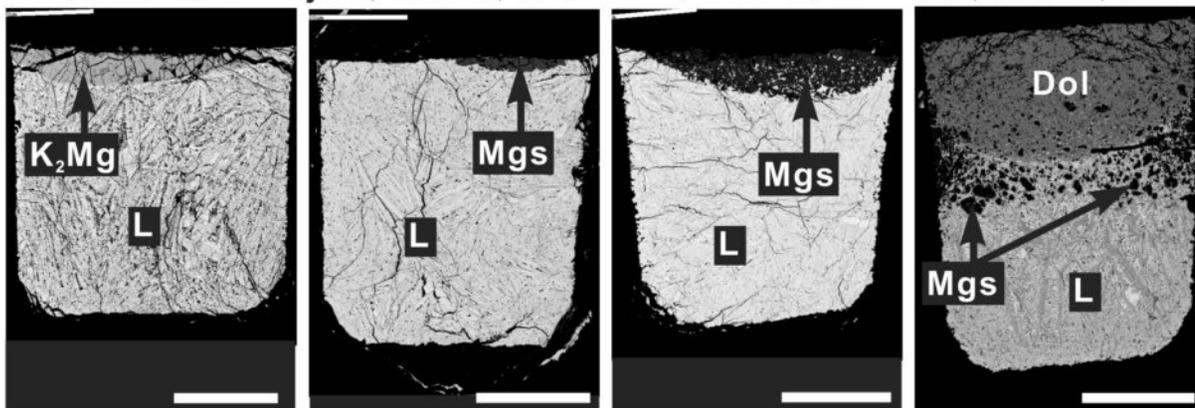
a. 91; 1100 °C; 17 ч   b. 32; 1100 °C; 17 ч   c. 22; 1100 °C; 17 ч   d. 11; 1100 °C; 17 ч



e. 91; 1200 °C; 13 ч   f. 77; 1200 °C; 13 ч   g. 62; 1200 °C; 13 ч   h. 52; 1200 °C; 13 ч



l. 42; 1200 °C; 13 ч   j. 32; 1200 °C; 13 ч   k. 22; 1200 °C; 13 ч   l. 11; 1200 °C; 13 ч



**Рис. 4.9.2.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие субликвидусные фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO_3$  при 6 ГПа и 1100-1200 °C.  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ; Dol = доломит; Mgs =  $MgCO_3$ ; L = расплав. Шкала = 300 мкм.

$K_2Ca_{0.1}Mg_{0.9}(CO_3)_2$ , обособленные в виде линзы в холодной зоне. При  $X(K_2CO_3) = 32$  мол% большая часть образца представлена дендритным агрегатом (расплавом) и кристаллами магнезита в холодной зоне (Рис. 4.9.2b).

**Табл. 4.9.1.** Состав (в мол%) образцов в системе  $K_2CO_3$ - $Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO_3$  при 6 ГПа и 900 °С, эксперимент № Т2012 длительностью 36 ч.

$X(K_2CO_3)$ , Фаза	$K_2\#$	$\sigma$	$Ca\#$	$\sigma$	$Mg\#$	$\sigma$
<b>91 ( система)</b>	91		4.5		4.5	
$K_2$	99.8	2.2	0	2	0.2	0.3
$K_2(Ca_{0.53}Mg_{0.47})$	48.0	1	27.3	2.8	24.7	2.1
<b>80 ( система)</b>	80		10		10	
$K_2$	99.9	1.3	0	1.4	0.1	0.3
$K_2(Ca_{0.51}Mg_{0.49})$	49.2	4.9	25.8	2.8	25	5.1
<b>77 ( система)</b>	77		11.5		11.5	
$K_2$	100	1.8	0	1.7	0	0.1
$K_2(Ca_{0.50}Mg_{0.50})$	46.6	1.3	26.8	4.9	26.6	4.5
<b>62 ( система)</b>	62		19		19	
$K_2$	-		-		-	
$K_2(Ca_{0.50}Mg_{0.50})$	47.9	4.4	26.2	3.2	26.0	3.6
<b>60 ( система)</b>	60		20		20	
$K_2$	97.5	5.2	1.7	3.8	0.9	1.7
$K_4CaMg$	49.1	2.9	27.3	2.2	23.7	4.3
<b>52 ( система)</b>	52		24		24	
$K_2(Ca_{0.52}Mg_{0.48})$	48.7	1.9	26.7	3.4	24.6	2.1
<b>42 ( система)</b>	42		29		29	
$K_2(Ca_{0.11}Mg_{0.89})$	48.7	0.6	5.7	0.8	45.6	0.9
Mgs	0	0.1	5.9	0.4	94.1	0.5
Arg	3	1.5	93.9	2.8	3	1.4
Dol	0.4	0.1	51.5	1.1	48.1	1.1
<b>32 ( система)</b>	32		34		34	
$K_2(Ca_{0.10}Mg_{0.90})$	48.8	1	5.2	0.8	46	1.1
Mgs	0.2	0.1	4.9	0.8	95	0.8
Arg	1.3	0.6	98.4	0.8	0.3	0.4
Dol	0.2	0.1	51.6	0.7	48.1	0.8
<b>22 ( система)</b>	22		39		39	
$K_2(Ca_{0.10}Mg_{0.90})$	46.3	6.1	5.2	1.3	48.5	5.5
Mgs	0		5		95	
Arg	1.2	0.5	98.2	0.9	0.6	0.6
<b>11 ( система)</b>	11		44.5		44.5	
$K_2(Ca_{0.10}Mg_{0.90})$	49.3	1	4.9	0.9	45.8	1.1
Mgs	0.1	0.1	4.3	0.4	95.5	0.4
Arg	0.8	0.4	99.1	1.1	0.1	0.8
Dol	0.4	0.3	51.3	1.5	48.2	1.2

*Примечания:*  $X(K_2CO_3)$  = содержание карбоната калия в системе;  $K_2\#$ ,  $Ca\#$ ,  $Mg\#$  = содержания  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  в исходной смеси ( система) и в полученных фазах;  $\sigma$  = стандартное отклонение  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_2Ca_xMg_{1-x} = K_2Ca_xMg_{1-x}(CO_3)_2$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; Dol = доломит. Образцы с исходными составами  $X(K_2CO_3)$  = 80 и 60 мол% из эксперимента № В1001 при 6 ГПа и 900 °С длительностью 38 ч.

При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 22$  и 11 мол% образец представлен агрегатом кристаллов доломита с включениями магнезита в холодной зоне и продуктами закалки расплава, обособленного в горячей зоне (Рис. 4.9.2с,d).

**Табл. 4.9.2.** Состав (в мол%) образцов в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 1000 °С, эксперимент № ES336 длительностью 29 ч.

$X(\text{K}_2\text{CO}_3)$ , Фаза	$\text{K}_2\#$	$\sigma$	$\text{Ca}\#$	$\sigma$	$\text{Mg}\#$	$\sigma$
<b>91 ( система)</b>	91		4.5		4.5	
$\text{K}_2$	99.3	1	0	0.6	0.7	0.4
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.33}\text{Mg}_{0.67})$	48.5	0.7	16.9	0.9	34.6	1.2
L	61.5	1.3	27.6	1.4	11.0	0.1
<b>77 ( система)</b>	77		11.5		11.5	
$\text{K}_2$	99.9	0.8	0	1.1	0	0.3
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.41}\text{Mg}_{0.59})$	49	2	21.1	3.1	29.9	2.9
L	59.6	2.7	28.7	2	11.7	1
<b>62 ( система)</b>	62		19		19	
$\text{K}_2$	99.4	0.6	0.4	0.4	0.2	0.5
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.51}\text{Mg}_{0.49})$	46.9	0.9	27.3	1	25.8	1.1
L	63.6		27.0		9.5	
<b>52 ( система)</b>	52		24		24	
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.51})$	52.9	2.3	23.2	3.8	23.9	2.9
<b>42 ( система)</b>	42		29		29	
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.72})$	47.4	2.5	14.2	1.5	38.4	3
Arg	1	0.2	98.8	0.1	0.2	0.1
L	-		-		-	
<b>32 ( система)</b>	32		34		34	
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.08}\text{Mg}_{0.92})$	48.1	1.4	3.9	1.1	48	1.7
Arg	1	0.3	98.5	0.5	0.5	0.2
Mgs	0.2	0	5.1	0.3	94.7	0.3
L	34.7	1.2	43.6	0.2	21.7	1.4
<b>22 ( система)</b>	22		39		39	
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.08}\text{Mg}_{0.92})$	48.9	0.4	4.1	0.7	47.1	0.6
Arg	1	0.3	98	1.1	1	0.7
Mgs	0.1	0.1	4.6	0.1	95.3	0.1
L	36.9	2.8	43.2	2.4	19.9	2.1
<b>11 ( система)</b>	11		44.5		44.5	
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.09}\text{Mg}_{0.91})$	48.3	1.2	4.5	0.6	47.2	1.7
Arg	0.9	1	98.6	1.9	0.5	1
Mgs	0	0.1	4.8	0.6	95.2	0.6
L	35.6		39.4		27.7	

*Примечания:*  $X(\text{K}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната калия в системе;  $\text{K}_2\#$ ,  $\text{Ca}\#$ ,  $\text{Mg}\#$  = содержания  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси ( система) и в полученных фазах;  $\sigma$  = стандартное отклонение  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x} = \text{K}_2\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{CO}_3)_2$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; L = жидкость (карбонатный расплав).

В эксперименте № ES337 при 1200 °С и 6 ГПа длительностью 13 ч. образцы с  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 91$  и 77 мол% содержат агрегат  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в холодной зоне и дендритный агрегат (расплав) в горячей зоне (Рис. 4.9.2e,f). При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 62$

мол% наблюдали полное плавление (Рис. 4.9.2g). При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 52$  и 42 мол% большая часть образца представлена продуктами закалки расплава и тонкой линзой кристаллов  $\text{K}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$  в холодной зоне (Рис. 4.9.2h,i). При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 32$  и 22 мол% большая часть образца представлена дендритным агрегатом (расплавом) и тонкой линзой кристаллов магнезита в холодной зоне (Рис. 4.9.2j,k). При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 11$  мол% образцы представлены куполообразным агрегатом кристаллов доломита с включениями магнезита в холодной зоне и продуктами закалки расплава, обособленного в горячей зоне. В слое расплава у поверхности доломита присутствует взвесь из многочисленных кристаллов магнезита (Рис. 4.9.2l).

**Табл. 4.9.3.** Состав (в мол%) образцов в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 1100 °С, эксперимент № Т2013 длительностью 17 ч.

$X(\text{K}_2\text{CO}_3)$ , Фаза	$\text{K}_2\#$	$\sigma$	$\text{Ca}\#$	$\sigma$	$\text{Mg}\#$	$\sigma$
<b>91 ( система)</b>	91		4.5		4.5	
$\text{K}_2$	93.5	0.9	6	1.7	0.5	0.8
L	65.5		14.6		19.9	
<b>77 ( система)</b>	77		11.5		11.5	
$\text{K}_2$	94.2	2.4	4.5	1.7	1.3	0.9
L	70		15.2		14.8	
<b>62 ( система)</b>	62		19		19	
L	61.8	5.4	20.4	2.8	17.9	2.6
<b>52 ( система)</b>	52		24		24	
$\text{K}_2\text{Mg}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}$	49.7	0.8	9.4	1.3	40.9	1.5
L	55.7	0.6	24.6	0.5	19.7	1.1
<b>42 ( система)</b>	42		29		29	
L	38.3		32.7		28.9	
<b>32 ( система)</b>	32		34		34	
$\text{CaMg}$	0.3		53.4		46.3	
$\text{Mg}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}$	0.1	0.1	10.2	0.5	89.7	0.5
L	27.1	0.7	43.8	0.8	29.2	1.4
<b>22 ( система)</b>	22		39		39	
$\text{CaMg}$	0.1	0.2	51.6	0.5	48.3	0.7
$\text{Mg}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}$	0	0	9.7	0.1	90.3	0.2
L	23.9	2.3	44.7	1.3	31.5	3.6
<b>11 ( система)</b>	11		44.5		44.5	
$\text{CaMg}$	0.1	0.1	51.8	0.9	48.1	0.9
$\text{Mg}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}$	0.2	0.3	8.1	0.6	91.6	0.5
L	24.7		46.9		28.4	

*Примечания:*  $X(\text{K}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната калия в системе;  $\text{K}_2\#$ ,  $\text{Ca}\#$ ,  $\text{Mg}\#$  = содержания  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси ( система) и в полученных фазах;  $\sigma$  = стандартное отклонение  $\text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x} = \text{K}_2\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Mg}_{0.90}\text{Ca}_{0.10} = \text{Ca-магнезит}$ ; L = жидкость (карбонатный расплав).

На основании полученных данных построены изотермические разрезы тройной диаграммы  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа, которые изображены на рисунке 4.9.3. Пространственная диаграмма состояния системы  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  характеризуется наличием двух точек минимума на поверхностях солидуса и ликвидуса (Рис. 4.9.4). 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  $K_2CO_3$ ,  $K_2(Mg,Ca)(CO_3)_2$ , магнезит, доломит,  $K_2Ca_3(CO_3)_4$  и  $K_6Ca_2(CO_3)_5$ . Данный набор субликвидусных фаз сохраняется до 1200 °С. При

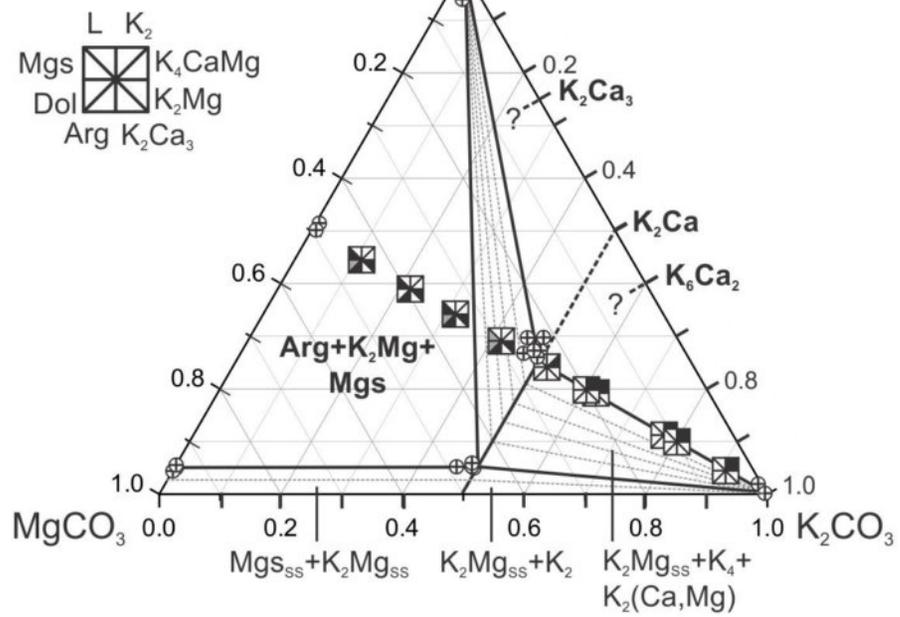
**Табл. 4.9.4.** Состав (в мол%) образцов в системе  $K_2CO_3$ - $Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO_3$  при 6 ГПа и 1200 °С, эксперимент № ES337 длительностью 13 ч.

$X(K_2CO_3)$ , Фаза	$K_2\#$	$\sigma$	$Ca\#$	$\sigma$	$Mg\#$	$\sigma$
<b>91 (система)</b>	91		4.5		4.5	
$K_2$	99.7	1.6	0	1.7	0.3	0.5
L	79.2	0	11.6	0.1	9.2	0.1
<b>77 (система)</b>	77		11.5		11.5	
$K_2$	100		0		0	
L	72.2	2.7	16	1.4	11.8	1.2
<b>62 (система)</b>	62		19		19	
$K_2(Mg_{0.86}Ca_{0.14})$						
L	60.9	1.2	20.5	1.5	18.6	0.4
<b>52 (система)</b>	52		24		24	
$K_2(Mg_{0.86}Ca_{0.14})$	50.3	1.6	6.8	0.8	42.8	1
L	45.2	0.3	30.8	1	23.9	0.7
<b>42 (система)</b>	42		29		29	
$K_2(Mg_{0.89}Ca_{0.11})$	48	1.7	5.6	0.4	46.3	1.5
L	42.3		31.8		25.9	
<b>32 (система)</b>	32		34		34	
$Mg_{0.95}Ca_{0.05}$	0.1	0.2	4.8	0.1	95.1	0.3
L	31.8		36.6		31.6	
<b>22 (система)</b>	22		39		39	
$Mg_{0.93}Ca_{0.07}$	0	0.1	6.7	0.8	93.2	0.7
L	27.4	0.3	41.3	0.3	31.3	0.1
<b>11 (система)</b>	11		44.5		44.5	
Dol	0.3	0.2	49.9	1.5	49.9	1.6
$Mg_{0.91}Ca_{0.09}$	0.2	0.1	9.2	1.1	90.7	1
L	15.9	0.3	48.4	0.2	35.7	0.5

*Примечания:*  $X(K_2CO_3)$  = содержание карбоната калия в системе;  $K_2\#$ ,  $Ca\#$ ,  $Mg\#$  = содержания  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  в исходной смеси (система) и в полученных фазах;  $\sigma$  = стандартное отклонение  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_3Ca = K_6Ca_2(CO_3)_5$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_3 = K_2Ca_3(CO_3)_4$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; Dol = доломит; L = жидкость (карбонатный расплав).

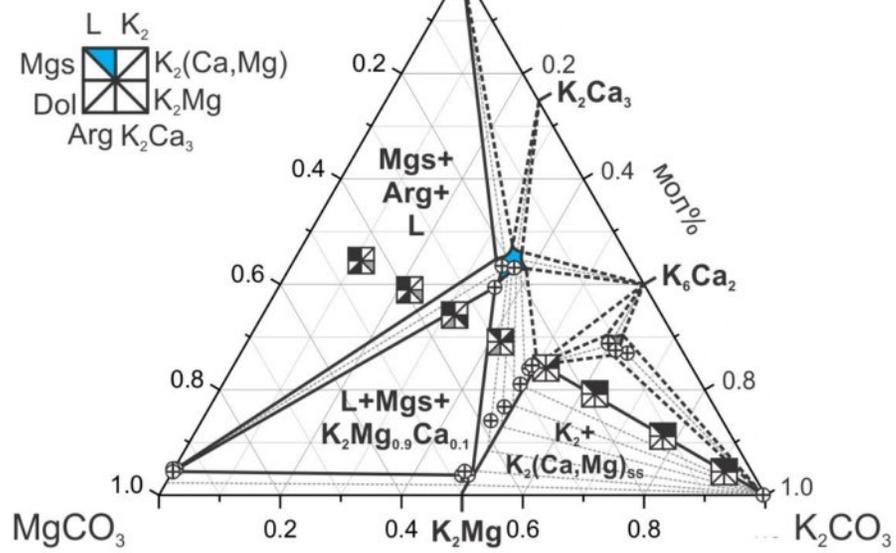
a. 900°C

6 ГПа



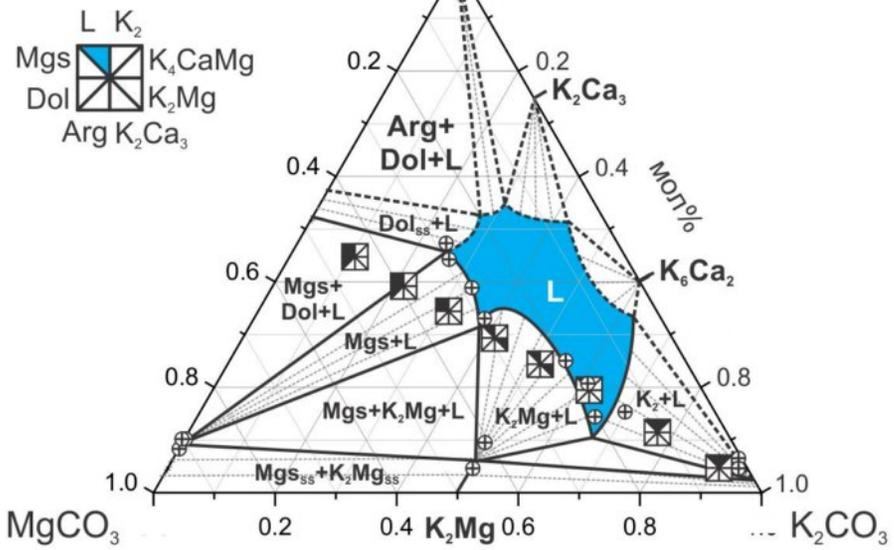
b. 1000°C

6 ГПа



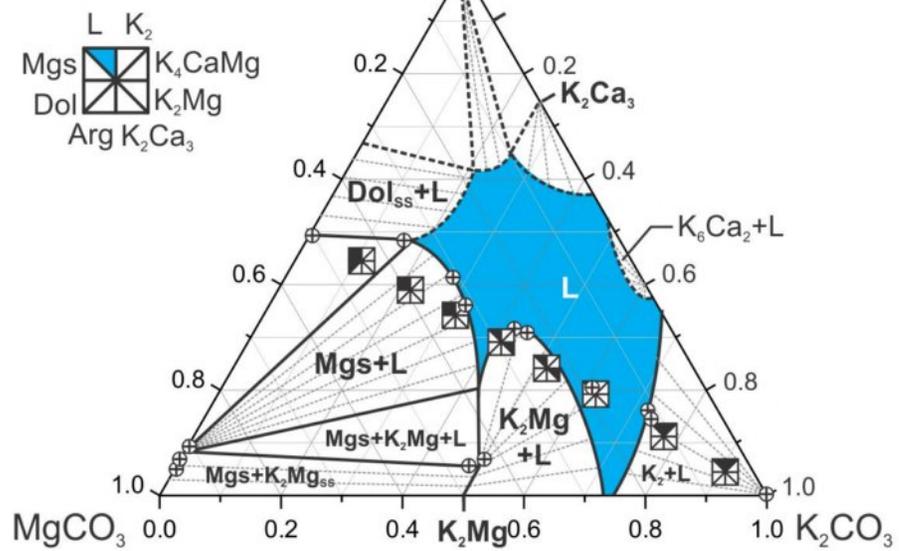
c. 1100°C

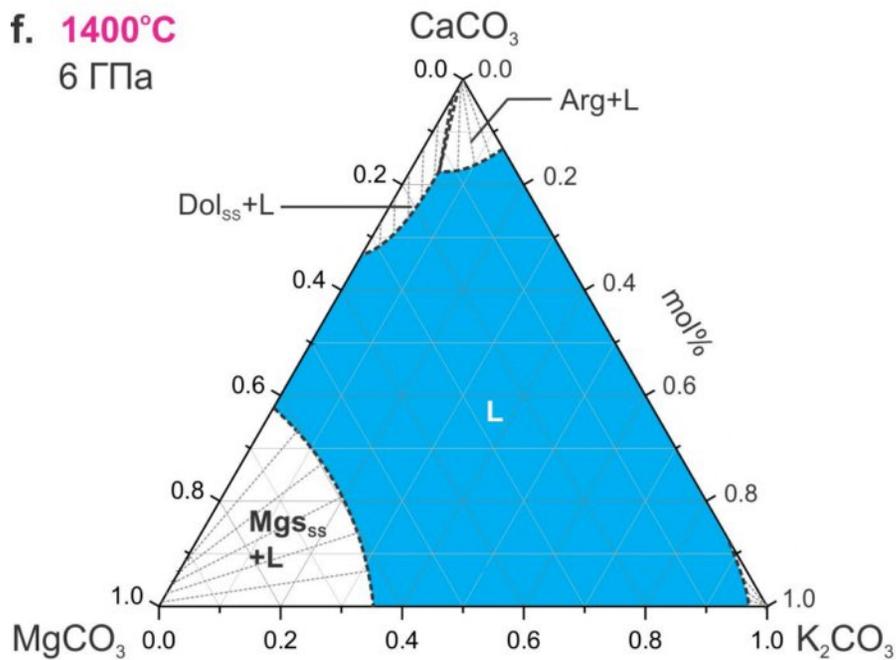
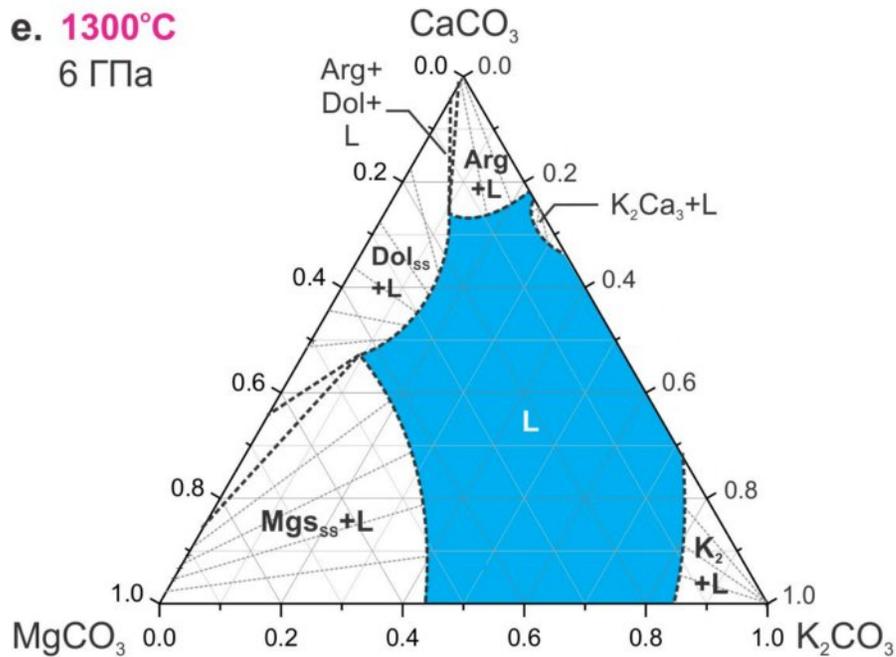
6 ГПа



d. 1200°C

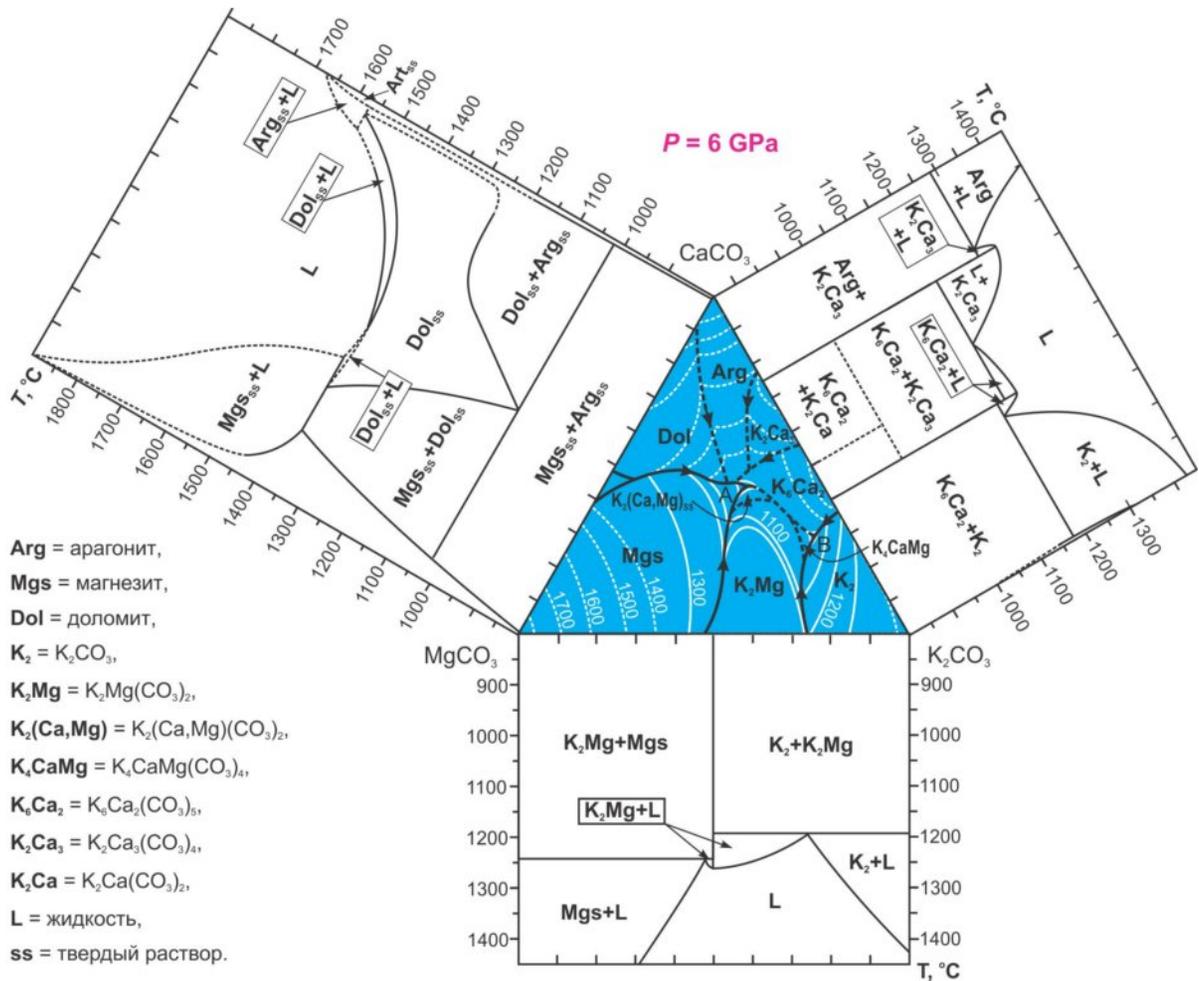
6 ГПа





**Рис. 4.9.3.** Субсолидусные (а) и субликвидусные (b-g) фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа.  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_3Ca = K_6Ca_2(CO_3)_5$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;

$K_4CaMg = K_2Ca_{0.5}Mg_{0.5}(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_3 = K_2Ca_3(CO_3)_4$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; L = расплав.



**Рис. 4.9.4.** Субликвидусные фазовые взаимоотношения в системе  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$ - $MgCO_3$  при 6 ГПа. Цифры на изотермических сечениях обозначают температуру в градусах Цельсия.  $K_2 = K_2CO_3$ ;  $K_3Ca = K_6Ca_2(CO_3)_5$ ;  $K_2Mg = K_2Mg(CO_3)_2$ ;  $K_2Ca_3 = K_2Ca_3(CO_3)_4$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; L = расплав.

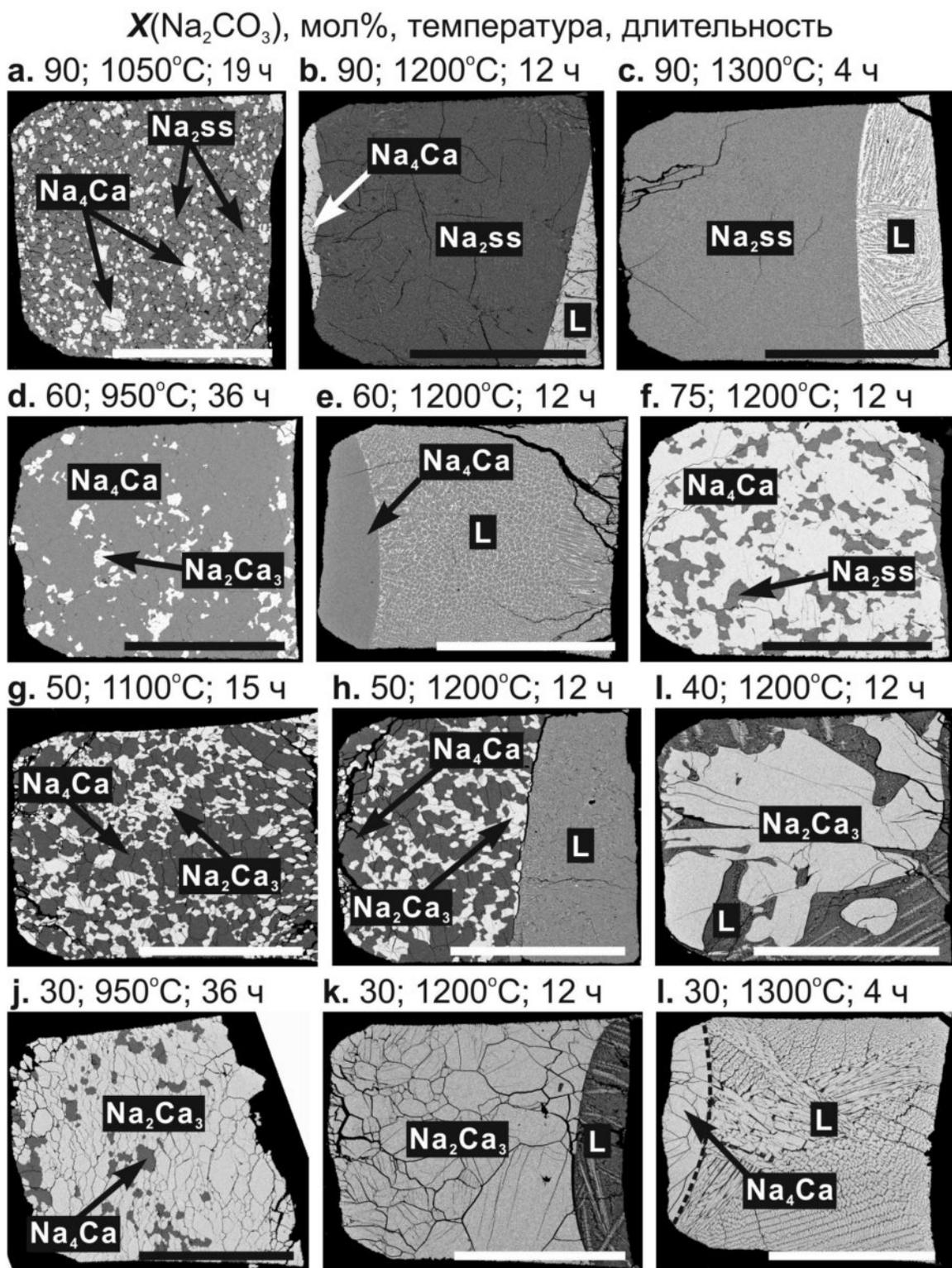
1300 °С субликвидусные фазы представлены  $K_2CO_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $K_2Ca_3(CO_3)_4$ . При 1400 °С субликвидусные фазы представлены только простыми карбонатами:  $K_2CO_3$ , магнезитом, Mg-кальцитом и арагонитом.

#### 4.10. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$

Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  исследованы при 6 ГПа и 900-1400 °С (Shatskiy et al., 2013c). Изображения образцов в обратно рассеянных электронах приведены на рисунке 4.10.1. Субсолидусные образцы представлены однородным агрегатом карбонатных фаз с размером зерен от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров (Рис. 4.10.1). В нестехиометрических смесях лимитирующие реагенты,  $\text{CaCO}_3$  при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) \geq 30$  мол% (Рис. 4.10.1j) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) \leq 60$  мол% (Рис. 4.10.1d), израсходованы полностью (Табл. 4.10.1). В стехиометрических смесях,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 60, 50$  и 25 мол% при 1050 °С, 6 ГПа и длительности 19 ч, оба реагента прореагировали с образованием  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ , соответственно (Рис. 4.10.2, Табл. 4.10.1).

В субликвидусных экспериментах образцы представлены монокристаллическим агрегатом в низкотемпературной зоне и продуктами закалки карбонатного расплава (дендритным агрегатом) в горячей зоне (Рис. 4.10.1b,c,e,i,k, 4.10.2h,i). В случае около эвтектических составов расплав сосуществовал с двухфазным агрегатом (Рис. 4.10.1h, 4.10.2c).

Фазовые взаимоотношения, установленные в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  при 6 ГПа, показаны на рисунке 4.10.3. Как видно из диаграммы, система имеет три промежуточных соединения  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ . Последняя фаза разлагается выше 1050 °С по реакции:  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5 = \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 + \text{CaCO}_3$  (Рис. 4.10.3a,b). Различный состав жидкостей, образующихся при 1200 °С ниже и выше 67 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и при температуре 1300 °С ниже и выше 25 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , свидетельствует о наличии трех эвтектик (Табл. 4.10.1, Рис. 4.10.3). Это также согласуется с сосуществованием двух кристаллических фаз и расплава в составах около эвтектоидного состава при 50 мол% и 1200 °С и 20 мол% и 1300 °С (Рис. 4.10.2h и 4.10.3c). Полученные результаты указывают на конгруэнтное плавление обоих субсолидусных фаз:  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$  выше 1200 °С и  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  выше 1300 °С, и



**Рис. 4.10.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  при 6 ГПа и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  30-90 мол%.  $\text{Na}_2\text{ss}$  = твердый раствор  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_4\text{Ca}$  =  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_3$  =  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_4$  =  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ; Arg = арагонит  $\text{CaCO}_3$ ; L = расплав. Шкала = 500 мкм.

**Табл. 4.10.1.** Составы продуктов экспериментов (мол% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> при 6 ГПа

Опыт, Т, τ	Фазовый состав	X(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) в системе, мол%							
		90	75	60	50	40	30	20	10
ES346	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	— <sup>A</sup>	×	×	×	×	—	—	—
1400°C	CaCO <sub>3</sub>	— <sup>A</sup>	×	×	×	×	—	—	0.0
6 ч	Жидкость	+ <sup>A</sup>	×	×	×	×	+	+	16.1(6)
ES344	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93.2(2)	—	—	—	—	—	—	—
1300°C	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	25.0(2.3)	24.9(2.8)	—
4 ч	Арагонит	—	—	—	—	—	—	0.0(3)	0.3
	Жидкость	78.6(5)	+	+	+	+	31.3(1)	21.1(1.8)	20.9(1.8)
T2024	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93.1(1.7)	×	—	—	×	×	×	×
1250°C	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	×	—	—	×	×	×	×
10 ч	Жидкость	73.2	×	+	+	×	×	×	×
ES341	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	92.3(1)	93.8(4)	—	—	—	—	—	—
1200°C	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67.9	68.2(1.8)	66.0(0)	62.1(1.5)	—	—	—	—
12 ч	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	—	25.8(2.5)	25.1(2)	26.4(5)	24.8(2.8)	25.1(3)
	Арагонит	—	—	—	—	—	—	0.4(2)	0.3
	Жидкость	70.4	—	58.7(3)	51.7(3)	50.9(3.8)	50.4(8)	—	—
ES352*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	×	×	—	×	×	×	— <sup>C</sup>	×
1150°C	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	×	×	66.1(3)	×	×	×	— <sup>C</sup>	×
2.5 ч	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	×	×	25.2(6)	×	×	×	20.1(3) <sup>C</sup>	×
T2005	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93.9(0)	93.8(1.4)	—	—	—	—	—	—
1100°C	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	68.6	66.9	64.7(4)	65.2	64.8	65.0	—	—
15 ч	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	25.3(2.9)	25.5	24.3(2.7)	25.3	25.9	25.7
	Арагонит	—	—	—	—	—	—	0.1	0.3
ES330	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	97.3(2)	97.7(3)	—	—	—	—	—	—
1050°C	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	68.7(4)	68.6	65.3(3)	66.5(1)	66.3(4)	62.9(9)	—	—
19 ч	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	26.3(1.5)	25.1(2.5)	25.2(8)	26.0(9)	—	—
	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	20.0(2)	20.8(3)
	Арагонит	—	—	—	—	—	—	—	0.0(3)
B1032/1	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	67.4(5) <sup>B</sup>	—	—	—	—	— <sup>C</sup>	—
1000°C	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	— <sup>B</sup>	—	—	—	—	25.8(3) <sup>C</sup>	—
30 ч									
T2004	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.9(2)	99.6(2)	—	—	—	—	—	—
950°C	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	68.1(4.3)	68.1(3)	66.4	65.5(1)	64.5(2)	64.5	—	—
36 ч	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	26.5(3.1)	25.2(1.1)	25.9(2.5)	25.5(1)	25.7(3)	—
	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	20.7(1)	20.2(6)
	Арагонит	—	—	—	—	—	—	0.2(0)	0.1(2)
B1000/1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100.0(0)	99.6(2)	—	—	—	—	—	—
900°C	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67.7(1.9)	67.3(7)	65.6(1.6)	66.3(3)	64.8(1)	61.1(9)	—	—
38 ч	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	—	27.9(3)	26.2(7)	25.7	26.1(2)	25.4	24.7
	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	19.3(2.1)
	Арагонит	—	—	—	—	—	—	0.1(1)	0.1(2)
B1032/1	Na <sub>4</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	×	67.5(4) <sup>B</sup>	×	×	×	×	— <sup>C</sup>	×
900°C <sup>D</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	×	— <sup>B</sup>	×	×	×	×	25.5(4) <sup>C</sup>	×

*Примечания:* “—” — нет фазы; “+” — полное плавление; “×” — нет данных. ( ) — стандартное отклонение, ES, T, B = клиновидный, DIA и БАРС аппарат, соответственно. <sup>A</sup> система Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; <sup>B</sup> — система Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(67)-CaCO<sub>3</sub>(33); <sup>C</sup> — система Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(25)-CaCO<sub>3</sub>(75); <sup>D</sup> — длительность 41 ч; \* — медленное охлаждение от 1400 до 1150 °C в течении 2.5 ч.

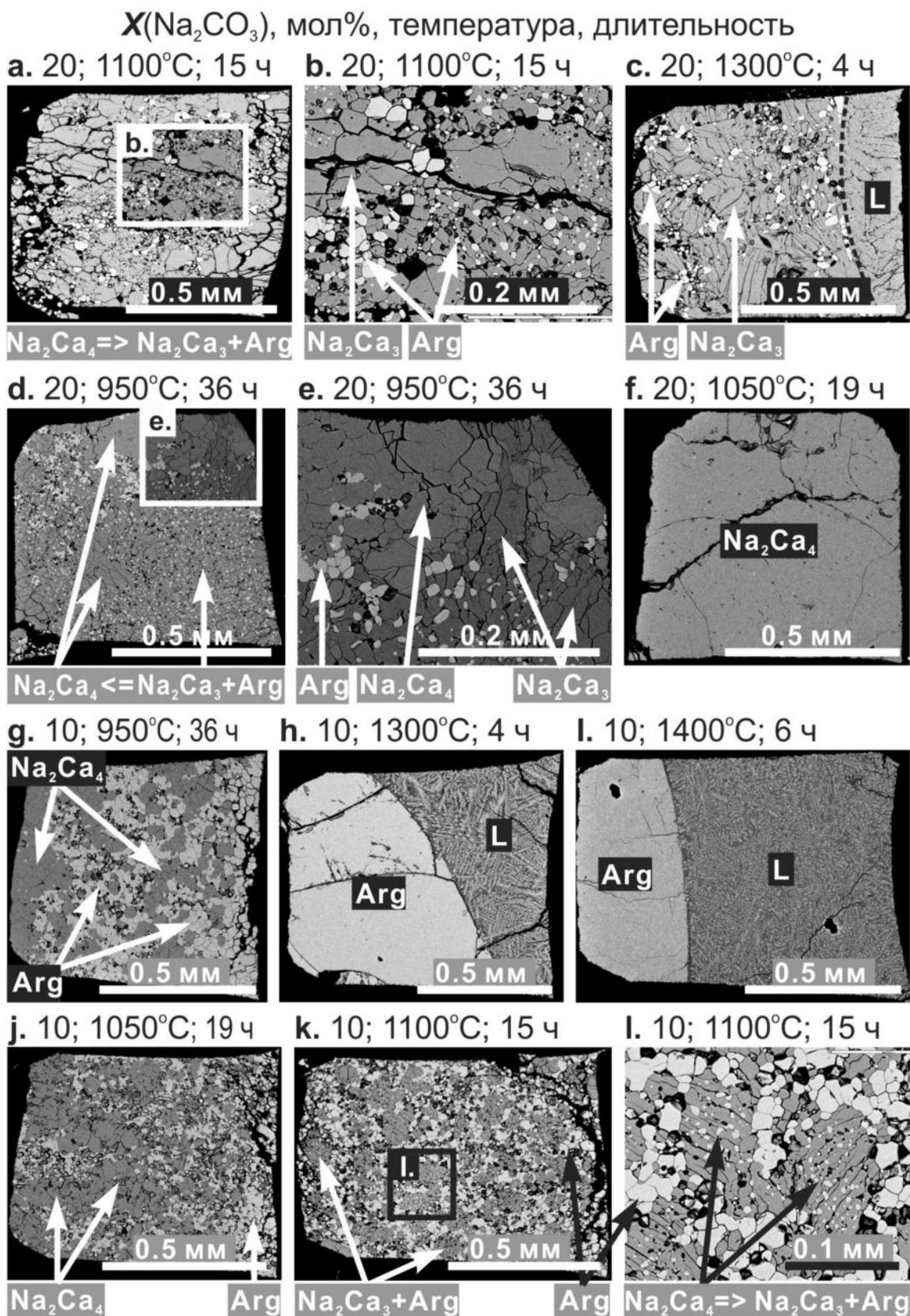
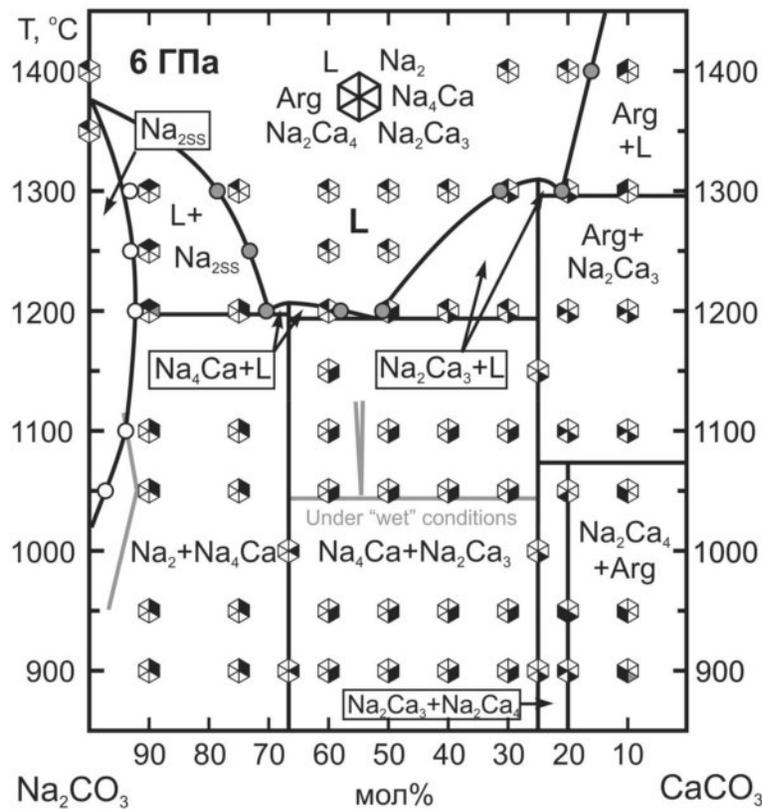


Рис. 4.10.2. Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  при 6 ГПа и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

30-90 мол%.  $\text{Na}_2\text{SS} = \text{CaCO}_3$  твердое solution in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_4\text{Ca} = \text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_3 = \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ;  $\text{Arg} = \text{CaCO}_3$ .

существование трех эвтектик:  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 70$  и  $52\%$  около  $1200^\circ\text{C}$  и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 21$  мол% около  $1300^\circ\text{C}$  (Рис. 4.10.3).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сохраняет кристаллическое состояние до  $1350^\circ\text{C}$  и плавится при  $1400^\circ\text{C}$ . Установленная при 6 ГПа температура плавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на  $500^\circ\text{C}$  выше, чем при 1 атм. (Reisman, 1959). Значимые содержания  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  указывает на существование твердых растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при параметрах экспериментов (Рис. 4.10.3, Табл. 4.10.1). Максимальная растворимость Ca компонента в карбонате натрия, составляющая около 6 – 8 мол%, установлена в диапазоне температур  $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.10.3.** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  при 6 ГПа.  $\text{Na}_2\text{SS}$  = твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Ca} = \text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3 = \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ,  $\text{Arg}$  = арагонит,  $L$  = жидкость.

Растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в арагоните не превышает предела точности анализа щелочных карбонатных фаз ( $<0.5$  мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Табл. 4.10.1).

#### **4.10.1. Рамановские спектры Na-Ca карбонатов**

Рамановские спектры  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$  приведены на рисунках 4.10.4 и 4.10.5. Положение характеристических линий смещения перечислены в таблице 4.10.2 и сопоставлены с литературными данными по шортиту и ниеререиту. Интерпретация линий смещения основана на результатах систематических исследований карбонатов (Kujumzelis, 1938; Brooker and Bates, 1971; White, 1974; Scheetz and White, 1977a; Kraft et al., 1991; Bottcher and Reutel, 1996; Frost and Dickfos, 2008).

Рамановские спектры показывают четыре фундаментальных колебательных мода  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов. (1) Мод симметричных валентных колебаний ( $\nu_1$ ) около  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , колебания вне плоскости ( $\nu_2$ ) около  $800 \text{ cm}^{-1}$ , ассиметричные валентные колебания ( $\nu_3$ ) около  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , колебания в плоскости ( $\nu_4$ ) около  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Кроме того, отчетливо видно большое число линий смещения в диапазоне низких волновых чисел, менее  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Эти линии связаны с колебаниями решетки (LV).

На спектрах  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$  отчетливо видны две интенсивные полосы  $1081, 1090 \text{ cm}^{-1}$  и  $1082, 1089 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно. Спектр  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$  показывает одну линию на  $1087 \text{ cm}^{-1}$ . Данные линии связаны с модом симметричных валентных колебаний  $\text{CO}_3^{2-}$   $\nu_1$ . Расщепление основной полосы вблизи  $1100 \text{ cm}^{-1}$  может свидетельствовать о существовании кристаллографически различных карбонат-ионов в элементарной ячейке кристаллической структуры данного карбоната. Например, для рамановских спектров шортита и ниеререита, элементарные ячейки которых имеют две структурные позиции карбонат аниона (Adler and Kerr, 1963; Dickens et al., 1971; McKie and Frankis, 1977), также характерно расщепление  $\nu_1$  мода

(Bottcher and Reutel, 1996; Frost and Dickfos, 2008) (Рис. 4.10.4, 4.10.5, Табл. 4.10.2).

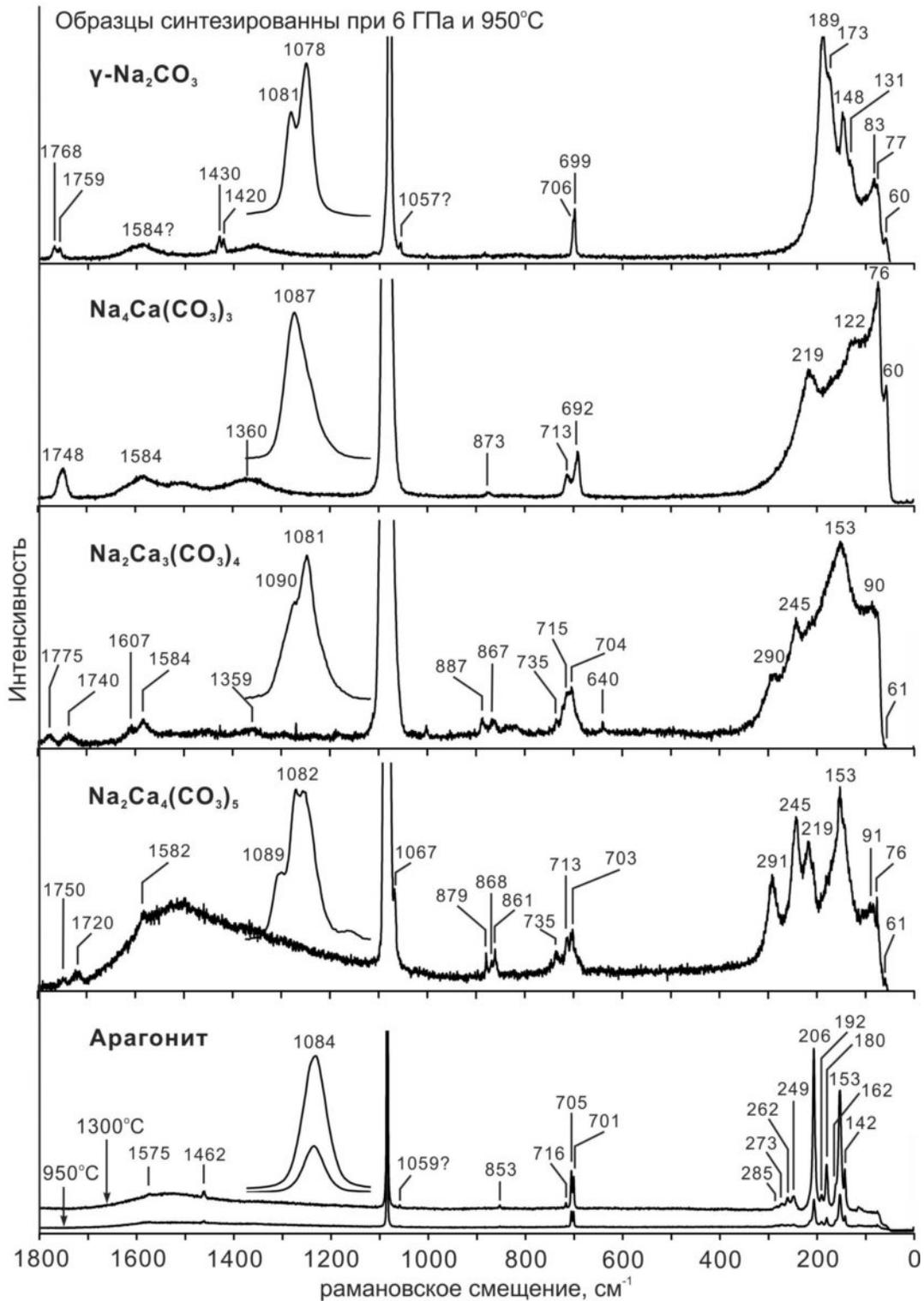
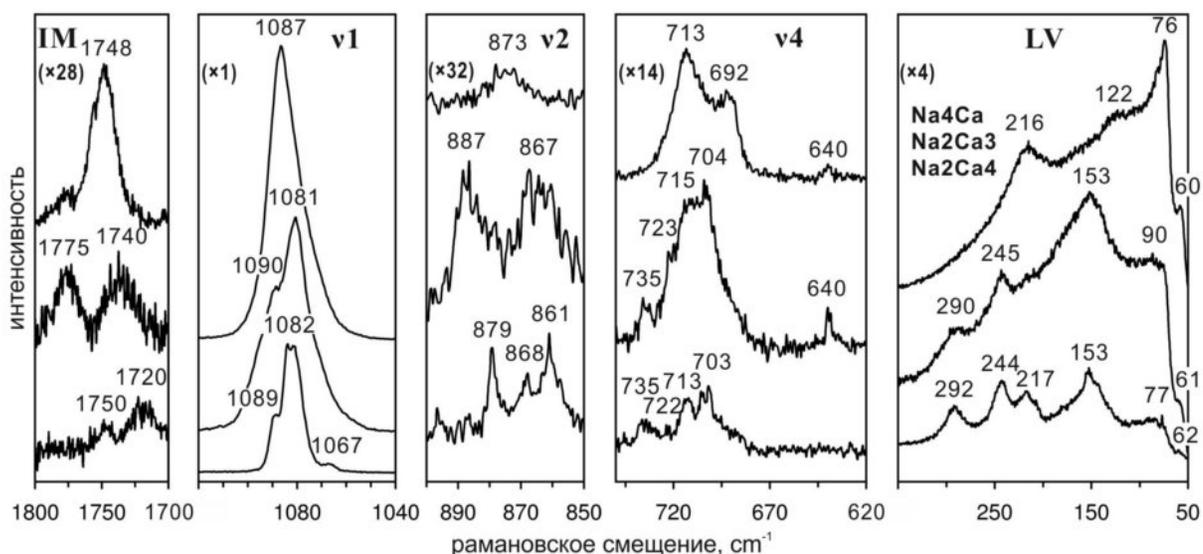


Рис. 4.10.4. Рамановские спектры Na-, Na-Ca- и Ca-карбонатов, синтезированных при 6 ГПа.

**Табл. 4.10.2.** Положение Рамановских пиков для Na, Na-Ca и Ca карбонатов (см<sup>-1</sup>).

$\gamma\text{Na}_2$	$\text{Na}_4\text{Ca}$	$s\text{Na}_2\text{Ca}_2$	$\alpha\text{Na}_2\text{Ca}$	$\text{Na}_2\text{Ca}_3$	$\text{Na}_2\text{Ca}_4$	Arg	
60 wb	60 sh	–	–	61 sh	61 sh	–	
77 mb	76 s	–	–	–	76 w	–	
83 mb	–	–	–	90 mb	91 mb	–	
131 w	122 wb	141 m	–	–	–	142 m	
148 m	–	–	–	153 sb	153 s	153 s	
–	–	–	–	–	–	162 sh	
173 sh	–	171 m	–	–	–	180 m	
189 s	–	–	–	–	–	192 vw	LV
–	–	201 m	–	–	–	206 s	
–	219 mb	–	–	–	219 m	–	
–	–	–	–	245 s	245 s	249 wb	
–	–	265 s	–	–	–	262 w	
–	–	–	–	–	–	273 w	
–	–	–	285 mb	290 sh	291 s	285 vw	
–	640 vw	–	–	640 w	–	–	
–	–	–	677 m	–	–	–	
–	692 m	695	–	–	–	–	
699 w	–	–	–	–	–	701 m	
706 w	–	–	708 s	704 m	703 vw	705 m	( $\nu_4$ )
–	713 m	715	712 s	715 m	712 w	716 w	
–	–	719	721 vw	723 vw	722 vw	–	
–	–	730	730 w	735 wb	735 vw	–	
–	–	849(IR)	845(IR)	–	861 w	853 w	
–	–	865(IR)	870(IR)	867 vw	868 vw	–	( $\nu_2$ )
–	873 wb	873(IR)	–	–	879 w	–	
–	–	–	885(IR)	887 vw	–	–	
1057 vw?	–	1071 vs	1072 vs	–	1067 w	1059 vw?	
1078 vs	–	–	–	–	–	–	( $\nu_1$ )
1081 vs	–	–	–	1081 vs	1082 vs	1084 vs	
–	1087 vs	1091 vs	1086 vs	1090 sh	1089 sh	–	
–	1360 wb	1387	–	1359 vw	–	–	
–	–	1407	1407 wb	–	–	–	
1420 w	–	–	–	–	–	–	
1430 w	–	1440	1440 wb	–	–	–	( $\nu_3$ )
–	–	1470	1462 s	–	–	1462 w	
–	–	1523	–	–	–	–	
1584 wb?	1584 wb	–	–	1584 wb	1582 wb	1575 mb	
–	–	–	–	1607 wb	–	–	
–	–	–	–	–	1720 w	–	
–	1748 m	–	1739 w	1740 wb	1750 vw	–	IM
1759 w	–	–	–	–	–	–	
1768 w	–	–	1772 wb	1775 wb	–	–	

*Примечания:*  $\gamma\text{Na}_2$  = натрит или  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $C2/m(a0\gamma)0s$ , установлен в продуктах экспериментов при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 90$  и  $75$  мол%, опыт № T2004,  $950^\circ\text{C}$ ; см. также (Brooker and Bates, 1971; Meeke et al., 1986).  $\text{Na}_4\text{Ca} = \text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ , опыт № T2004,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 75$  и  $60$  мол%.  $s\text{Na}_2\text{Ca}_2 =$  природный шортит (White, 1974; Zaitsev and Chakhmouradian, 2002; Frost and Dickfos, 2007; Frost and Dickfos, 2008).  $\alpha\text{Na}_2\text{Ca} =$  синтетический ниеререйт или  $\alpha\text{-Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ,  $Cmc2_1$  (Bottcher and Reutel, 1996).  $\text{Na}_2\text{Ca}_3 = \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ , опыт №T2004,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20$  и  $30$  мол%.  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ , опыт №T2004,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10$  и  $20$  мол%. Arg = арагонит, опыт №ES344,  $1300^\circ\text{C}$ ,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10$  мол%; см. также (Frech et al., 1980; Sato and Suda, 1996). vs = very strong; s = strong; m = medium; mw = medium weak; w = weak; vw = very weak; sh = shoulder; broad. LV = lattice vibrations, ( $\nu_4$ ) = in-plane symmetric bend, ( $\nu_2$ ) = out-of-plane bending motion, ( $\nu_1$ ) = symmetric stretching vibration, ( $\nu_3$ ) = antisymmetric stretching vibration TO + LO, IM = overtones and combination of three internal modes.



**Рис. 4.10.5.** Характеризация рамановских спектров Na-Ca карбонатов снятых при комнатных условиях в атмосфере аргона. Верхний спектр  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ , средний спектр  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и нижний спектр  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ . Карбонаты синтезированы при 6 ГПа и 950 °C в система x:  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 60$  мол% ( $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ), 20 мол% ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ), и 10 мол% ( $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ). Относительная интенсивность относительно v1 приведена в скобках слева вверху.

В спектре  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ , присутствует линия  $873 \text{ cm}^{-1}$ . Она связана с колебаниями вне плоскости ( $v_2$ ). В идеале, когда  $\text{CO}_3^{2-}$  ионы находятся в позиции тройной симметрии,  $D_{3h}$ ,  $v_2$  неразличим на рамановских спектрах (White, 1974; Sharma and Simons, 1980). Проявление  $v_2$  указывает на понижение  $D_{3h}$  симметрии  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов до  $D_{2h}$  или  $C_s$ . В спектрах  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ , линии смещения  $v_2$  мода расщеплены на две ( $867, 887 \text{ cm}^{-1}$ ) и даже три ( $861, 868$  и  $879 \text{ cm}^{-1}$ ) полосы, соответственно. Это указывает на наличие, по меньшей мере, двух различных позиций  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов с симметрией пониженной до  $D_{2h}$  или  $C_s$  (Sharma and Simons, 1980). Схожее расщепление  $v_2$  линий наблюдается в ИК спектрах ниеререита и шортита, в которых  $\text{CO}_3^{2-}$  ионы расположены в двух неэквивалентных позициях (White, 1974; Bottcher and Reutel, 1996; Frost and Dickfos, 2008).

Многочисленные линии смещения в спектре  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$  на  $640, 692$  и  $713 \text{ cm}^{-1}$ , в спектре  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  на  $640, 704, 715, 623$  и  $735 \text{ cm}^{-1}$  и в спектре

$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$  на 703, 712, 722 и 735  $\text{cm}^{-1}$  связаны с колебаниями в плоскости  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов ( $\nu_4$  мод). Расщепление  $\nu_4$  линий смещения связано с положением  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов в неэквивалентных позициях. Понижение симметрии  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов может также вносить вклад в расщепление линий смещения  $\nu_4$  (Sharma and Simons, 1980). Сходная картина отмечается в рамановских спектрах шортита и ниеререйта (Табл. 4.10.2).

В спектрах  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$  также видны линии смещения на 1748  $\text{cm}^{-1}$ , на 1739, 1775  $\text{cm}^{-1}$  и на 1720, 1750  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. Линии смещения в данной области, как правило, связывают с обертоном и с активными в ИК области колебаниями вне плоскости карбонат анионов (Рис. 4.10.4, 4.10.5, Табл. 4.10.2).

В рамановских спектрах синтезированных Na-Ca карбонатов отчетливо видны многочисленные линии смещения в область низких волновых чисел. Для  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$  – это линии на 60, 76, 122 и 219  $\text{cm}^{-1}$ . В случае  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  – это линии на 61, 90, 153, 245 и 290  $\text{cm}^{-1}$ . Для  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$  – это линии на 61, 76, 91, 153, 219, 245 и 291  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 4.10.4, 4.10.5, Табл. 4.10.2).

#### 4.10.2. Рентгеноструктурный анализ $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$

Монокристаллы  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  синтезированы из смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{CaCO}_3$  при 6 ГПа и 1000 °С в течение 30 часов (опыт В1032/1). Образцы исследованы на дифрактометре для монокристаллической съемки (Oxford Diffraction Xcalibur Gemini R Ultra) с использованием монохроматического  $\text{MoK}\alpha_1$  излучения ( $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ ) (Табл. 4.10.3).

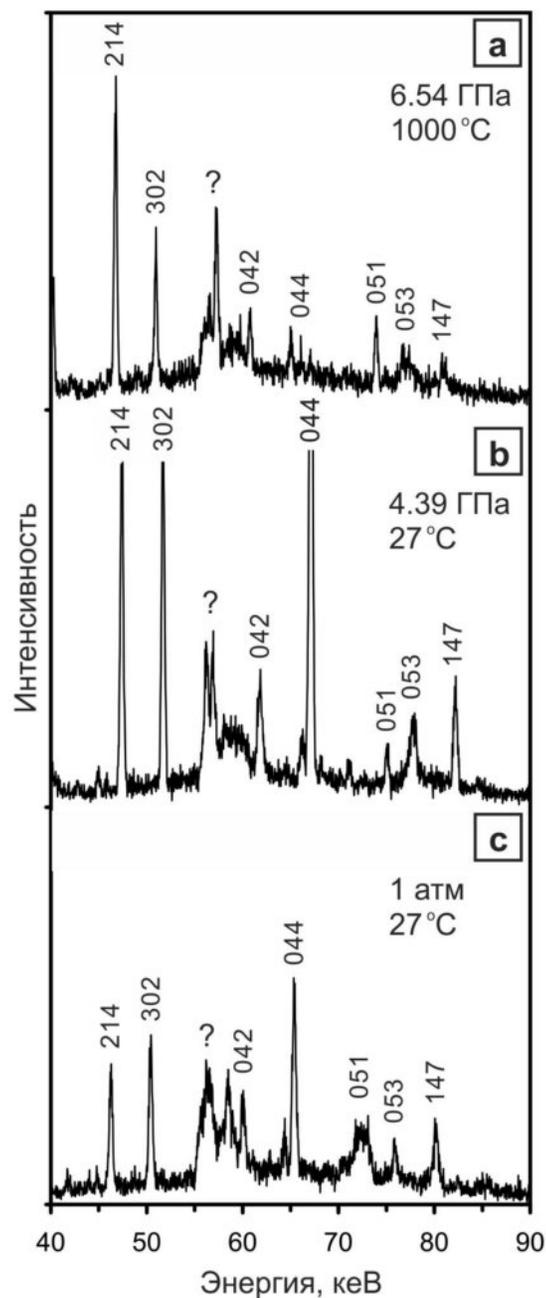
Положение пиков на полученных рентгенограммах близко к пространственным группам  $Pm\bar{m}$ ,  $P2_1/m$ ,  $P2_12_12_1$ , и  $P12_1/n1$ . Однако ни одна из групп не имеет полного соответствия. Проблема определения структуры вероятнее всего связана с мироздрическим двойникованием с масштабным коэффициентом 50%. Действительно, аномально длинная ось  $c$  и близость угла  $\beta$  к 90° свидетельствуют о том, что в случае моноклинной симметрии,

метрическая симметрия выше чем Лауэ симметрия, что является характерным признаком мироздрического двойникования (Herbst-Irmer and Sheldrick, 1998). Помимо монокристаллической съемки проведено *in situ* рентгенографическое исследование  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  до 6.5 ГПа и 1000 °С на линии синхротронного излучения BL04B1, (ускоритель Spring-8, Япония). Поликристаллический образец  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  синтезировали из стехиометрической смеси простых карбонатов при 6.5 ГПа и 1000 °С. Затем в ходе последовательного понижения температуры и давления с образца снимали рентгенограммы, некоторые из них приведены на рисунке 4.10.6. В качестве репера по давлению использовали вещества с известными уравнениями состояния, Au и MgO (Dorogokupets and Dewaele, 2007; Соколова et al., 2013).

**Табл. 4.10.3.** Рентгенографические данные и условия монокристаллической съемки  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$

<b>Crystal data</b>	
Formula	$\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$
Crystal size (mm)	0.15×0.2×0.3
Form	block
Color	colorless, transparent
Crystal система	orthorhombic or monoclinic
Space group	?
$a$	90.032(2)
$\beta$	89.923(2)
$\gamma$	90.003(2)
$a$ (Å)	7.43582(19)
$b$ (Å)	8.1961(2)
$c$ (Å)	31.4425(8)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1922.44(16)
<b>Data collection</b>	
Instrument	Oxford Diffraction Xcalibur Gemini R Ultra
Radiation type	MoK $\alpha_1$ ( $\lambda=0.7107$ )
Temperature	25 °C
Detector to sample distance (mm)	85
Number of frames	884
Maximum covered $2\theta$ (°)	74
Collected reflections	37918

Полученные рентгенограммы не содержат пиков высокобарических модификаций стартовых материалов:  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Shatskiy et al., 2013a) и арагонита (Dickens and Bowen, 1971). Они также отличаются от  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  (шортита) (Dickens et al., 1971) и  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (ниеререита) (McKie and Frankis,



**Рис. 4.10.6.** Рентгенограммы  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ , сняты *in situ* при высоких и комнатном давлениях и температурах в опыте M1250. (а) при 6.5 ГПа и 1000 °С, (b) при 4.4 ГПа 27 °С, (с) при комнатных условиях после опыта. ? – неидентифицированные пики.

1977). В ходе снижения  $P$ - $T$  параметров до 27 °С и 1 ГПа наблюдали систематическое смещение пиков, без каких-либо признаков фазового превращения (Рис. 4.10.6b, с). Однако, обработка рентгенограммы, снятой по окончании декомпрессии, свидетельствует о резком увеличении параметров

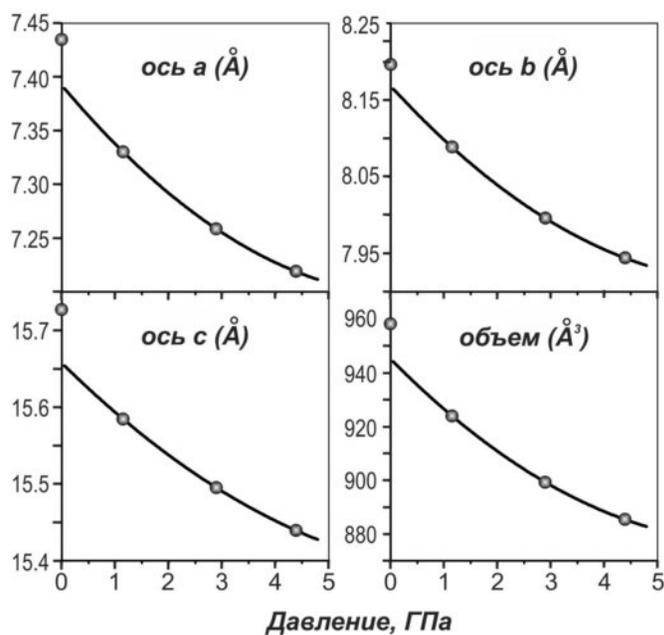
ячейки и ее объема в интервале 1-0 ГПа (Рис. 4.10.7, Табл. 4.10.4). Это может свидетельствовать о наличии в данном интервале фазового перехода в близкую по структуре низкобарическую фазу.

*In situ* рентгенограммы  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  были индексированны в подъячейке на основании монокристаллической съемки ( $a=7.43582(19)$ ,  $b=8.1961(2)$ ,  $c=31.4425(8)$ ) путем деления параметра  $c$  на два. Данная коррекция хорошо согласуется с кристаллохимией двойных карбонатов. Мы выбрали ромбическую систему потому, что угол  $\beta \sim 90^\circ$  (в пределах инструментальной ошибки). Отклонения наблюдаемого и расчетного угла  $2\theta$  не превышало  $0.08^\circ$ .

**Табл. 4.10.4.** Параметры элементарной ячейки ромбического  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ .

$T, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Au}}$	$P_{\text{Au}}$	$V_{\text{MgO}}$	$P_{\text{MgO}}$	$a$	$b$	$c$	$V$
1000	67.98(2)	6.54(5)	74.43(2)	6.50(5)	7.33569(58)	8.03765(90)	15.76612(322)	929.59(14)
900	67.77(3)	6.33(7)	74.26(1)	6.24(3)	7.31631(57)	8.01809(89)	15.74342(322)	923.55(14)
800	67.59(3)	6.09(7)	74.07(3)	6.05(7)	7.30070(57)	8.00555(76)	15.70883(317)	918.12(14)
27	67.28(3)	4.39(8)	72.65(12)	4.90(30)	7.21878(56)	7.94407(74)	15.43931(304)	885.39(13)
27	66.74(5)	2.90(14)	73.34(2)	3.09(5)	7.25841(46)	7.99578(75)	15.49490(302)	899.27(13)
27	67.40(3)	1.15(8)	74.18(2)	1.17(5)	7.33021(47)	8.08847(75)	15.58440(298)	924.00(14)
комнатные условия					7.43461(41)	8.19589(56)	31.45402(285)	958.30(14)

Объем в  $\text{Å}^3$ , давление в ГПа.



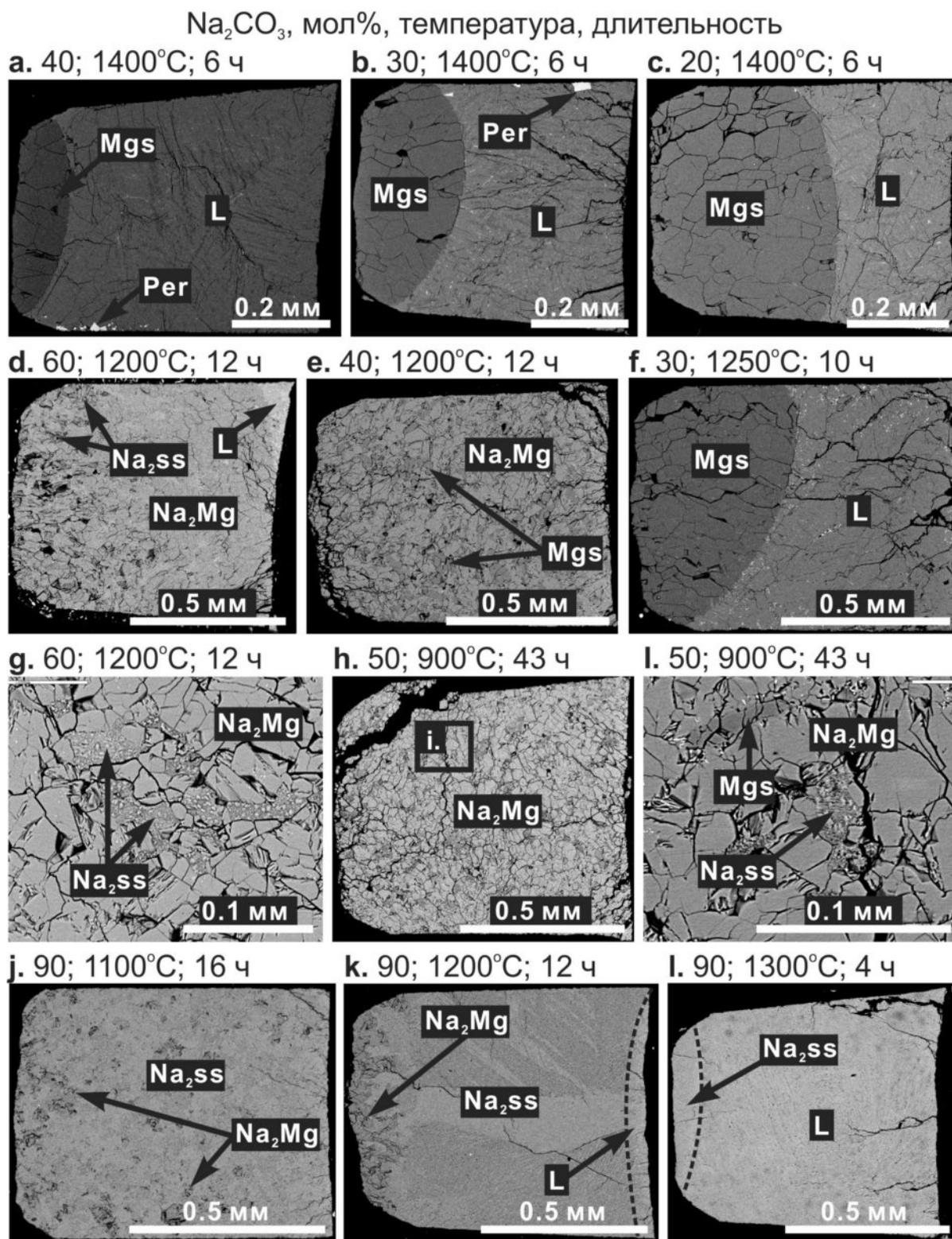
**Рис. 4.10.7.** Изменение параметров элементарной ячейки  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  с давлением.

Изменение объема и параметров элементарной ячейки  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2$  приведены в таблице 4.10.4.

#### 4.11. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$

Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  исследованы при 6 ГПа и 900-1400 °С (Shatskiy et al., 2013a). Изображения образцов в обратно рассеянных электронах приведены на рисунке 4.11.1. Субсолидусные образцы представлены однородным агрегатом карбонатных фаз с размером зерен от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров (Рис. 4.11.1e,g-j). В нестехиометрических смесях лимитируемые реагенты,  $\text{MgCO}_3$  при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 50$  мол% (Рис. 4.11.1g,j) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 50$  мол% (Рис. 4.11.1e), установлены не были. Вместо них образовался двойной карбонат,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  (Табл. 4.11.1). В стехиометрических смесях,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50$  мол%, оба реагента,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , прореагировали полностью с образованием  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  при 1100 и 1200 °С (Табл. 4.11.1), хотя незначительное количество реликтов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  сохранились при 900 и 1000 °С (Рис. 4.11.1h,i, Табл. 4.11.1).

В субликвидусных опытах в низкотемпературной части капсул образовался кристаллический карбонатный агрегат с размером зерен до 100 мкм. Продукты закалки расплава представлены дендритным агрегатом, обособленным в горячей части капсул (Рис. 4.11.1a-d,f,k,l). Фазовые взаимоотношения, полученные при 6 ГПа, проиллюстрированы на рисунке 4.11.2. Промежуточная фаза,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , установлена при 900-1200 °С, в ассоциации с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в интервале 10–40 мол%  $\text{MgCO}_3$  (Рис. 4.11.1d,g,j,k) и в ассоциации с магнезитом при 60–90 мол%  $\text{MgCO}_3$  в системе (Рис. 4.11.1e). Первый расплав, близкий к эвтектическому составу (~29 мол%  $\text{MgCO}_3$ ), установлен при 1200 °С и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 50$  мол% (Рис. 4.11.1d). В то же время, при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 50$  мол%, первый расплав установлен при 1250 °С (Рис. 4.11.1i).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  являются субликвидусными фазами выше и ниже 25 мол%  $\text{MgCO}_3$  в системе,



**Рис. 4.11.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа.  $\text{Na}_2\text{ss}$  = твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Mgs} = \text{MgCO}_3$ ;  $\text{L}$  = расплав;  $\text{Per} = \text{MgO}$ .

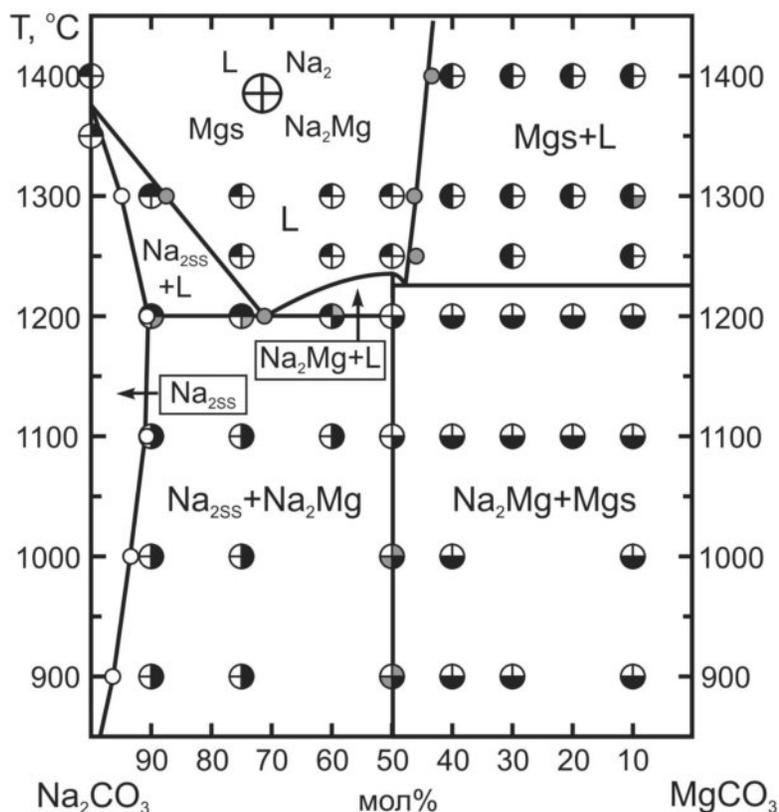
соответственно (Рис. 4.11.1d,k,l, 3). Как видно из таблицы 4.11.1, твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащий 5 мол%  $\text{MgCO}_3$ , наблюдали до 1300 °С. Максимальная растворимость 9 мол%  $\text{MgCO}_3$  установлена при 1100 и 1200 °С.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  плавится между 1350 и 1400 °С, что на 500 °С ниже чем при 1 атм. (Shatskiy et al., 2013c).

**Табл. 4.11.1.** Составы продуктов экспериментов (мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  при 6 ГПа.

Опыт, Т, τ	Фазовый состав	$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в системе, мол%							
		90	75	60	50	40	30	20	10
ES346	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	— <sup>А</sup>	×	×	×	—	—	—	—
1400°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	—	×	×	×	—	—	—	—
6 ч	$\text{MgCO}_3$	—	×	×	×	0.5	0.4	0.5	0.5
	$\text{MgO}$	—	×	×	×	0.1*	0.2*	—	—
	Жидкость	100.0	×	×	×	45.8(2)	42.8(6)	45.4(3)	39.6(4)
T2020	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	94.9(1.4)	—	—	—	—	—	—	—
1300°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—
4 ч	$\text{MgCO}_3$	—	—	—	—	0.0	0.2	0.3	0.1
	Жидкость	87.5(6)	+	59.4(5)	54.5	47.5(5)	48.3	44.7(8)	45.0
T2024	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	×	—	—	—	×	×	—	—
1250°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	×	—	—	—	×	×	—	—
10 ч	$\text{MgCO}_3$	×	—	—	—	×	×	0.3	0.1
	Жидкость	×	73.8	61.9(1)	49.4(3)	×	×	+	46.0
ES342	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	90.7(3)	90.6(2)	90.8	—	—	—	—	—
1200°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	50.1	50.1	50.0	49.7	51.3	50.3	49.4	50.0
12 ч	$\text{MgCO}_3$	—	—	—	—	0.0	0.4	0.4	0.2
	Жидкость	71.2(1.8)	+	+	—	—	—	—	—
T2022	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	90.6(4)	90.9(1)	90.6(4)	—	—	—	—	—
1100°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	48.9(1.4)	49.9	51.3	50.3	49.7	47.8	50.0	49.5
16 ч	$\text{MgCO}_3$	—	—	—	—	n.d.	0.5	0.1	-0.1
	Жидкость	—	—	—	—	—	—	—	—
ES343	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	93.3(2.2)	94.2	×	92.5(3.4)	—	×	×	—
1000°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	49.7	51.6	×	46.6	49.8	×	×	50.6
19 ч	$\text{MgCO}_3$	—	—	×	0.2	0.3	×	×	0.4
	Жидкость	—	—	×	—	—	×	×	—
T2021	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	96.4(2)	96.7(1.3)	×	96.0(5)	—	—	×	—
900°С	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	53.5	50.0	×	50.4	49.4	48.9	×	48.8(8)
43 ч	$\text{MgCO}_3$	—	—	×	0.4	n.d.	0.2	×	0.3(1)
	Жидкость	—	—	×	—	—	—	×	—

*Примечания:* <sup>А</sup> –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  систем; τ – длительность опыта; × – нет данных. Стандартные отклонения приведены в скобках, где число измерений превышает один. Буквы в номере опыта: ES и T обозначают тип пресса, клиновый или DIA, соответственно. \* -  $\text{Na}_2\text{O}$  содержание в периклазе (в мол%). n.d. – ниже предела определения.

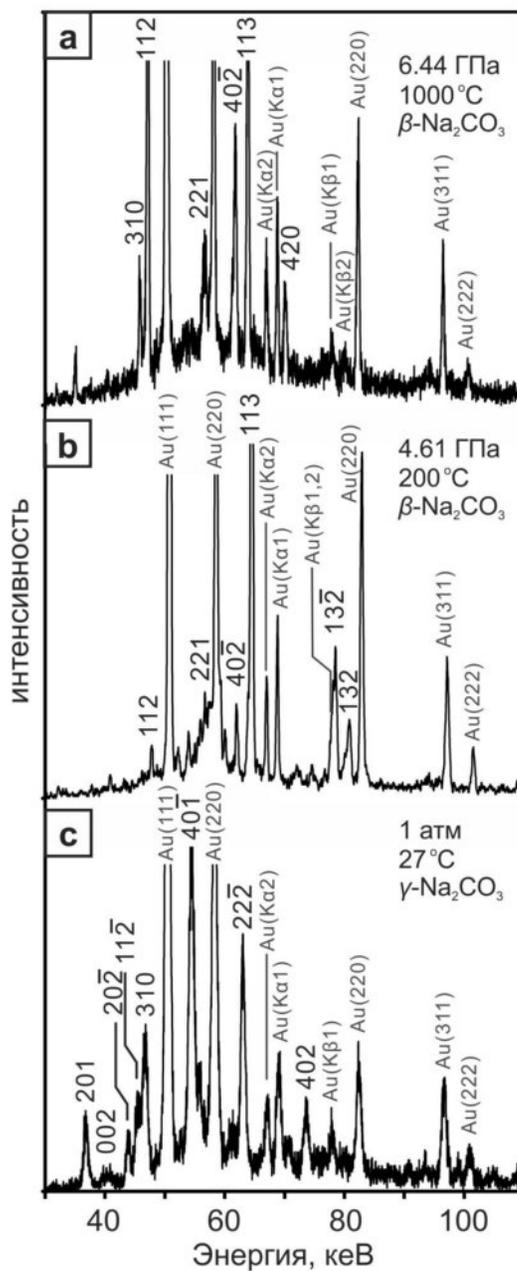
Магнезит, температура плавления которого при 6 ГПа составляет 1900 °С (Katsura and Ito, 1990), является субликвидусной фазой при 1250, 1300 и 1400 °С и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 50$  мол%. Растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в магнезите не превышает предела точности анализа щелочных карбонатных фаз ( $< 0.5$  мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Табл. 4.11.1). При 6 ГПа  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  остается твердым до 1200 °С и плавится при 1250 °С (Рис. 4.11.2) (Shatskiy et al., 2013a), что на 550 °С выше, чем при 0.124 GPa (Eitel and Skaliks, 1929).



**Рис. 4.11.2.** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  при 6 ГПа.  $\text{Na}_{2\text{SS}}$  = твердый раствор  $\text{MgCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg}$  =  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Mgs}$  =  $\text{MgCO}_3$ ;  $\text{L}$  = жидкость. Серые кружки = составы расплава. Серые сегменты = фазы, сохранившиеся в незначительном количестве в силу кинетических проблем или в силу отклонения смеси от стехиометрического состава  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , либо фазы, образовавшиеся в холодной зоне капсул в образцах с плавлением.

### 4.11.1. Фазовая диаграмма $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Ранее фазовые превращения в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  исследовали без давления при отрицательных и положительных температурах. Было установлено несколько фазовых переходов, инициированных сменой температуры (Табл. 4.11.2).



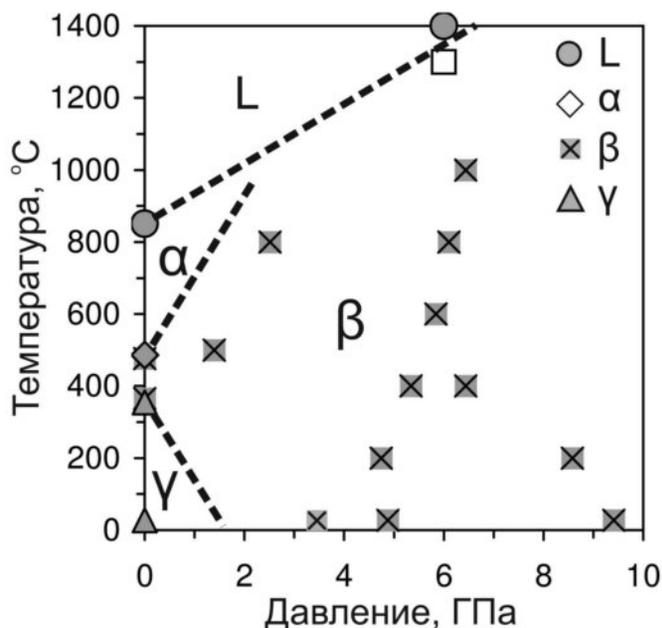
**Рис. 4.11.3.** Рентгенограммы  $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$  при высоких  $P$ - $T$  параметрах, опыт №M1128 (a, b) и  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  после декомпрессии, опыт №M964 (c).

**Табл. 4.11.2.** Фазы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 1 атм.  $T_s$  ( $^\circ\text{C}$ ) границы устойчивости.

Фаза	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	Структура	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Параметры ячейки ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )				Ссылка
				$a$	$b$	$c$	$\beta$	
$\alpha$	481-?	$P6_3/mmc$	483	9.02	5.21	6.45	90	(Swainson et al. 1995)
$\beta$	332-481	$C2/m$	332	8.98	5.25	6.21	99.33	(Swainson et al. 1995)
$\gamma$	-103-360	$C2/m(\alpha 0 \gamma)0s$	22	8.92	5.25	6.05	101.35	(Dusek et al. 2003)

Фазовые превращения в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , связанные с ростом давления, предполагали на основании теоретических расчетов при давлениях 11.3-17.7 ГПа и 0 К (Cancarevic et al., 2006).

Результаты *in situ* рентгенографических исследований при высоких давлениях и температурах проиллюстрированы на рисунках 4.11.3 и 4.11.4. Область стабильности высокобарической фазы  $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$  расширяется с увеличением давления, по меньшей мере, до 1000  $^\circ\text{C}$  при 6 ГПа.  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  наблюдали только при комнатных условиях после декомпрессии.  $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$  стабилен при нагреве вплоть до 800  $^\circ\text{C}$  при 2.5 ГПа и до 1000  $^\circ\text{C}$  при 6.4 ГПа.  $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$  сохраняется при компрессии вплоть до 11.7 ГПа при 27  $^\circ\text{C}$  и до 15.2 ГПа при 1200  $^\circ\text{C}$ . Параметры новой фазы  $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$  приведены в таблице 4.11.3.



**Рис. 4.11.4.** PT диаграмма  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Экспериментальные данные получены с использованием *in situ* рентгенографических экспериментов на многопуансонном аппарате высокого давления DIA-типа на линии синхротронного излучения BL04B1 (SPring-8, Япония), опыты №M964 и №M1128. Высокотемпературные данные при 1 атм взяты из работ других авторов

(Maciel and Ryan, 1981; Harris and Salje, 1992; Swainson et al., 1995). L = расплав. Белый квадрат = твердый  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

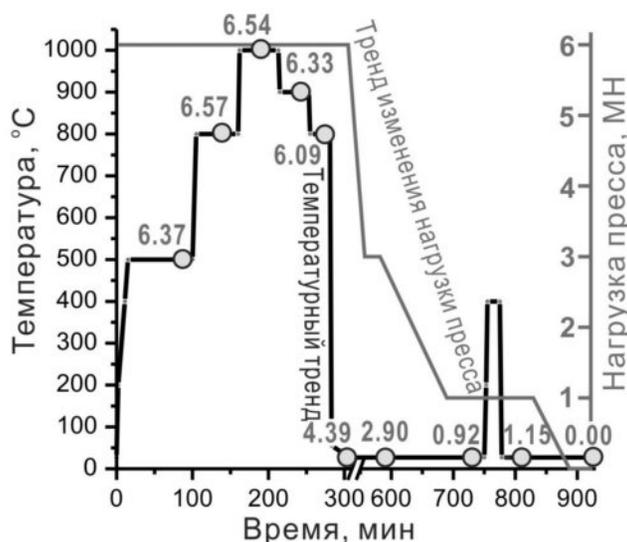
**Табл. 4.11.3.** Параметры элементарной ячейки  $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .

$P^*$ , ГПа	$T$ , °C	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$V$
15.39(6)	1200	8.941(1)	5.1664(4)	6.238(1)	96.01(2)	286.62(5)
6.31(14)	1000	8.9562(8)	5.2626(7)	6.3355(7)	96.595(8)	296.64(4)
4.66(7)	200	8.831(2)	5.1884(4)	6.292(1)	97.57(2)	285.79(5)
9.37(13)	27	8.547(2)	5.12242(4)	6.367(1)	99.53(1)	274.93(4)
6.19(11)	27	8.661(2)	5.0806(3)	6.181(1)	97.89(1)	269.44(4)
4.83(10)	27	8.530(2)	5.1867(3)	6.410(1)	99.97(1)	279.33(4)
3.31(13)	27	8.554(2)	5.2055(3)	6.463(1)	100.24(1)	283.20(4)

Примечания: \* - Au шкала по давлению (Соколова et al., 2013).

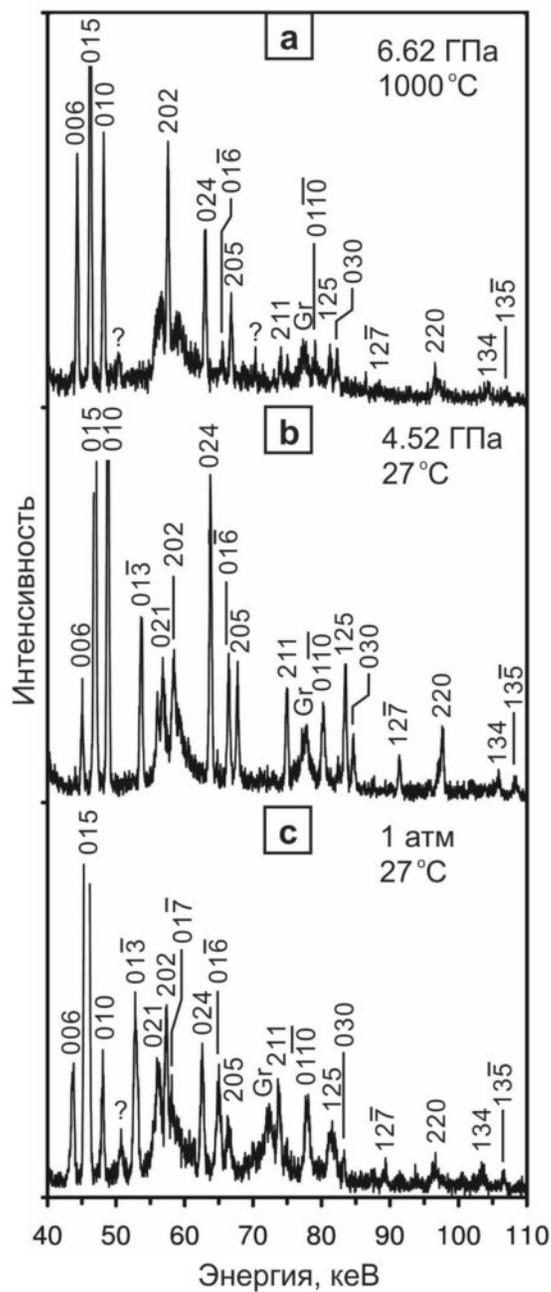
#### 4.11.2. Структура $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$

Рентгеноструктурный анализ эйтелита,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , проводился ранее с использованием монокристаллической съемки при 1 атм. и 74 °C. Исследование показало, что эйтелит имеет ромбическую структуру  $R\bar{3}$  (Pabst, 1973). В данной работе были сняты рентгенограммы стехиометрической смеси 50% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -50% $\text{MgCO}_3$  *in situ* в ходе ее отжига при 500, 800 и 1000°C при 6.3-6.6 ГПа, а также в ходе дальнейшего снижения температуры до 27 °C и декомпрессии до 1 атм. Последовательность изменения давления и температуры в процессе эксперимента показана на рисунке 4.11.5.



**Рис. 4.11.5.** Изменение давления (серые цифры на графике в ГПа) в ходе *in situ* эксперимента M1250 в системе  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  в координатах время (с начала опыта) – температура. Изменение нагрузки пресса в МН приведено справа.

Первая рентгенограмма снята при 500 °С и 6.3 ГПа по сле 70 минутной выдержки при этих параметрах. Рентгенограмма содержит пики эйтелита, магнезита и высокобарической модификации  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Далее образец был выдержан 35 минут при 800 °С и 6.5 ГПа. При этих параметрах пики магнезита и  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  стали менее интенсивными, в то время как пики эйтелита выросли.



**Рис. 4.11.6.** Рентгенограммы эйтелита,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , снятые *in situ* в опыте M1250 при 6.6 ГПа и 1000 °С (А), 4.5 ГПа и 27 °С (В), на комнате (С). Gr – графитовая капсула.

Пики магнезита и  $\beta$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> полностью исчезли при 1000 °С и 6.6 ГПа (Рис. 4.11.6а). Таким образом, Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> эйтелит, а не ассоциация  $\beta$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и магнезита, является стабильной фазой при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50$  мол% ниже 1000 °С.

В ходе снижения  $P$ - $T$  параметров до комнатных условий набор рентгеновских пиков эйтелита остается неизменным. Смещается только их положение в соответствии с изменением давления и температуры (Рис. 4.11.6б,с). Таким образом, эйтелит является стабильной кристаллической структурой Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, вплоть до 6.6 ГПа и 1000 °С. Полученные объемы и параметры элементарной ячейки эйтелита приведены в таблице 4.11.4.

**Табл. 4.11.4.** Параметры элементарной ячейки эйтелита, Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

$P^*$ , ГПа	$T$ , °С	$a$	$c$	$V$
6.37(4)	500	4.8776(2)	15.802(2)	325.56(3)
6.57(8)	800	4.9134(2)	15.957(2)	333.62(4)
6.54(5)	1000	4.9253(3)	16.078(2)	337.78(4)
6.33(7)	900	4.9240(3)	16.043(2)	336.87(4)
6.09(7)	800	4.9192(3)	16.008(2)	335.45(4)
4.39(8)	27	4.8678(2)	15.814(2)	324.51(3)
2.90(14)	27	4.8832(2)	15.917(2)	328.71(3)
1.15(8)	27	4.9107(2)	16.051(2)	335.21(3)
0.92(8)	27	4.9076(2)	16.125(2)	336.33(4)
0.00(1)	27	4.9424(2)	16.300(2)	344.83(4)

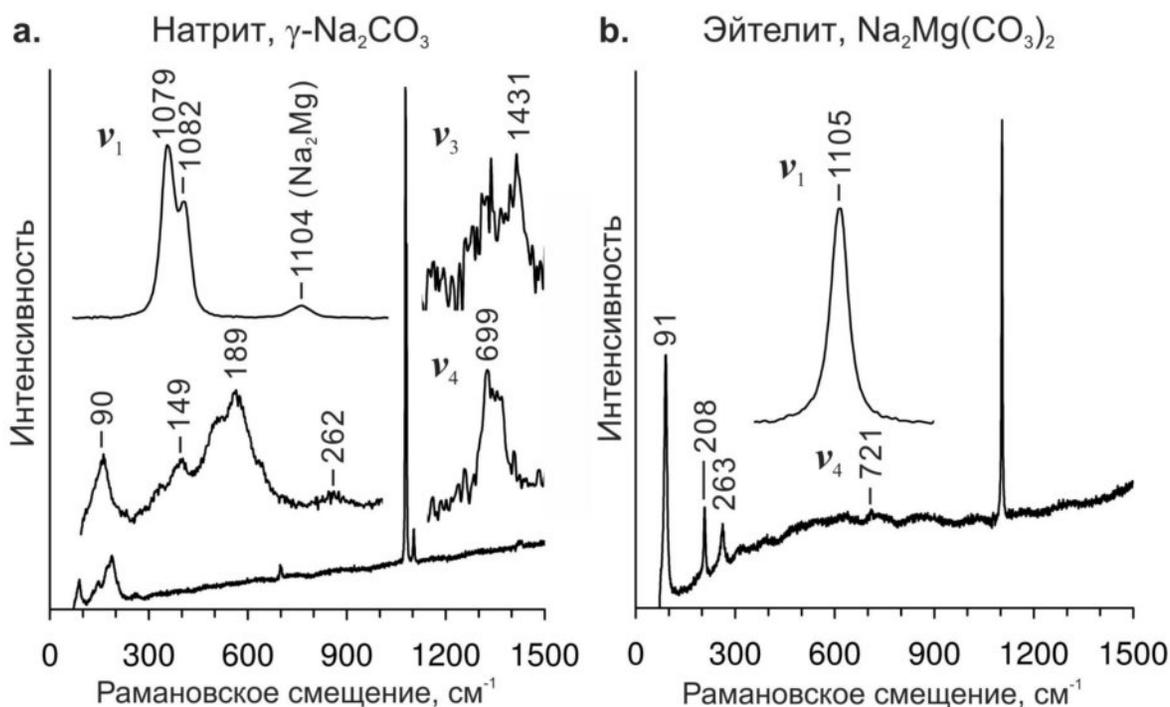
*Примечания* \* - Au маркер по давлению (Соколова et al., 2013).

### 4.11.3. Рамановские спектры $\gamma$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Рамановская спектроскопия незаменимый инструмент идентификации субмикронных фаз особенно соединений с сильными ковалентными связями, такими как карбонаты и сульфаты. Поскольку этот метод широко применяется для идентификации фаз во включениях в мантийных минералах (Kaminsky et al., 2009; Korsakov et al., 2009; Sharygin et al., 2013) и для идентификации интерстиционных фаз в экспериментальных образцах из карбонат-силикатных систем, полученные карбонатные фазы были охарактеризованы рамановской спектроскопией.

Спектры Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> из экспериментов при 1100, 1200 и 1300 °С соответствуют  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Рис. 4.11.7а). Наиболее интенсивные линии смещения при 1079 и 1082 см<sup>-1</sup> связаны с симметричными валентными колебаниями  $\nu_1$  карбонатного

аниона. Линия смещения малой интенсивности на  $1431\text{ см}^{-1}$  связана с ассиметричными валентными колебаниями,  $\nu_3$  мод, а линия около  $699\text{ см}^{-1}$  с колебаниями в плоскости карбонат-аниона,  $\nu_4$  мод (Meekes et al., 1986). Три линии в область низких волновых чисел:  $90\text{ см}^{-1}$ ,  $149\text{ см}^{-1}$ , и  $189\text{ см}^{-1}$ , могут быть связаны с внутренними колебаниями катионных и анионных групп. Дополнительная линия смещения на  $1104\text{ см}^{-1}$ , вероятно, связана с микроламелями  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , образовавшимися в результате распада твердого раствора  $\text{MgCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при закалке.



**Рис. 4.11.7.** Рамановские спектры натрита (а) и эйтелита (б), снятых в атмосфере Аг при комнатных  $P$ - $T$  параметрах. Длина волны лазера 514 нм. Натрит из эксперимента № Т2022 при 6 ГПа и 1100 °С,  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 90$  мол%. Эйтелит из эксперимента Т2021 при 6 ГПа и 900 °С  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50$  мол%.

Спектры  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , синтезированного при 6 ГПа и 900-1200 °С, совпадают со спектром эйтелита (Рис. 12.14 in (White, 1974)), синтезированного при 1 атм и 74 °С по методике, описанной в работе (Pabst, 1973). КР спектр имеет интенсивную линию смещения на  $1105\text{ см}^{-1}$ , которая связана с  $\text{CO}_3^{2-}$

симметричными валентными колебаниями ( $\nu_1$ ) (Рис. 4.11.7). Линии смещения в области низких, менее  $300 \text{ см}^{-1}$ . Эти линии связаны с колебаниями решетки (LV). Более слабые линии на  $208$  и  $263 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями решетки (lattice vibration, LV). Линия смещения на  $91 \text{ см}^{-1}$ , возможно, обусловлены колебаниями высоко-поляризованных ионов  $\text{Na}^+$  (White, 1974).

#### 4.12. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

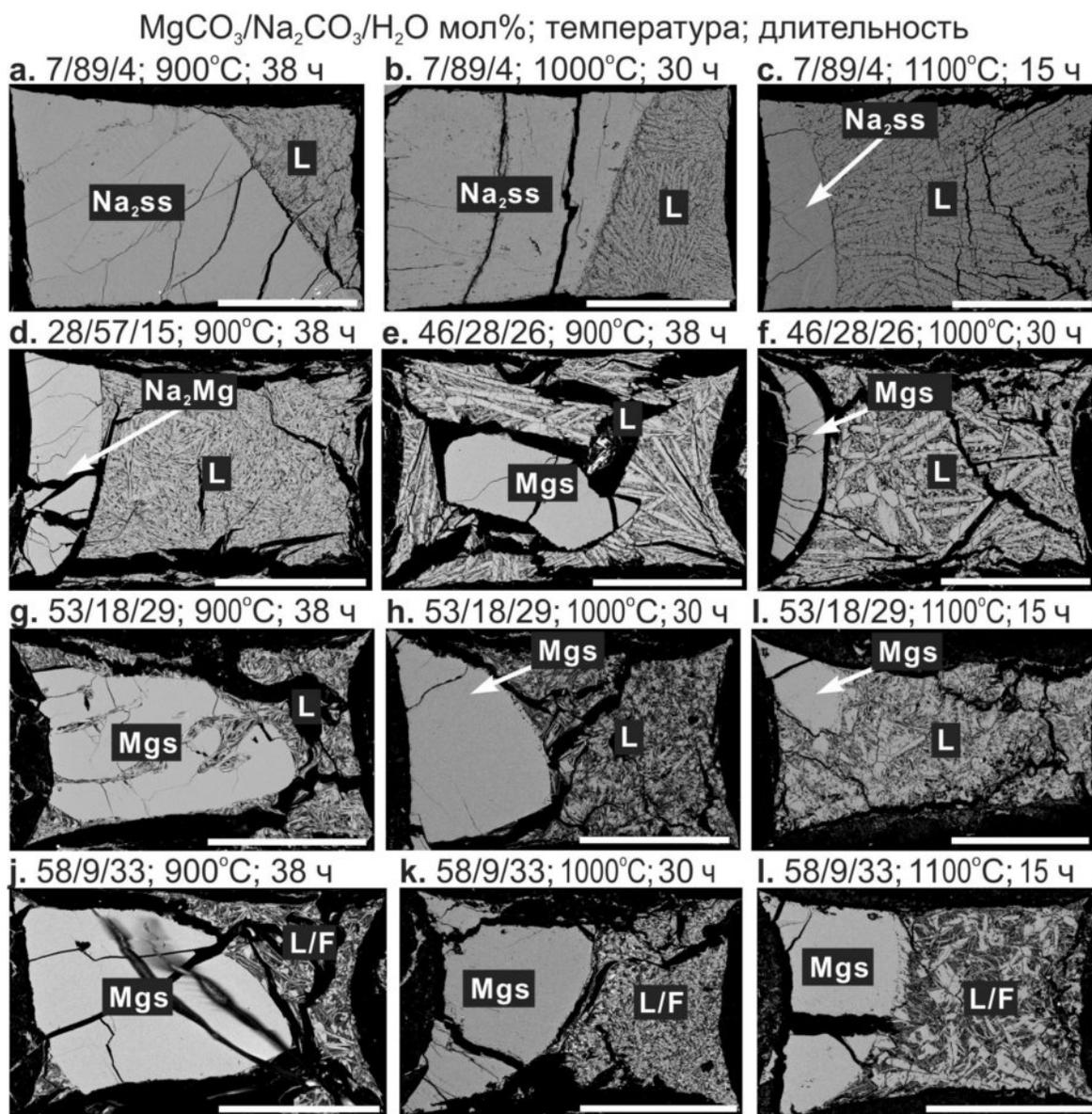
Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -гидромагнезит при  $6 \text{ ГПа}$  проиллюстрированы на рисунках 4.12.1 и 4.12.2. Данные по фазовому и химическому составу приведены в таблице 4.12.1. Последовательное увеличение содержания гидромагнезита в системе при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается последовательной сменой фазового состава с ассоциации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{расплав}$  при  $7 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 19 \text{ мол}\%$  до  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 + \text{жидкость}$  при  $33 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 42 \text{ мол}\%$  и магнезит + расплав/флюид при  $52 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 87 \text{ мол}\%$ , где  $X(\text{MgCO}_3) = \text{MgCO}_3 / (\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ . Увеличение температуры до  $1000$  и  $1100$

**Табл. 4.12.1.** Результаты экспериментов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -гидромагнезит при  $6 \text{ ГПа}$ .

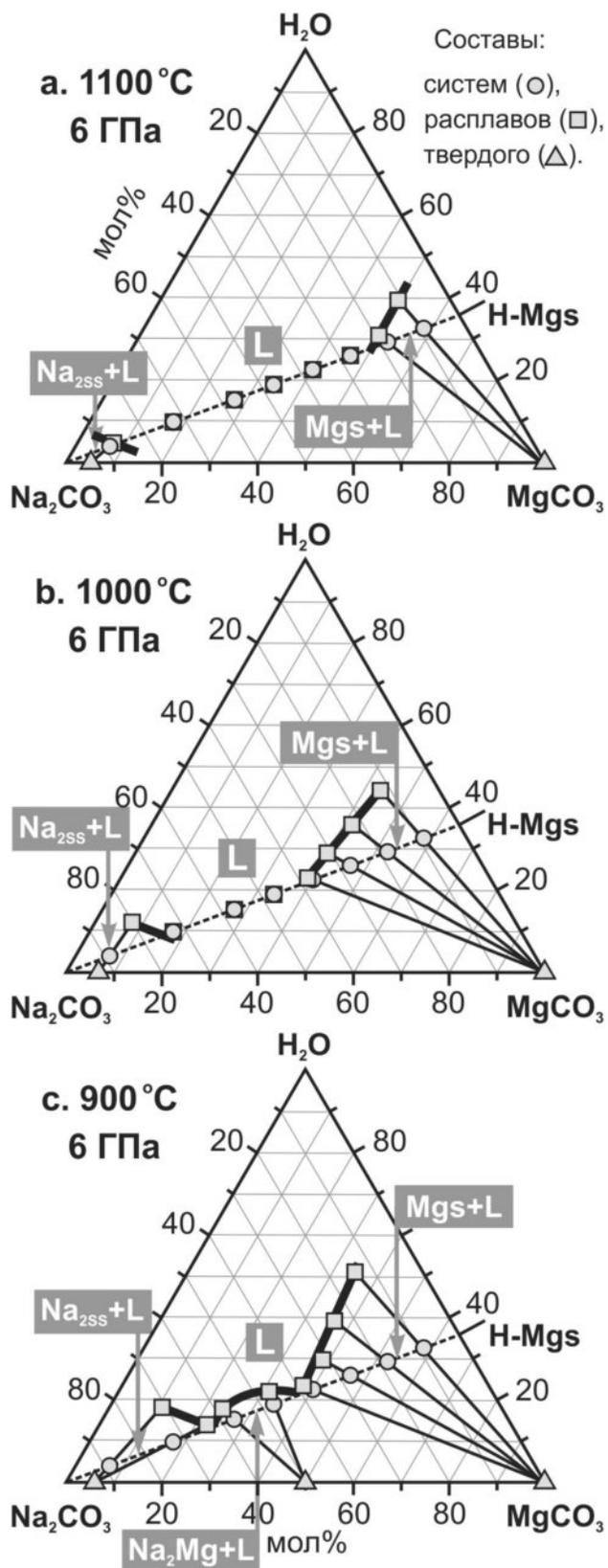
Опыт Т, $\tau$	Полученные фазы	Исходные составы, $\text{MgCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ , мол%								
		7/89/4	17/73/10	28/57/15	34/47/19	40/37/23	46/28/26	53/18/29	58/9/33	
1486/2, 1100 $^\circ\text{C}$ , 15 ч.	$\text{Na}_2\text{CO}_3^a$	94.9(6)	–	–	–	–	–	–	–	
	$\text{MgCO}_3^a$	–	–	–	–	–	–	0.3(2)	0.4(0)	
	Расплав	мольная доля	0.85(3)	1	1	1	1	1	0.93(1)	0.70(7)
	$\text{MgCO}_3$	7.5(1)	+	+	+	+	+	+	50.7(4)	49.6(2.4)
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	87.8(3)	+	+	+	+	+	+	18.9(1)	10.9(5)
	$\text{H}_2\text{O}$	4.7(2)	+	+	+	+	+	+	30.4(2)	39.5(1.8)
1002/1, 1000 $^\circ\text{C}$ , 30 ч.	$\text{Na}_2\text{CO}_3^a$	93.2(3)	–	–	–	–	–	–	–	
	$\text{MgCO}_3^a$	–	–	–	–	0.5(1)	0.5(0)	0.5(0)	0.5(2)	
	Расплав	мольная доля	0.33(9)	1	1	1	0.95(4)	0.77(5)	0.65(1)	0.55(10)
	$\text{MgCO}_3$	7.8(5)	+	+	+	39.1(9)	40.1(1.6)	41.8(5)	43.6(5.0)	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	80.2(6)	+	+	+	38.0(6)	30.9(8)	22.3(2)	12.2(1.1)	
	$\text{H}_2\text{O}$	12.0(5.5)	+	+	+	22.9(3)	29.0(8)	35.9(3)	44.2(3.9)	
1001/1, 900 $^\circ\text{C}$ , 38 ч.	$\text{Na}_2\text{CO}_3^a$	93.3(9)	93.9(8)	–	–	–	–	–	–	
	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2^a$	–	–	50.3(3)	50.4(1)	–	–	–	–	
	$\text{MgCO}_3^a$	–	–	–	–	0.3	0.6	0.1	0.2	
	Расплав	мольная доля	0.22(7)	0.70(7)	0.75(3)	0.8(3)	0.85(6)	0.73(10)	0.52(1)	0.38(16)
	$\text{MgCO}_3$	18.2(2.9)	22.4(1.5)	23.9(6)	31.4(5)	36.4(1.6)	38.8(3.5)	36.5(3)	34.8(7.7)	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	63.7(4.4)	63.6(2.7)	58.3(2)	46.6(1)	39.6(1.0)	31.6(1.8)	24.3(1)	14.1(1.7)	
	$\text{H}_2\text{O}$	18.1(7.3)	13.9(1.2)	17.8(4)	21.9(6)	23.9(6)	29.7(1.7)	39.2(2)	51.1(6.1)	

Примечания: <sup>a</sup> – состав в мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (–) – нет фазы;  $\times$  – нет данных;  $\tau$  – длительность. Стандартное отклонение в скобках. Содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  рассчитаны исходя из массбаланса с использованием составов исходных смесей и полученных фаз.

°C ведет к исчезновению  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и расширяет область полного плавления до  $19 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 42$  мол% и  $19 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 63$  мол%, соответственно. Полученная диаграмма показывает, что увеличение содержания воды при постоянном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$  смещает состав сосуществующего расплава в сторону обедненного Na гидро-карбонатного расплава-флюида (Рис. 4.12.2).



**Рис. 4.12.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -гидромагнезит при 6 ГПа.  $\text{Na}_2\text{ss}$  = твердый раствор  $\text{MgCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg}$  =  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Mgs}$  =  $\text{MgCO}_3$ ; L/F = продукты закалки расплава/флюида. Вектор силы тяжести направлен справа налево. Шкала = 500 мкм.



**Рис. 4.12.2.** Изотермические разрезы диаграммы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 6 ГПа. (а) 1100 °С, (б) 1000 °С и (в) 900 °С.  $\text{Na}_{2\text{SS}}$  = твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg}$  =  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Mgs}$  =  $\text{MgCO}_3$ ; **L** = расплав или флюид.

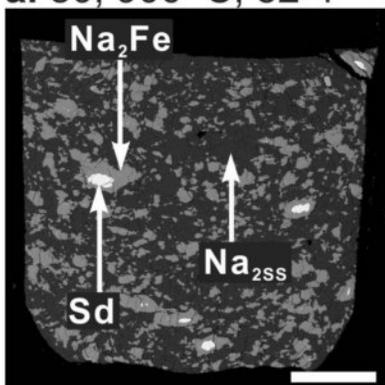
#### 4.13. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeCO}_3$

Растровые изображения образцов в обратно-рассеянных электронах из экспериментов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -сидерит приведены на рисунке 4.13.1. Субсолидусные образцы представлены однородным агрегатом карбонатных фаз с размером зерен от нескольких микрон до нескольких десятков микрон (Рис. 4.13.1j-l). После 32 часового отжига 50 мол% смеси при 900 °С и 6 ГПа, оба реагента,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сидерит, полностью прореагировали с образованием  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  (Рис. 4.13.1l, Табл. 4.13.1). В образцах с  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 50$  мол% в центре зерен  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  сохранились реликты сидерита (Рис. 4.13.1j, Табл. 4.13.1). При 1000 °С после 20 ч, лимитированные реагенты были полностью израсходованы, хотя в 50 мол% смеси, сохранились реликты сидерита (Рис. 4.13.1i, Табл. 4.13.1). Кроме того при 1000 °С часть образцов содержит  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$ , который обнаружен на границе зерен  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 80$  и 70 мол% (Рис. 4.13.1g) и внутри зерен  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 90$  мол%. В обоих случаях  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$  зафиксирован в холодной части капсул. На основании текстурных особенностей и топологии фазовой диаграммы,  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$ , вероятнее всего, является метастабильной фазой.

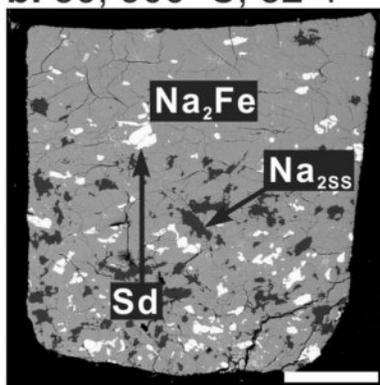
Начало плавления в системе было установлено при 1000 °С и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 80$  и 60 мол% (Табл. 4.13.1). При 80 мол% расплав сосуществует с кристаллами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Рис. 4.13.1g), тогда как при 60 мол% расплав сосуществует с кристаллами  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  (Рис. 4.13.1h). В обоих случаях расплав имеет одинаковый состав и содержит 66 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Табл. 4.13.1). При 1000 °С в смесях с  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) \geq 50$  мол% плавление не установлено (Рис. 4.13.1i). При 1100 °С смесь с 60 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  испытывает полное плавление, а в составах  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 70$  и 50 мол% расплав сосуществует с кристаллами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сидерита, соответственно (Fig. 4.13.1d,e). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 70$  и 80 мол% расплав сосуществующий с кристаллами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и содержит 69 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Табл. 4.13.1). Объемная доля кристаллов сидерита возрастает с уменьшением

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  мол%; температура, длительность

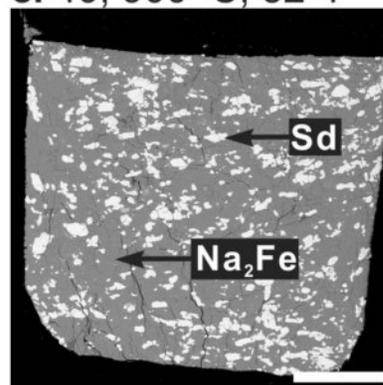
a. 80; 900 °C; 32 ч



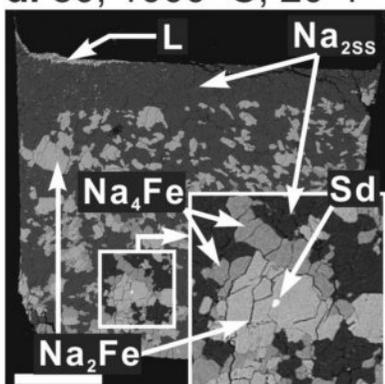
b. 50; 900 °C; 32 ч



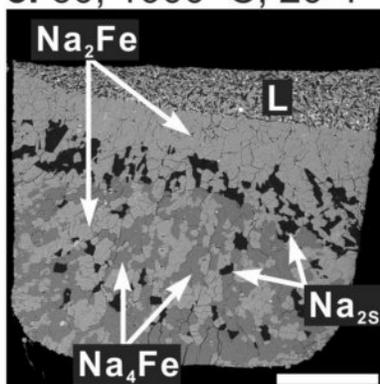
c. 40; 900 °C; 32 ч



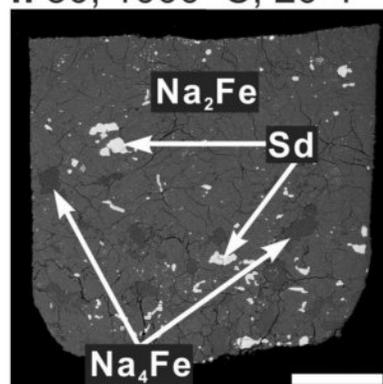
d. 80; 1000 °C; 20 ч



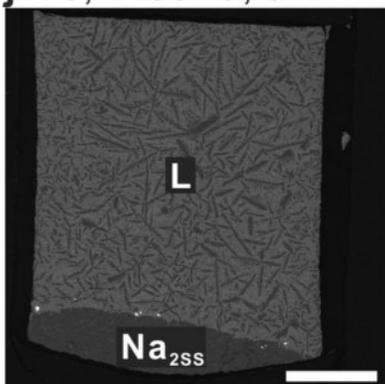
e. 60; 1000 °C; 20 ч



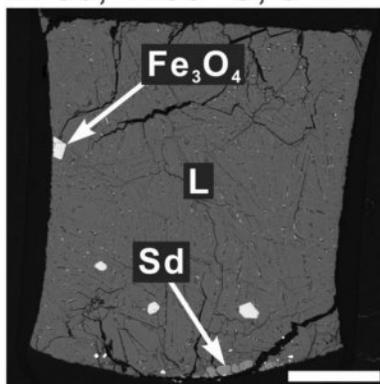
f. 50; 1000 °C; 20 ч



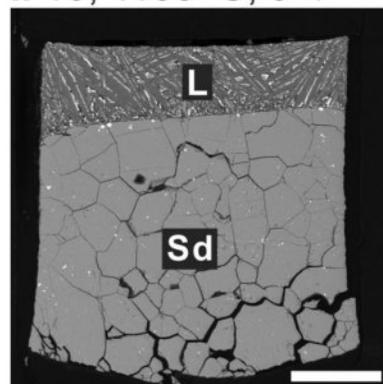
g. 70; 1100 °C; 9 ч



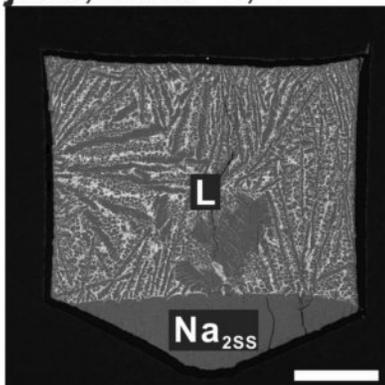
h. 50; 1100 °C; 9 ч



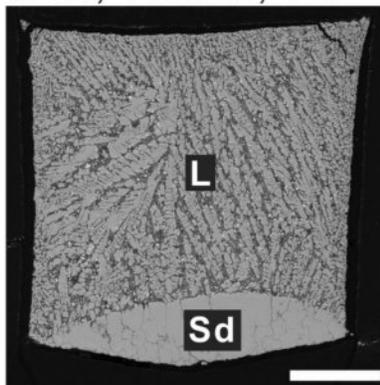
i. 10; 1100 °C; 9 ч



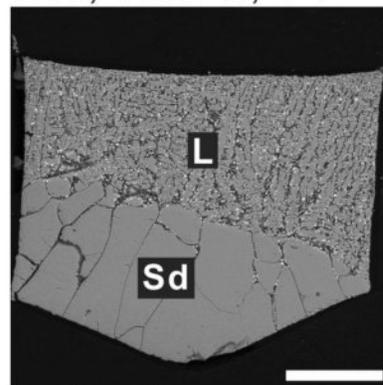
l. 90; 1300 °C; 1 ч



k. 30; 1400 °C; 1 ч



m. 10; 1400 °C; 1 ч



300µm

**Рис. 4.13.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрирующие фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-(Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.07})\text{CO}_3$  при 6 ГПа.  $\text{Na}_2\text{ss}$  = твердый раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_4\text{Fe}$  =  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Fe}$  =  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ ; Sd = сидерит; L = расплав. Высокотемпературная область капсул расположена в верхней части каждого рисунка. Длина шкалы 200 мкм.

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  от 50 до 10 мол% (Рис. 4.13.1f). При этом содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расплаве (53 мол%) остается неизменным (Табл. 4.13.1). С увеличением  $T$  от 1200 до 1300 °С содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расплаве, сосуществующем с кристаллами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , возрастает с 74 до 86 мол% (Табл. 4.13.1).

Кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворяют заметные количества  $\text{FeCO}_3$ , до 2.3-4.3 мол%, что свидетельствует о существовании ограниченной области твердых растворов со стороны  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Табл. 4.13.1). Плавление  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  происходит между 1350 °С и 1400 °С (Shatskiy et al., 2013a). С увеличением температуры от 1200 до 1400 °С содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расплаве, сосуществующем с сидеритом, убывает с 53 до 35 мол% (Табл. 4.13.1).

Природный сидерит, использованный в качестве исходного вещества, содержит примесь Mn и Mg (6 мол%  $\text{MnCO}_3$  и 7 мол%  $\text{MgCO}_3$ ). Не смотря на то, что все полученные фазы имеют одинаковое соотношение  $\text{Mn}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$ , магний перераспределяется в кристаллические фазы:  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  и сидерит. Содержание  $\text{MgCO}_3$  в сидерите возрастает с увеличением степени плавления, которая в свою очередь увеличивается с ростом температуры и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в системе (Табл. 4.13.1). При 1100 °С и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50$  мол%, сидерит содержит 14 мол%  $\text{MgCO}_3$  (Рис. 4.13.1e). При 1400 °С и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30$  мол%, сидерит содержит 12 мол%  $\text{MgCO}_3$  (Рис. 4.13.1b). При 1600 °С и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0$ , сидерит содержит 8 мол%  $\text{MgCO}_3$ . Относительное содержание марганца  $\text{Mn}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$  в  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$  неизменно и сопоставимо с его содержанием в исходном сидерите (5-6 мол%). В отличие от марганца, содержание магния,  $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$ , в  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$  непостоянно. При 900 °С содержание магния возрастает от 7 до 14 мол% с уменьшением  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в системе. При 1000 °С

**Табл. 4.13.1.** Составы (мол%) фаз в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-(Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.07})\text{CO}_3$  при 6 ГПа.

№, T, $\tau$	$X_{\text{Na}}$	фазы	$\text{Na}_2\#$	Fe#	Mn#	Mg#
T2078, 1400°C, 15 мин	90	L	89.7(4)	88.0(2)	5.5(2)	6.5(0)
	80	L	80.5(3)	87.0(3)	5.8(1)	7.2(2)
	70	L	70.6(6)	87.7(2)	5.6(0)	6.7(2)
	60	FeO	0.0	99.3(1)	0.7(1)	0.0
		L	61.6(4)	87.6(1)	5.3(2)	7.0(4)
	40	L	40.0(1)	87.0(2)	5.6(1)	7.4(1)
	30	Sd	0.0	82.9(2)	4.8(1)	12.3(3)
		L	34.9(8)	88.4(9)	5.5(2)	6.1(7)
	10	Sd	0.0	84.8(3)	5.5(2)	9.7(1)
	L	35.1(2)	90.2(3)	5.6(1)	4.2(4)	
ES357, 1300°C, 1 ч	90	Na <sub>2</sub>	97.7(3)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	86.8(7)	94.0(2)	6.0(2)	0.0
	80	L	81.5	89.5	4.3	6.2
	70	L	72.1(1)	87.2(8)	5.2(2)	7.6(6)
	60	FeO	0.0	99.3(1)	0.7(1)	0.0
		L	62.7	86.8	5.6	7.6
	50	FeO	0.0	99.4(0)	0.6(0)	0.0
		L	47.9	87.6	5.7	6.7
	30	Sd	0.0	83.8(5)	4.8(1)	11.4(4)
		L	47.4(3)	88.6(1)	5.5(3)	5.9(3)
	20	Sd	0.0	85.7(2)	5.2(3)	9.1(1)
		L	49.1(1)	89.3(4)	6.3(0)	4.3(4)
10	Sd	0.0	86.5(4)	5.5(1)	8.0(4)	
	L	47.4(6)	89.6(6)	6.4(4)	3.9(2)	
ES356, 1200°C, 5 ч	80	Na <sub>2</sub>	96.9(0)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	74.4	87.9	5.6	6.5
	70	L	71.1	87.9	5.4	6.8
	60	FeO	0.0	99.4	0.6	0.0
		L	60.3(2.2)	85.8(5)	5.7(5)	8.5(0)
	40	Sd	0.0	83.7(5)	4.6(1)	11.6(4)
		FeO	0.0	99.4(0)	0.6(0)	0.0
		L	52.1(3)	87.5(2)	6.0(0)	6.5(2)
	30	Sd	0.0	85.7(6)	5.1(3)	9.2(4)
		FeO	0.0	99.4	0.6	0.0
		L	51.8(3)	87.1(5)	7.2(1)	5.8(6)
	20	Sd	0.0	86.0(3)	5.2(1)	8.7(3)
	L	53.4(9)	89.3(5)	6.3(2)	4.4(3)	
10	Sd	0.0	86.7(5)	5.3(1)	8.0(5)	
	L	56.0(5)	89.7(5)	6.7(2)	3.5(2)	
T2077, 1100°C, 9 ч	80	Na <sub>2</sub>	95.8	100.0(0)	0.0	0.0
		L	71.5	87.1(4)	5.2(1)	7.7(3)
	70	Na <sub>2</sub>	95.6(3)	100.0(0)	0.0	0.0
		L	69.6	87.9	5.4	6.7
	60	FeO	0.0	99.4	0.6	0.0
		L	61.5	86.9	5.5	7.6
	50	Sd	0.0	81.7(4)	4.3(2)	13.9(2)
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	100.0(0)	0.0	0.0
		L	54.2(1)	86.8(8)	5.8(1)	7.5(1.0)
	40	Sd	0.0	84.7(7)	4.9(2)	10.4(7)
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	100.0(0)	0.0	0.0
		L	52.1(3)	88.1(1)	6.2(0)	5.7(2)
	30	Sd	0.0	86.0(3)	5.0(1)	8.9(2)
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	100.0(0)	0.0	0.0
		L	53.1(5)	90.0(4)	6.0(0)	4.0(5)
	20	Sd	0.0	87.3(4)	5.5(1)	7.2(4)
		L	52.5(1)	89.4	6.3	4.3
	10	Sd	0.0	87.3(4)	5.5(1)	7.2(4)

		L	52.5(1)	89.6(1)	6.4(5)	4.0(4)	
ES354, 1000°C, 20 ч	80	Na <sub>2</sub>	97.4(2)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>4</sub> Fe	67.1	88.2	8.5	3.3	
		Na <sub>2</sub> Fe	51.1(2)	86.9(6)	4.3(2)	8.8(6)	
			L	64.7(1)	93.5(5)	6.5(5)	0.0
	70	Na <sub>2</sub>	97.5(1)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>4</sub> Fe	68.3(1.8)	90.0(2.3)	8.7(3)	1.2(2.1)	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.9(1)	87.2(6)	4.5(3)	8.3(5)	
		Sd	0.0	86.8(2.7)	5.6(3)	7.6(2.4)	
	60	Na <sub>2</sub>	96.8(3)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>4</sub> Fe	68.6(3)	90.9(5)	9.1(5)	0.0	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.8(2)	85.2(4)	4.6(3)	10.3(6)	
		L	66.5(1)	94.2(0)	5.8(0)	0.0	
	50	Na <sub>4</sub> Fe	69.1(2)	89.9(4)	10.1(4)	0.0	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.5(4)	87.1(6)	5.1(3)	7.8(7)	
		Sd	0.0	89.0(1.6)	5.5(3)	5.5(1.3)	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.9(1)	86.1(2)	5.3(2)	8.6(4)	
	40	Sd	0.0	87.4(1.7)	5.8(4)	6.8(1.3)	
		Na <sub>2</sub> Fe	51.0(6)	84.2(7)	5.6(3)	10.2(9)	
		Sd	0.0	88.9(7)	5.4(3)	5.7(6)	
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0	100.0(0)	0.0	0.0	
	20	Na <sub>2</sub> Fe	51.0(3)	82.6(4)	5.3(2)	12.1(5)	
Sd		0.0	87.4(8)	5.6(2)	7.0(8)		
Na <sub>4</sub> Fe		70.2(3)	85.6(2)	9.4(5)	5.0(3)		
10	Na <sub>2</sub> Fe	50.1(2)	87.1(1)	5.9(3)	7.0(3)		
	Sd	0.0	87.4(1)	5.4(1)	7.2(1)		
T2076, 900°C, 32 ч	80	Na <sub>2</sub>	97.8(2)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>2</sub> Fe	51.0(1)	87.0(8)	5.3(1)	7.7(9)	
		Sd	0.0	87.6(7)	5.7(2)	6.6(6)	
	70	Na <sub>2</sub>	97.8(2)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.7(4)	87.2(4)	5.4(2)	7.4(5)	
		Sd	0.0	86.3(5.3)	5.7(2)	8.0(5.4)	
	60	Na <sub>2</sub>	96.8(2)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.7(1)	87.7(1)	5.4(2)	6.9(3)	
		Sd	0.0	88.8(1)	5.8(3)	5.5(1)	
	50	Na <sub>2</sub>	97.5(2)	100.0(0)	0.0	0.0	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.4(4)	86.8(5)	5.6(2)	7.6(6)	
		Sd	0.0	88.3(2)	6.1(3)	5.6(1)	
	40	Na <sub>2</sub> Fe	50.8(2)	86.7(3)	5.6(1)	7.7(3)	
		Sd	0.0	89.5(4)	5.3(2)	5.2(4)	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.4(1)	84.7(1)	5.5(1)	9.7(0)	
	30	Sd	0.0	88.8(9)	5.4(8)	5.9(2)	
		Na <sub>2</sub> Fe	50.9(7)	82.5(3)	5.2(1)	12.3(2)	
		Sd	0.0	88.5(8)	5.8(3)	5.8(1)	
	10	Na <sub>2</sub> Fe	50.2(3)	80.6(0)	5.4(1)	14.0(0)	
		Sd	0.0	87.3(5)	5.5(3)	7.2(3)	

Примечания: # = номер опыта;  $\tau$  = длительность;  $X_{Na}$  = содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в системе; Na<sub>2</sub># = содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в продуктах опытов; Fe# = Fe/(Fe+Mn+Mg); Mn# = Mn/(Fe+Mn+Mg); Mg# = Mg/(Fe+Mn+Mg); Na<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; L = расплав; Sd = сидерит; Na<sub>2</sub>Fe = Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Na<sub>4</sub>Fe = Na<sub>4</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Стандартное отклонение приведено в скобках.

данный тренд неочевиден, видимо, в силу присутствия метастабильной фазы Na<sub>4</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Последняя обогащена марганцем, Mn/(Fe+Mn+Mg) = 9-10 мол%, и обеднена магнием, Mg/(Fe+Mn+Mg) = 0-5 мол% (Табл. 4.13.1). Помимо

карбонатов продукты опыта содержат примесь оксида железа, FeO в интервале 1100-1400 °С и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в интервале 1000-1100 °С (Табл. 4.13.1). FeO содержит 0.6-0.7 мол% MnO, а Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не содержит примесей (Табл. 4.13.1).

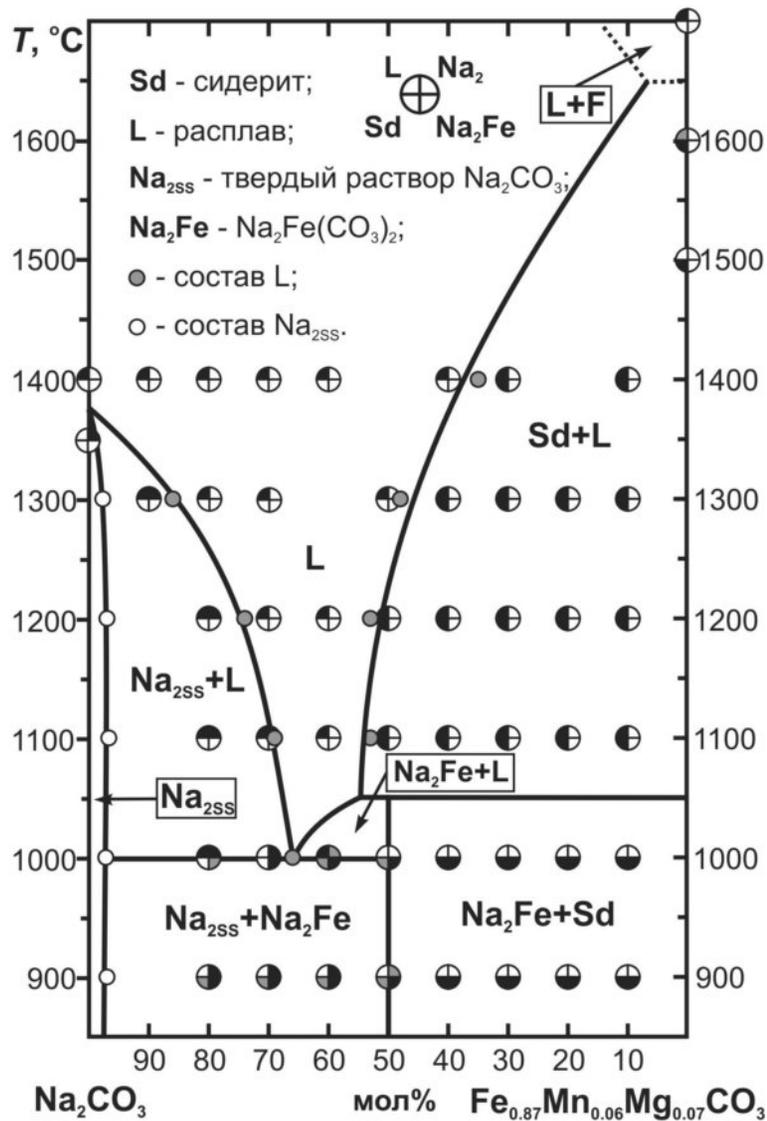
Фазовые взаимоотношения в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-сидерит при 6 ГПа проиллюстрированы на *T-X* фазовой диаграмме (Рис. 4.13.2). Система имеет одно промежуточное соединение: Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, чья стехиометрия сходна с эйтелитом в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>, а также с K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> 6 ГПа (Shatskiy et al., 2013a,c, 2014d). Верхний температурный предел стабильности Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> составляет 1050 °С, где он плавится инконгруэнтно с образованием сидерита и расплава, содержащего 55 мол% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Эвтектика Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> установлена при 1000 °С и 66 мол% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Температура эвтектики на 200 °С ниже чем в безжелезистых бинарных системах (K или Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-(Ca или Mg)CO<sub>3</sub> при 6 ГПа. Сидерит сохраняется субликвидусной фазой до 1400 °С при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) \leq 30$  мол%. В отличие от низкобарических данных (Weidner, 1972), мы не наблюдали разложения сидерита на кристаллический оксид и CO<sub>2</sub>. Вместо этого установлено, что (Fe<sub>0.87</sub>Mn<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.07</sub>)CO<sub>3</sub> плавится инконгруэнтно при 1700 °С и 6 ГПа с образованием карбонат-оксидной жидкости и CO<sub>2</sub> флюида. Сходная реакция плавления была установлена для CaCO<sub>3</sub> при 0.1 ГПа и 1300 °С (Wyllie, 1967).

Таким образом, при 6 ГПа система Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> имеет перитектический тип *T-X* диаграммы с одним промежуточным соединением Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, которое плавится инконгруэнтно. В системе устойчивы две субсолидусные ассоциации: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + сидерит. Эвтектика (66 мол% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) расположена при 1000 °С, а перитектика (55 мол% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - при 1050 °С.

#### **4.14. Система Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>**

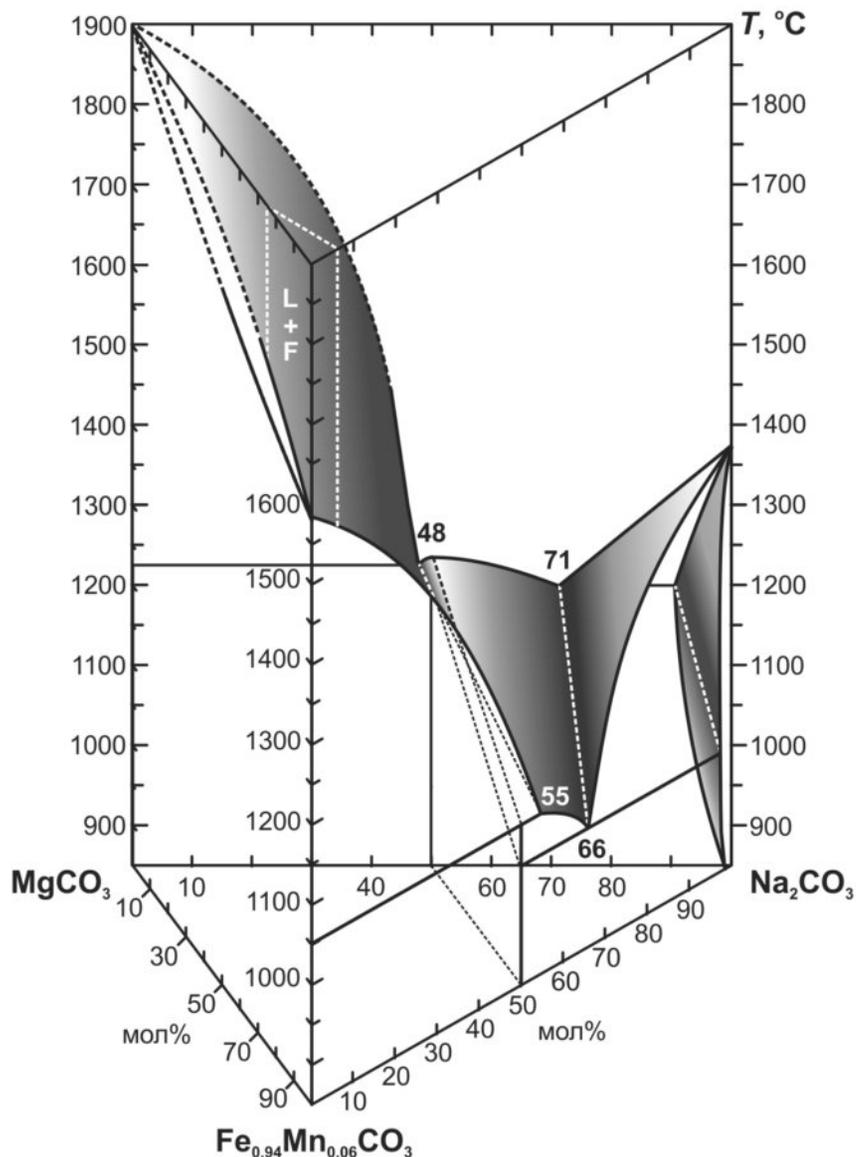
Фазовая диаграмма тройной системы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> построена с использованием данных по бинарным системам Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>

и  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  (Shatskiy et al., 2013a; Shatskiy et al., 2014c). Системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeCO}_3$  (Рис. 4.13.3) имеют близкую топологию с промежуточной фазой  $\text{Na}_2(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ , которая плавится конгруэнтно с магниальной стороны и инконгруэнтно со стороны сидерита.  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. Полученные данные также указывают на существование непрерывного ряда твердых растворов между  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ . (1) Магний диспропорционирует между



**Рис. 4.13.2.** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-(Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.07})\text{CO}_3$  при 6 ГПа. Серые сегменты отмечают наличие фаз присутствующих в подчиненном количестве в холодной зоне.

сосуществующими фазами приводя к образованию твердого раствора  $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.81}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.14}(\text{CO}_3)_2$  (Табл. 4.13.1). Концентрация  $\text{Mg}\# = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe})$  в образующемся твердом растворе  $\text{Na}_2(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  достигает 14 мол%.



**Рис. 4.14.1.** Изобарическая  $T$ - $X$  диаграмма тройной системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.06}\text{CO}_3$  при 6 ГПа.

(2) Твердый раствор магензиально-железистого эйтелита,  $\text{Na}_2\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{CO}_3)_2$ , установлен в гидротермальных породах Кумдыкольского щелочного магматического комплекса, Кольский полуостров

(Хомяков et al., 1980). Топология тройной  $T-X$  диаграммы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  показана на рисунке (Рис. 4.14.1). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 50$  мол%, плавление тройной системы контролируется котектикой, температура и состав которой смещаются с  $1200^\circ\text{C}$  и  $\text{Na} \# = 71$  мол% до  $1000^\circ\text{C}$  и  $\text{Na} \# = 66$  мол% по мере уменьшения  $X(\text{MgCO}_3) = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe})$  от 100 до 0 мол%. При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) < 50$  мол%, плавление контролируется второй котектикой в магнезиальной части системы и перитектикой в железистой части. По мере уменьшения  $X(\text{MgCO}_3)$  от 100 до 58 мол%, температура и состав котектики изменяются от  $1225^\circ\text{C}$  и  $\text{Na} \# = 48$  мол% до  $1170^\circ\text{C}$  и  $\text{Na} \# = 50$  мол%. По мере уменьшения  $X(\text{MgCO}_3)$  от 58 до 0 мол%, температура и состав перитектики смещаются от  $1225^\circ\text{C}$  и  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 48$  мол% до  $1050^\circ\text{C}$  и  $\text{Na} \# = 55$  мол%. 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 ограниченной области твердых растворов со стороны  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Рис. 4.14.1).

#### **4.15. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$**

Для построения тройной  $T-X$  диаграммы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  в дополнение к фазовым взаимоотношениям в бинарных системах исследованы фазовые взаимоотношения в псевдобинарной системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа. Растровые изображения образцов в обратно-рассеянных электронах показаны на рисунках 4.15.1 и 4.15.2. Фазовый и химический состав продуктов опытов приведен в таблицах 4.15.1-4.15.5.

В экспериментах № Т2012 при  $900^\circ\text{C}$  и длительностью 36 ч и № ES336 при  $1000^\circ\text{C}$  и длительностью 29 ч образцы представлены кристаллическими агрегатами карбонатных фаз. При  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 91$  и 77 мол% в продуктах опытов установлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_6(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_2(\text{CO}_3)_5$  (Рис. 4.15.1а-с, Табл. 4.15.1, 4.15.2). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 60\text{-}62$  мол% в продуктах опыта присутствуют  $\text{Na}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_6(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_2(\text{CO}_3)_5$  (Рис. 4.15.1d,e,g, Табл. 4.15.1, 4.15.2). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52\text{-}40$  мол% образцы представлены

**Табл. 4.15.1.** Состав (мол%) образцов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 900 °С, эксперимент № Т2012 длительностью 36 ч.

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Phases	Na <sub>2</sub> #	σ	Ca#	σ	Mg#	σ
<b>91 (система)</b>		91.0		4.5		4.5	
Na <sub>2</sub>		96.0	0.6	0.5	0.0	3.5	0.6
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.4</sub> )		64.6	4.1	21.8	3.0	14.3	2.0
Na <sub>2</sub> Ca <sub>0.11</sub> Mg <sub>0.89</sub>		49.9		5.4		44.7	
<b>80 (система)</b>		80.0		10.0		10.0	
Na <sub>2</sub>		93.8	0.1	3.0	0.0	3.1	0.1
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.73</sub> Mg <sub>0.27</sub> )		62.1	0.3	27.7	0.4	10.3	0.5
<b>77 (система)</b>		77.0		11.5		11.5	
Na <sub>2</sub>		95.7	0.8	0.8	0.4	3.5	0.4
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.4</sub> )		60.9	0.0	23.8	0.6	15.8	1.5
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.04</sub> Mg <sub>0.96</sub> )		47.9	0.5	2.3	0.5	49.8	0.5
<b>62 (система)</b>		62.0		19.0		19.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.72</sub> Mg <sub>0.28</sub> )		59.6	0.3	28.9	0.7	11.0	1.1
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.04</sub> Mg <sub>0.96</sub> )		47.5	1.0	2.1	0.8	50.4	0.4
<b>60 (система)</b>		60.0		20.0		20.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.73</sub> Mg <sub>0.27</sub> )		60.2	0.4	30.2	0.7	9.6	1.1
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.11</sub> Mg <sub>0.89</sub> )		50.9	1.9	5.4	0.8	43.7	2.7
<b>52 (система)</b>		52.0		24.0		24.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.80</sub> Mg <sub>0.20</sub> )		60.7	0.8	32.0	1.0	7.8	1.0
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.07</sub> Mg <sub>0.93</sub> )		47.6	0.9	3.5	0.3	48.9	1.2
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> ) <sub>4</sub>		20.0	0.1	75.2	0.6	4.8	0.7
<b>42 (система)</b>		42.0		29.0		29.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.79</sub> Mg <sub>0.21</sub> )		62.1	0.6	30.2	0.4	7.8	0.8
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.94</sub> )		47.9	1.2	3.1	0.2	49.1	1.3
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> ) <sub>4</sub>		22.9	3.3	72.5	4.0	4.6	0.7
<b>40 (система)</b>		40.0		30.0		30.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.11</sub> Mg <sub>0.89</sub> )		50.0	0.0	5.5	0.8	44.6	0.8
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> ) <sub>4</sub>		28.3		62.9		8.8	
<b>32 (система)</b>		32.0		34.0		34.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.94</sub> )		48.7	1.2	3.0	0.2	48.3	1.4
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> ) <sub>4</sub>		16.9	2.3	73.1	2.0	10.0	0.7
<b>22 (система)</b>		22.0		39.0		39.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.95</sub> )		47.2		2.9		49.9	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.89</sub> Mg <sub>0.11</sub> ) <sub>4</sub>		13.5	2.3	77.3	2.0	9.2	0.4
Ca <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> (Mgs)		0.6	0.8	3.2	0.7	96.3	1.5
<b>20 (система)</b>		20.0		40.0		40.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> ) <sub>3</sub>		24.4	0.8	66.7	0.0	9.0	0.8
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.92</sub> Mg <sub>0.08</sub> ) <sub>4</sub>		19.7		73.7		6.6	
Ca <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.95</sub> (Mgs)		0.4	0.3	5.2	0.9	94.4	1.0
<b>11 (система)</b>		11.0		44.5		44.5	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.92</sub> Mg <sub>0.08</sub> ) <sub>4</sub>		14.6	0.5	77.3	0.7	8.1	0.2
Ca <sub>0.04</sub> Mg <sub>0.96</sub> (Mgs)		0.6	0.2	4.4	0.7	95.0	0.8
Ca	Arg	0.2	0.3	99.6	1.0	0.3	0.7

*Примечания:*  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната натрия в системе; Na<sub>2</sub>#, Ca#, Mg# = содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси (система) и в полученных фазах; σ = стандартное отклонение; Na<sub>2</sub> =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Na<sub>3</sub>(Ca, Mg) =  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$ ; Na<sub>2</sub>Mg =  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub> =  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит. Образцы с исходными составами  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 80, 60, 40$  и 20 мол% из эксперимента № В1001 (аппарат БАРС) при 6 ГПа и 900 °С длительностью 38 ч.

**Табл. 4.15.2.** Состав (мол%) образцов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 1000 °С, эксперимент № ES336 длительностью 29 ч.

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Phases	Na <sub>2</sub> #	σ	Ca#	σ	Mg#	σ
<b>77 (система)</b>		77.0		11.5		11.5	
Na <sub>2</sub>		96.4		3.0		2.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.77</sub> Mg <sub>0.23</sub> )		60.8	0.8	28.0	1.0	8.5	0.6
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> )		46.4	2.6	1.5	0.2	52.1	2.4
<b>62 (система)</b>		62.0		19.0		19.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.77</sub> Mg <sub>0.23</sub> )		57.8	1.4	32.5	0.6	9.7	1.7
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.04</sub> Mg <sub>0.96</sub> )		48.2	0.8	2.0	0.4	49.8	1.1
<b>52 (система)</b>		52.0		24.0		24.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> )		58.1	0.5	35.6	0.5	6.3	0.4
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.95</sub> )		46.4	0.6	2.5	0.5	51.1	0.7
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> ) <sub>4</sub>		17.7	3.2	77.8	4.1	4.5	1.1
<b>42 (система)</b>		42.0		29.0		29.0	
Na <sub>3</sub> (Ca <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> )		58.4	1.3	35.3	0.7	6.3	0.6
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.08</sub> Mg <sub>0.92</sub> )		46.6	1.8	4.5	3.6	48.9	2.5
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> ) <sub>4</sub>		17.0	2.2	78.4	3.3	4.5	1.2
<b>32 (система)</b>		32.0		34.0		34.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.08</sub> Mg <sub>0.92</sub> )		45.7	1.0	4.4	3.8	50.0	3.1
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.93</sub> Mg <sub>0.07</sub> ) <sub>4</sub>		19.4		74.6		6.0	
<b>22 (система)</b>		22.0		39.0		39.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.04</sub> Mg <sub>0.96</sub> )		47.1	0.6	1.9	0.4	51.0	0.7
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> ) <sub>4</sub>		18.2		76.8		5.0	
Ca <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> (Mgs)		0.5	0.5	3.3	0.3	96.3	0.6
<b>11 (система)</b>		11.0		44.5		44.5	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.93</sub> Mg <sub>0.07</sub> ) <sub>4</sub>		14.4	0.8	79.5	1.2	6.2	1.8
Ca <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.95</sub> (Mgs)		0.6	0.2	5.3	0.9	94.1	0.8
CaCO <sub>3</sub> (Arg)		0.3	0.2	98.4	1.1	1.3	1.0

*Примечания:*  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната натрия в системе; Na<sub>2</sub>#, Ca#, Mg# = содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси (система) и в полученных фазах; σ = стандартное отклонение; Na<sub>2</sub> =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Na<sub>3</sub>(Ca,Mg) =  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$ ; Na<sub>2</sub>Mg =  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ; Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub> =  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит.

агрегатом кристаллов  $\text{Na}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_6(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})_2(\text{CO}_3)_5$  и  $\text{Na}_2(\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_4(\text{CO}_3)_5$  (Рис. 4.15.1f,h,i, Табл. 4.15.1, 4.15.2). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 32$  мол% образцы состоят из агрегата кристаллов  $\text{Na}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2(\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_4(\text{CO}_3)_5$ . При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 22$  мол% образцы представлены агрегатом  $\text{Na}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$ , магнезита и  $\text{Na}_2(\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_4(\text{CO}_3)_5$  (Рис. 4.15.1j, Табл. 4.15.1, 4.15.2). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 11$  мол% в продуктах присутствуют магнезит и  $\text{Na}_2(\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_4(\text{CO}_3)_5$ , а также реликты доломита, окруженные мелкозернистым агрегатом кристаллов магнезита и арагонита (Рис. 4.15.1k,l, Табл. 4.15.1, 4.15.2).

В эксперименте № Т2013 при 1100 °С длительностью 17 ч. установлены продукты закалки расплава (дендритный агрегат). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 91$  и 77 мол% образцы состоят из твердого раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в холодной зоне и дендритного агрегата (расплава) в горячей зоне (Рис. 4.15.2а-с, Табл. 4.15.3). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 62$  мол% наблюдается полное плавление системы. При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52$  и 42 мол% помимо продуктов закалки расплава в горячей зоне образец содержит кристаллы  $\text{Na}_2\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}(\text{CO}_3)_2$ , обособленные в виде линзы в холодной зоне (Рис. 4.15.2d, Табл. 4.15.3).

**Табл. 4.15.3.** Состав (в мол%) образцов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 1100 °С, эксперимент № Т2013 длительностью 17 ч.

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Phases	Na <sub>2</sub> #	σ	Ca#	σ	Mg#	σ
	<b>91 (система)</b>	91.0		4.5		4.5	
Na <sub>2</sub>		92.8	0.5	3.6	0.3	3.6	0.2
L		65.9	0.2	16.4	0.3	17.7	0.1
	<b>77 (система)</b>	77.0		11.5		11.5	
Na <sub>2</sub>		91.5	0.5	4.2	0.3	4.3	0.2
L		64.5	0.5	18.3	0.1	17.1	0.4
	<b>62 (система)</b>	62.0		19.0		19.0	
L		62.6		18.7		18.7	
	<b>52 (система)</b>	52.0		24.0		24.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.07</sub> Mg <sub>0.93</sub> )		50.8	0.1	3.7	0.2	45.5	0.2
L		53.9	0.2	25.1	0.1	21.0	0.3
	<b>42 (система)</b>	42.0		29.0		29.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.08</sub> Mg <sub>0.92</sub> )		47.6	2.0	4.0	1.7	48.4	2.9
L		43.0	0.2	28.9	0.4	28.1	0.6
	<b>32 (система)</b>	32.0		34.0		34.0	
Ca <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.94</sub> (Mgs)		0.4	0.2	6.1	0.5	93.5	0.6
L		38.9	0.3	37.8	0.4	23.3	0.1
	<b>22 (система)</b>	22.0		39.0		39.0	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> ) <sub>4</sub>		20.1	0.5	67.5	1.8	12.3	2.2
Ca <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.9</sub> (Mgs)		0.4	0.2	9.4	0.4	90.2	0.5
MgO		0.2	0.2	0.1	0.0	99.7	0.2
L		35.8		41.6		22.7	
	<b>11 (система)</b>	11.0		44.5		44.5	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> ) <sub>4</sub>		18.2		59.3		22.5	
Ca <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.9</sub> (Mgs)		0.4	0.2	7.8	1.1	91.8	1.1
MgO		0.3	0.0	0.1	0.0	99.6	0.1
L		30.7		42.9		26.5	

*Примечания:*  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната натрия в системе; Na<sub>2</sub>#, Ca#, Mg# = содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси (система) и в полученных фазах; σ = стандартное отклонение; Na<sub>2</sub> =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_3(\text{Ca},\text{Mg}) = \text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; L = расплав.

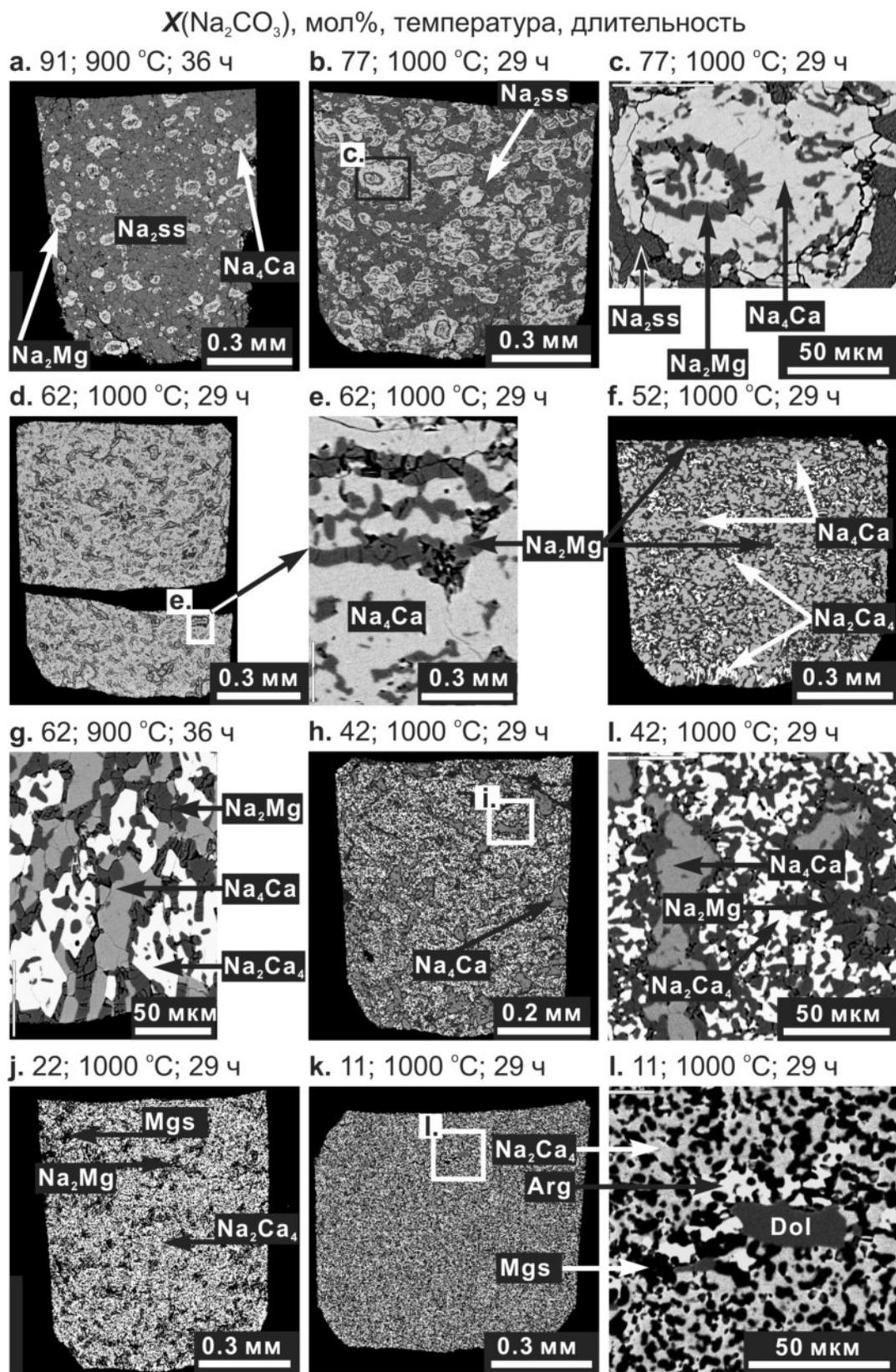
При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 32$  мол% большая часть образца представлена дендритным агрегатом (расплавом) и кристаллами магнезита в холодной зоне (Рис. 4.15.2е, Табл. 4.15.3). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 22$  и 11 мол% образец представлен агрегатом кристаллов  $\text{Na}_2(\text{Ca}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})_4(\text{CO}_3)_5$  и магнезита в холодной зоне и расплавом в горячей зоне (Рис. 4.15.2f-h, Табл. 4.15.3). В расплаве на верхней крышке капсулы образовались кристаллы периклаза кубической формы (Рис. 4.15.2f, h, Табл. 4.15.3).

В эксперименте № ES337 при 1200 °С длительностью 13 ч. при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 91$  и 77 мол% образцы состоят из твердого раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в холодной зоне и дендритного агрегата (расплава) в горячей зоне (Табл. 4.15.4).

**Табл. 4.15.4.** Состав (в мол%) образцов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 1200 °С, эксперимент № ES337 длительностью 13 ч.

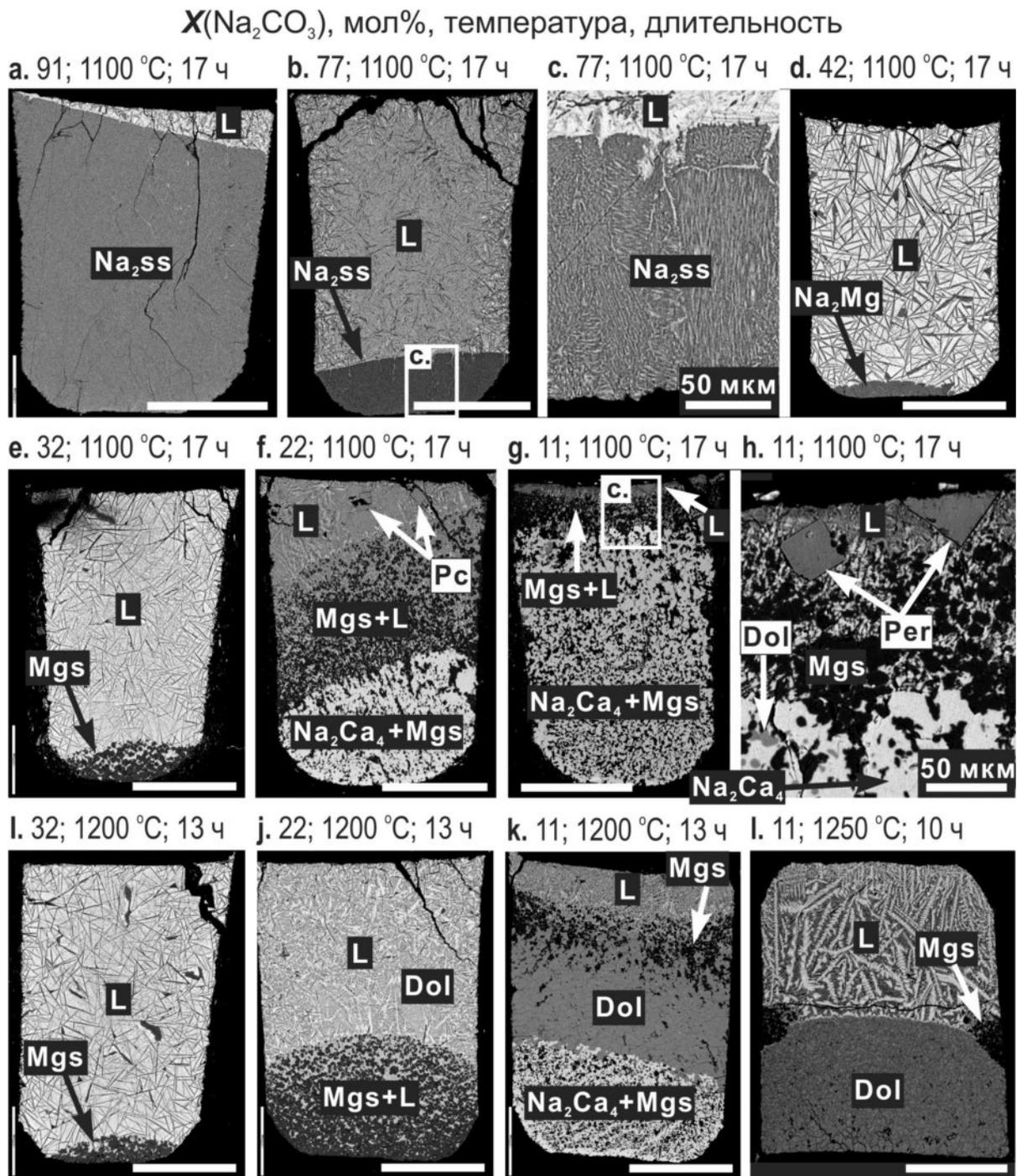
$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Phases	Na <sub>2</sub> #	σ	Ca#	σ	Mg#	σ
	<b>91 (система)</b>	91.0		4.5		4.5	
Na <sub>2</sub>		94.1	0.6	2.5	0.3	3.4	0.3
L		71.0	0.7	13.8	0.0	15.2	0.7
	<b>77 (система)</b>	77.0		11.5		11.5	
Na <sub>2</sub>		93.9	4.9	4.2	2.3	4.7	2.6
L		67.5		16.5		16.0	
	<b>62 (система)</b>	62.0		19.0		19.0	
L		61.7	0.2	18.7	0.1	19.6	0.3
	<b>52 (система)</b>	52.0		24.0		24.0	
L		50.1		26.6		23.3	
	<b>42 (система)</b>	42.0		29.0		29.0	
L		43.1	0.3	28.5	0.2	28.3	0.4
	<b>32 (система)</b>	32.0		34.0		34.0	
Ca <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.94</sub>	(Mgs)	0.2	0.2	5.6	0.8	94.2	0.9
L		37.9	1.1	35.0	1.0	27.1	2.2
	<b>22 (система)</b>	22.0		39.0		39.0	
Ca <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.9</sub>	(Mgs)	0.3	0.3	9.7	0.8	89.9	0.9
L		29.8	0.1	45.9	0.2	24.3	0.1
	<b>11 (система)</b>	11.0		44.5		44.5	
Na <sub>2</sub> (Ca <sub>0.89</sub> Mg <sub>0.11</sub> ) <sub>4</sub>		17.9	1.2	73.3	0.4	8.8	0.9
Dol		0.8	0.4	47.6	1.6	51.6	1.5
Ca <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.9</sub>	(Mgs)	0.3	0.5	10.3	2.8	89.4	3.0
L		27.8	0.3	49.0	0.1	23.1	0.3

*Примечания:*  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната натрия в системе; Na<sub>2</sub>#, Ca#, Mg# = содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси (система) и в полученных фазах; σ = стандартное отклонение; Na<sub>2</sub> =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Dol = доломит; Mgs = магнезит; L = расплав.



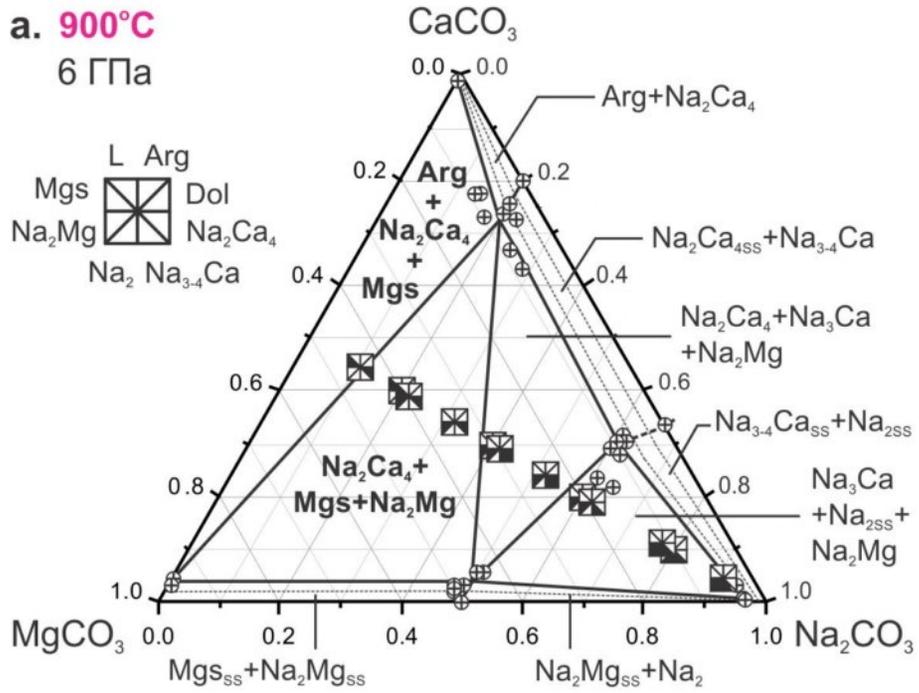
**Рис. 4.15.1.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие субсолидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 900-1000 °C

и 6 ГПа.  $\text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_4(\text{Ca},\text{Mg}) = \text{Na}_4\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Mg} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Ca}_4 = \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; Dol = доломит.

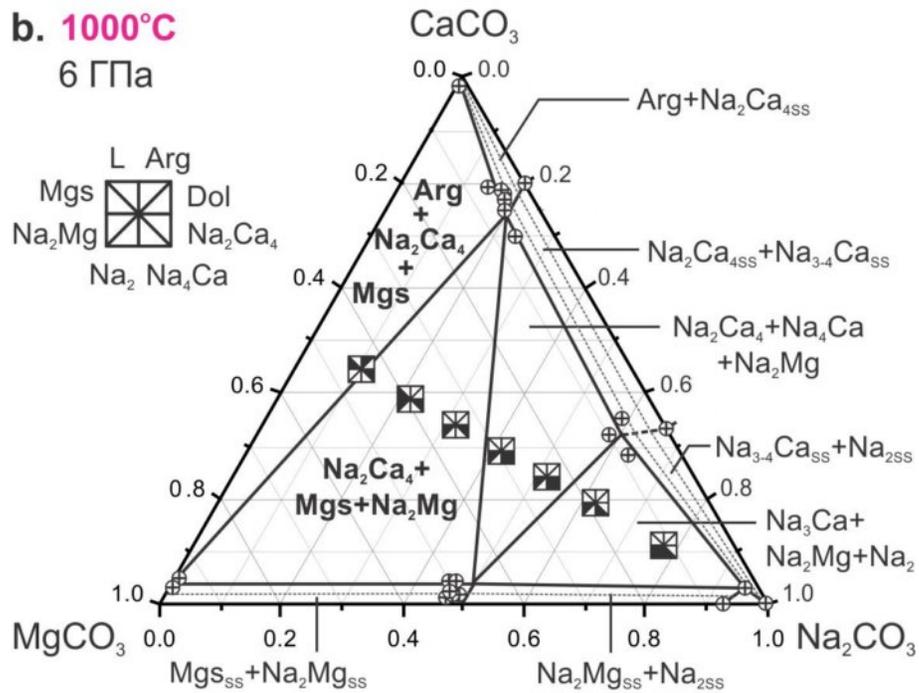


**Рис. 4.15.2.** Растровые изображения в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие субликвидусные фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа и 1100-1250 °C. Температура в образцах возрастает снизу вверх. Шкала 500 мкм.

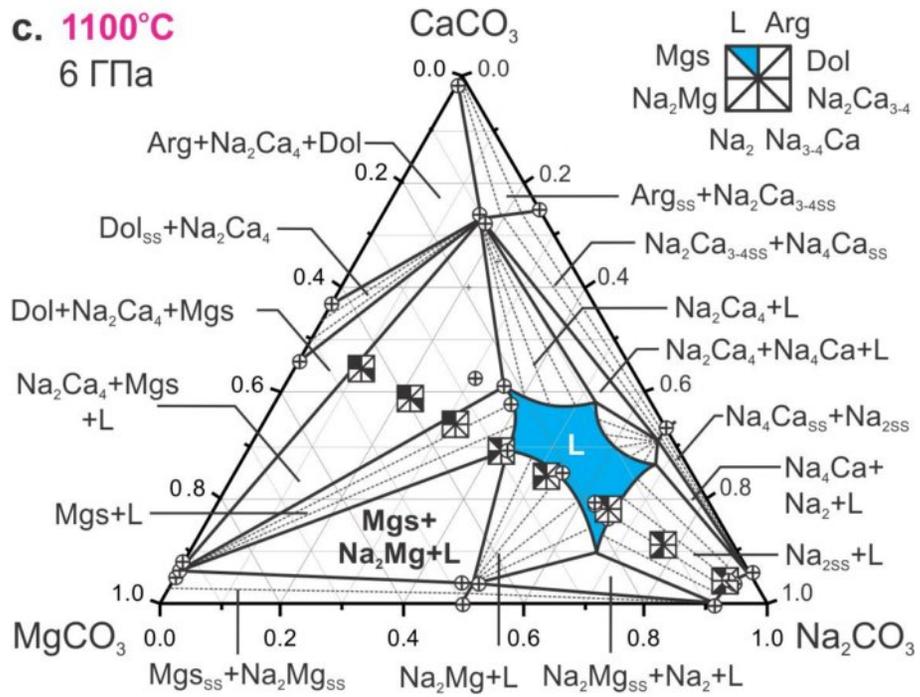
**a. 900°C**  
6 ГПа



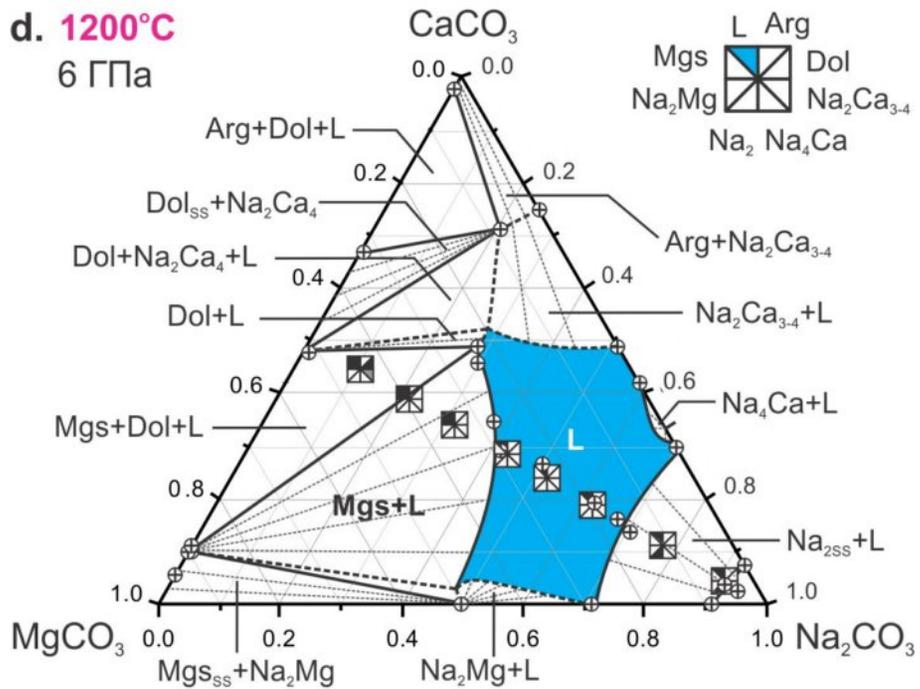
**b. 1000°C**  
6 ГПа



**c. 1100°C**  
6 ГПа

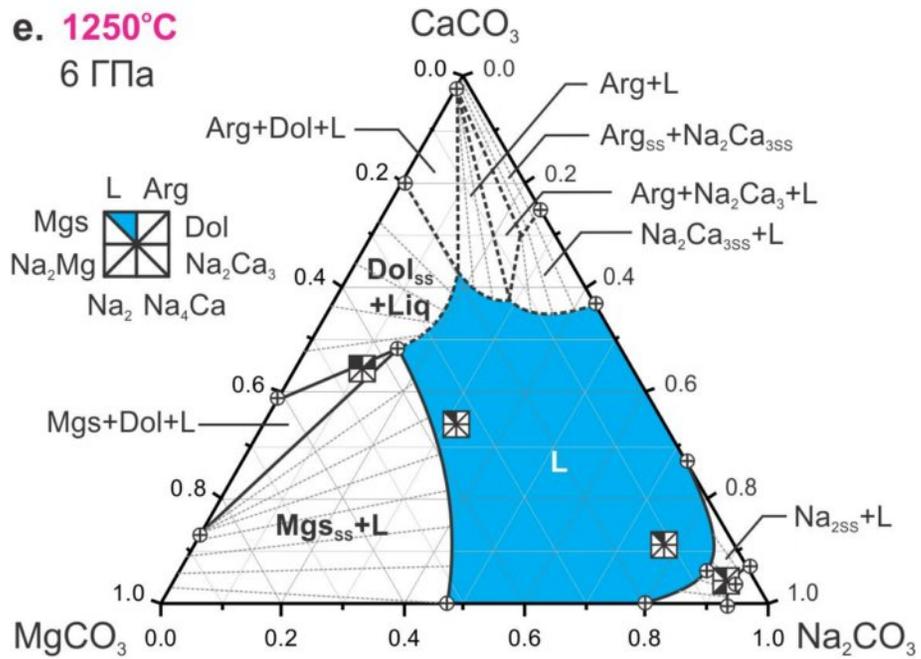


**d. 1200°C**  
6 ГПа



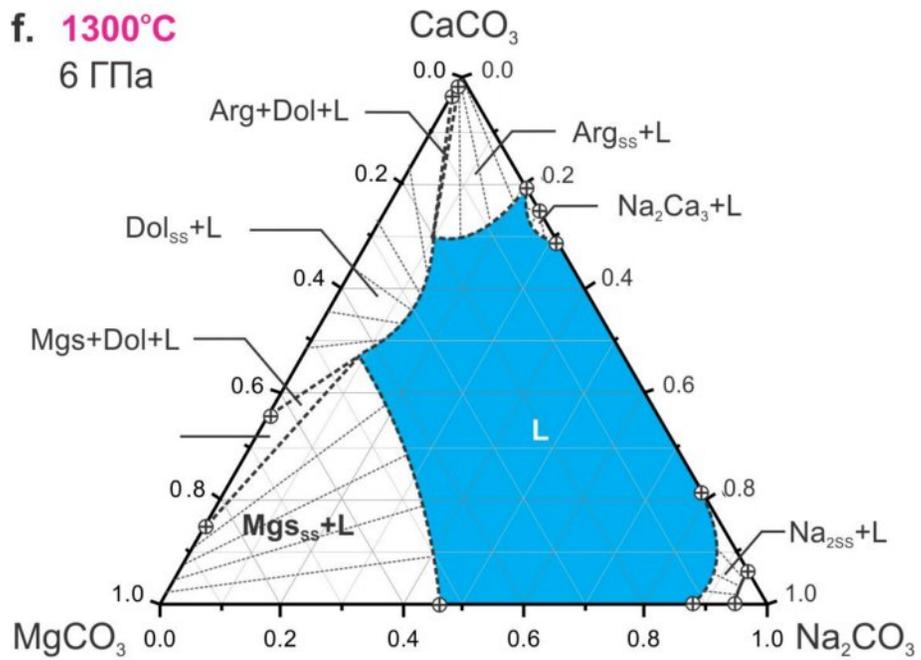
e. 1250°C

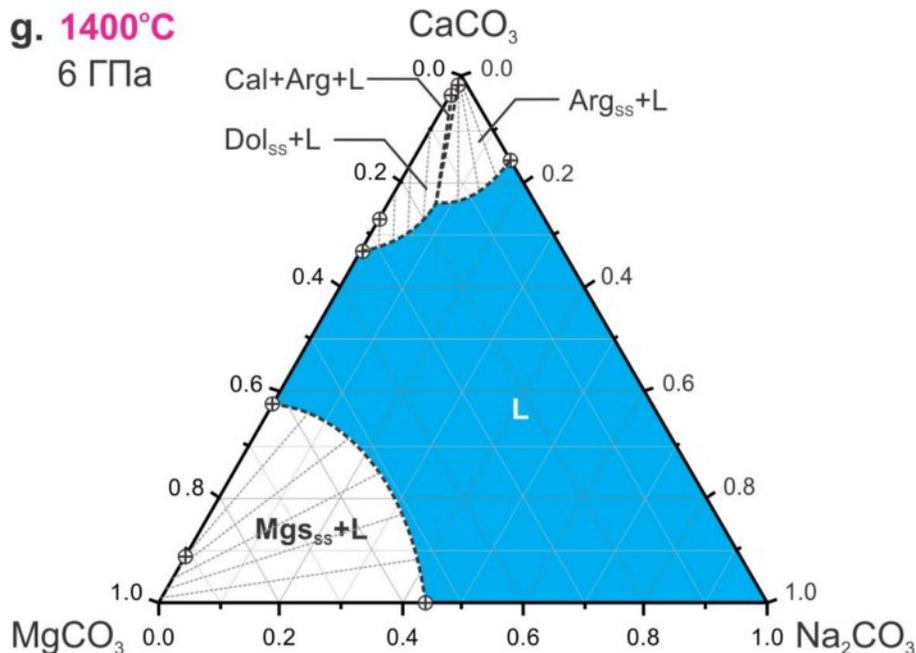
6 ГПа



f. 1300°C

6 ГПа



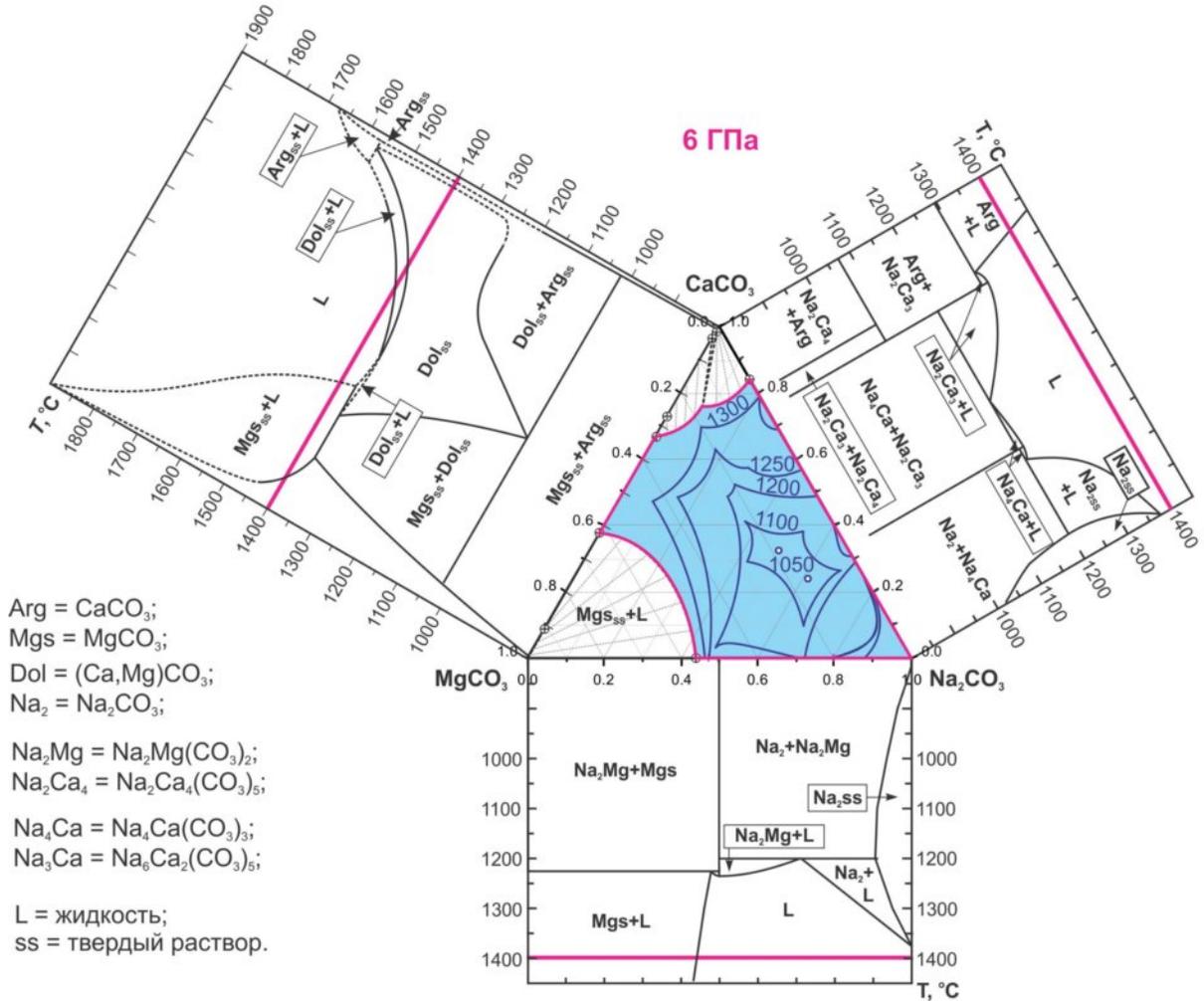


**Рис. 4.15.3.** Субсолидусные (а, b) и субликвидусные (с-g) фазовые взаимоотношения в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа. Na<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Na<sub>4</sub>(Ca,Mg) = Na<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>Mg = Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub> = Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; Dol = доломит; L = расплав.

При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 62, 52$  и  $42$  мол% наблюдается полное плавление системы (Табл. 4.15.4). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 32$  и  $22$  мол% большая часть образца представлена дендритным агрегатом (расплавом) и кристаллами магнезита в холодной зоне (Рис. 4.15.2i,j, Табл. 4.15.4). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 11$  мол% в низкотемпературной части образец состоит из агрегата кристаллов Na<sub>2</sub>(Ca<sub>0.89</sub>Mg<sub>0.11</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>. Центральная часть образца состоит из доломита. На границе с расплавом, обособленным в высокотемпературной области, присутствует магнезит и доломит (Рис. 4.15.2k, Табл. 4.15.4).

В эксперименте № Т2024 при 1250 °С длительностью 10 ч. при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 91$  мол% образец состоит из твердого раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в холодной зоне и дендритного агрегата (расплава) в горячей зоне (Табл. 4.15.5). При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 77$  и  $32$  мол% наблюдается полное плавление системы. При  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 11$

мол% образец содержит доломит и магнезит в холодной зоне и расплав в горячей зоне (Рис. 4.15.21, Табл. 4.15.5).



**Рис. 4.15.3.** Изотермические сечения поверхности ликвидуса (синие линии) в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа. Цифры на изотермических сечениях обозначают температуру в градусах Цельсия. Na<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Na<sub>4</sub>(Ca,Mg) = Na<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>Mg = Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub> = Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>; Arg = арагонит; Mgs = магнезит; Dol = доломит; L = расплав.

На основании полученных данных построены изотермические разрезы тройной диаграммы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа, которые изображены на рисунке 4.15.3. Диаграмма состояния системы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> характеризуется наличием двух точек минимума на поверхностях солидуса и ликвидуса: 48Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·52(Ca<sub>0.63</sub>Mg<sub>0.37</sub>)CO<sub>3</sub> и 62Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·38(Ca<sub>0.62</sub>Mg<sub>0.38</sub>)CO<sub>3</sub>, расположенных между 1000 и 1100 °С. При 1100 °С в качестве субликвидусных

фаз установлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезит,  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ . При 1200 °С набор субликвидусных фаз пополняется доломитом. При 1250 и 1300 °С субликвидусные фазы представлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . При 1400 °С субликвидусные фазы представлены только щелочноземельными карбонатами: магнезитом, Mg-кальцитом и арагонитом.

**Табл. 4.15.5.** Состав (в мол%) образцов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  при 6 ГПа и 1250 °С, эксперимент № Т2024 длительностью 10 ч.

$X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	Phases	$\text{Na}_2\#$	$\sigma$	$\text{Ca}\#$	$\sigma$	$\text{Mg}\#$	$\sigma$
	( <b>91 система</b> )	91.0		4.5		4.5	
$\text{Na}_2$		92.8	0.0	4.0	0.6	3.3	0.6
L		86.4		6.6		7.0	
	( <b>11 система</b> )	11.0		44.5		44.5	
Dol		0.0		50		50	
$\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ (Mgs)		0.0		10		90	
L		+		+		+	

*Примечания:*  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = содержание карбоната натрия в системе;  $\text{Na}_2\#$ ,  $\text{Ca}\#$ ,  $\text{Mg}\#$  = содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в исходной смеси ( система) и в полученных фазах;  $\sigma$  = стандартное отклонение;  $\text{Na}_2$  =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Dol = доломит; Mgs = магнезит; L = расплав.

#### 4.16. Заключение к главе 4

Определены температуры плавления простых карбонатов, которые при 6 ГПа составили 1675 °С для  $\text{CaCO}_3$ , 1580 °С для  $\text{FeCO}_3$ , 1425 °С для  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 1375 °С для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для сравнения температура плавления  $\text{MgCO}_3$  при 6 ГПа составляет 1900 °С (Katsura and Ito, 1990). В отличие от карбонатов Ca, Mg, K и Na, которые плавятся конгруэнтно, сидерит испытывает инконгруэнтное плавление с образованием  $\text{CO}_2$  флюида и сидерит-оксидного расплава (фугитивность кислорода в опытах контролировалась на уровне ССО буфера).

Построены изобарические  $T$ - $X$  диаграммы плавкости бинарных карбонатных систем при 6 ГПа. Fe-(Mg или Ca) системы имеют  $T$ - $X$  диаграммы с твердыми растворами. (K или Na)-(Ca или Mg или Fe) системы имеют диаграммы с промежуточными соединениями. За исключением  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ , все промежуточные соединения плавятся конгруэнтно.

1)  $T$ - $X$  диаграмма состояния системы  $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  относится к типу диаграмм с непрерывными рядами твердых и жидких растворов в интервале 900-1900 °С.

2) Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  описываются  $T$ - $X$  диаграммой с твердыми растворами и температурным минимумом на кривых ликвидуса и солидуса  $56/1280 X(\text{CaCO}_3)/^\circ\text{C}$ . При низких температурах область существования твердых растворов ограничена полем сидерит + анкерит около 900 °С и полем анкерит + арагонит ниже 1000 °С. Ниже 880 °С анкерит не устойчив и разлагается на сидерит + арагонит (Morlidge et al., 2006). Система имеет узкую область граничных твердых растворов арагонита, содержащих от 1.0 до 3.5 мол%  $\text{FeCO}_3$  при 900-1000 и 1600 °С, соответственно. Топология диаграммы также предполагает существование узкой области Fe-кальцит + арагонит при  $X(\text{CaCO}_3) > 95$  мол % и перитектического равновесия Fe-кальцит = расплав + арагонит при  $\sim 1550$  °С. Образование  $\text{CO}_2$  флюида и присутствие оксида железа в продуктах закалки карбонатного расплава в интервале  $X(\text{CaCO}_3) = 0$ -30 мол% и 1500-1700 °С указывает на инконгруэнтное растворение сидерита в расплаве выше 1500 °С.

3) В системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  установлены три эвтектики при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 63$  мол% и  $T = 1180$  °С, при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 44$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 23$  мол% и  $T = 1300$  °С. Две промежуточные фазы,  $\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$  и  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ , плавятся конгруэнтно при 1225 °С и 1350 °С, соответственно (Shatskiy et al., 2014b).

4) В системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  установлены две эвтектики при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 75$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 48$  мол% и  $T = 1300$  °С. В системе устойчива одна промежуточная фаза,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при 1250 °С (Shatskiy et al., 2013b).

5) В системе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  установлены две эвтектики при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 74$  мол% и  $T = 1200$  °С и при  $X(\text{K}_2\text{CO}_3) = 48$  мол% и  $T = 1250$  °С. В системе

устойчива одна промежуточная фаза,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при  $1210\text{ }^\circ\text{C}$  (Shatskiy et al., 2014c).

6) В системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  установлены три эвтектики при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 70$  мол% и  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ , при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52$  мол% и  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  и при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 21$  мол% и  $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ . В системе устойчивы две промежуточные фазы,  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ , плавящиеся конгруэнтно при  $1210$  и  $1310\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно. На диаграмме присутствует область граничных твердых растворов  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащих до 6-8 мол%  $\text{CaCO}_3$  (Shatskiy et al., 2013c).

7) В системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$  установлены две эвтектики при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 71$  мол% и  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  и при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 48$  мол% и  $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$ . В системе устойчива одна промежуточная фаза,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , плавящаяся конгруэнтно при  $1225\text{ }^\circ\text{C}$ . На диаграмме присутствует область граничных твердых растворов  $\text{MgCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащих до 10 мол%  $\text{CaCO}_3$  (Shatskiy et al., 2013a).

8) В системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeCO}_3$  установлены одна эвтектика при  $X(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 66$  мол% и  $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  и одна промежуточная фаза,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ , плавящаяся инконгруэнтно при  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием расплава, содержащего 55 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сидерита (Shatskiy et al., 2014d).

Построены изобарические  $T$ - $X$  диаграммы плавкости тройных карбонатных систем:

9) Построены изотермические сечения  $T$ - $X$  диаграммы  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $900$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Последовательное увеличение содержания гидромагнезита в системе при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается последовательной сменой фазового состава с ассоциации  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  при  $7 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 19$  мол% до ассоциации  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 + \text{жидкость}$  при  $33 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 42$  мол% и ассоциации магнезит + жидкость/флюид при  $52 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 87$  мол%. Отсутствие жидкой фазы при  $X(\text{MgCO}_3) \leq 19$  мол % свидетельствует о существовании твердых растворов  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Увеличение температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается полным плавлением в диапазоне  $19 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 52$  мол% и исчезновением

$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  во всем исследованном диапазоне составов. Соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$  в расплаве/флюиде, сосуществующем с магнезитом составляет 1.1. С увеличением содержания гидромагнезита в системе состав жидкой фазы смещается в сторону гидрокарбонатного расплава/флюида.

10) Построены изотермические сечения  $T$ - $X$  диаграммы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  при 900 и 1000 °С. Последовательное увеличение содержания гидромагнезита в системе при 900 °С сопровождается последовательной сменой фазового состава с ассоциации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + расплав при  $7 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 19$  мол% до  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  + жидкость при  $33 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 42$  мол% и магнезит + расплав/флюид при  $52 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 87$  мол%, где  $X(\text{MgCO}_3) = \text{MgCO}_3 / (\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ . Увеличение температуры до 1000 и 1100 °С ведет к исчезновению  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и расширяет область полного плавления до  $19 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 42$  мол% и  $19 \leq X(\text{MgCO}_3) \leq 63$  мол%, соответственно.

11) Тройная система  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  с двумя моновариантными эвтектическими равновесиями  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3 + \text{K}_2(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2 = \text{расплав}$  и  $\text{K}_2(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{расплав}$  образованна двумя двойными системами  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  эвтектического типа с промежуточным соединением, плавящимся конгруэнтно, и системой  $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  с непрерывными рядами жидких и твердых растворов. Сечение  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  является псевдобинарной системой с непрерывными рядами твердых и жидких растворов. Плавление в тройной системе контролируется двумя котектиками. С увеличением содержания железа от  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) = 0$  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.

12) Тройная система  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  образована системой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  с промежуточным соединением  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , плавящимся конгруэнтно, системой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  с промежуточным соединением  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ , плавящимся инконгруэнтно, и системой  $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  с непрерывными рядами

жидких и твердых растворов. 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 магниальной 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

13) Пространственная диаграмма состояния системы  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  характеризуется наличием двух точек минимума на поверхности ликвидуса. Обе точки расположены около 1000 °С и имеют следующие составы:  $36\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 64(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3$  и  $62\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 38(\text{Ca}_{0.72}\text{Mg}_{0.28})\text{CO}_3$ . При этой температуре в качестве субликвидусных фаз установлены  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезит, доломит,  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{K}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5$ . Данный набор субликвидусных фаз сохраняется до 1200 °С. При 1300 °С субликвидусные фазы представлены  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . При 1400 °С субликвидусные фазы представлены только простыми карбонатами:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, магниальным кальцитом и арагонитом.

14) В системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  имеются два температурных минимума на поверхности ликвидуса. Обе точки расположены между 1000 и 1100 °С и имеют следующие составы:  $48\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 52(\text{Ca}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{CO}_3$  и  $62\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 38(\text{Ca}_{0.62}\text{Mg}_{0.38})\text{CO}_3$ . При 1000 °С в качестве субликвидусных фаз установлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезит,  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_4$  и  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ . При 1200 °С набор субликвидусных фаз пополняется доломитом. При 1250 и 1300 °С субликвидусные фазы представлены  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , магнезитом, доломитом, арагонитом и  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ . При 1400 °С субликвидусные фазы представлены только щелочноземельными карбонатами: магнезитом, магниальным кальцитом и арагонитом.

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

Автором проведены эксперименты по установлению скоростей массопереноса силикатных компонентов через карбонатитовый расплав КМС ( $K_2Mg(CO_3)_2 + 25.7 \text{ мас\% } Mg_2SiO_4$ ) и водно-карбонатитовый расплав КМСН ( $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 31.7 \text{ мас\% } MgSiO_3$ ) при  $P$ - $T$  параметрах переходной зоны и верхних горизонтов нижней мантии. Дополнительно поставлены аналогичные опыты в водно-силикатном расплаве НМ ( $H_2O + 75.7 \text{ мас\% } MgSiO_3$ ) при 24 ГПа и 1350 и 1500 °С. В работе использовали ячейки высокого давления, позволяющей достигать давления до 24 ГПа и температуры до 1700 °С, в образце диаметром 2.5 мм и высотой 2.5 мм (Shatskiy et al., 2007, 2011). Исходные образцы состояли из таблетки силиката, размещенного в более горячей зоне и растворителя (карбоната или воды) в холодной зоне. На начальном этапе эксперимента (после сжатия и нагрева) происходило переуравновешивание силикатного источника и растворителя. Силикатный источник частично растворялся до насыщения растворителя (карбонатного расплава или водного флюида) силикатом ( $Mg_2SiO_4$  или  $MgSiO_3$ ). Далее происходила рекристаллизация силиката через раствор из горячей в холодную зону. Осевой температурный градиент в опытах составлял 20°С/мм. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии  $Mg_2SiO_4$  в расплаве КМС при 16.5 ГПа и 1700 °С,  $MgSiO_3$  в расплавах КМСН и НМ при 24 ГПа и 1500 °С. В данных условиях коэффициенты диффузии составили  $D_{КМС}^{Mg_2SiO_4} = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{КМСН}^{MgSiO_3} = 4 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $D_{НМ}^{MgSiO_3} = 5 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ .

### ***5.1. Проблемы определения коэффициентов диффузии силикатных компонентов в глубинных расплавах***

Измерение коэффициентов диффузии в высокобарических карбонатных и водно-силикатных расплавах является сложной экспериментальной задачей в виду следующих технических проблем. (1) Общепринятый метод измерения коэффициентов диффузии компонентов путем получения диффузионных профилей на закаленных образцах, применяемый для силикатных расплавов (Tinker and Leshner, 2001; Tinker et al., 2003), не применим для карбонатитового расплава и водно-силикатного расплава или флюида, поскольку они не образуют стекла при закалке. (2) Метод определения коэффициентов диффузии путем измерения электропроводности, используемый для изучения диффузии простых ионов (Gaillard et al., 2008), не применим для сложных систем (с несколькими растворенными компонентами), которыми являются растворы силикатов в карбонатитовом и водно-силикатном расплаве. (3) С другой стороны, коэффициенты диффузии силикатных компонентов можно определить из потока силиката в экспериментах по рекристаллизации силиката через слой расплава в поле температурного градиента, как это делали ранее для оценки диффузии углерода в металлическом расплаве (Wentorf, 1971) (Рис. 5.2.1). Однако, подобные эксперименты требуют сравнительно большой объем образца для достижения необходимой точности измерений. Более того, высокая подвижность и реакционная способность щелочных карбонатитовых расплавов и водно-силикатных флюидов требует использования герметичных металлических капсул, изолированных от нагревателя слоем керамики, что вводит дополнительное ограничение на размер образца. Поэтому, до недавнего времени ни одна лаборатория в мире не обладала техникой экспериментов, позволяющих проводить такие измерения при параметрах переходной зоны (14-22 ГПа) и нижней мантии (>22 ГПа).

Предшествующие исследования скоростей диффузии компонентов в флюидной фазе под давлением ограничены работой Уотсон и Варк (Watson

and Wark, 1997). Этими авторами проведены опыты по рекристаллизации кварца через слой равновесного водного флюида в поле температурного градиента с использованием аппарата поршень-цилиндр при 1 ГПа и 530-870 °С. Полученные данные позволили определить коэффициенты диффузии SiO<sub>2</sub> в насыщенном кремнеземом водном флюиде в заданном интервале температур и рассчитать энергию активации процесса диффузии. Высокобарические эксперименты в карбонатном расплаве ранее не проводились. В данной главе, приведены результаты опытов по измерению коэффициентов диффузии силикатных компонентов в сухом и водосодержащем карбонатном расплаве, а также в водно-силикатном расплаве или флюиде при параметрах переходной зоны и нижней мантии.

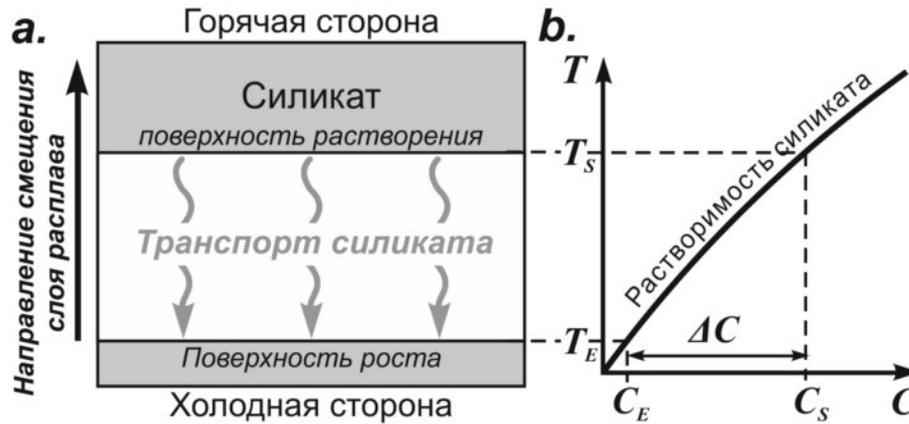
## ***5.2. Принцип определения коэффициентов диффузии растворенных веществ в расплавах и флюидах при высоких давлениях***

При высоком давлении растворимость силикатов в карбонатном расплаве и воде возрастает с увеличением температуры (Dalton and Presnall, 1998; Stalder et al., 2001). Поэтому в поле температурного градиента силикат, помещенный в горячей зоне, имеет большую растворимость в растворителе,  $C(T_S) = C_S$ , чем силикат, помещенный в холодной зоне,  $C(T_E) = C_E$  (Рис. 5.2.1). Эта разница растворимостей,  $\Delta C = C_S - C_E$ , является движущей силой рекристаллизации силиката из горячей в холодную часть капсулы. С началом кристаллизации, концентрация растворенного силиката в холодной зоне снижается с  $C_S$  до  $C_i$ . При достижении стационарных условий, когда скорость массопереноса не меняется во времени,  $C_i \approx C_E$ . Непрерывный рост кристаллов в холодной зоне обеспечивается за счет массопереноса силиката через расплав (растворитель) от источника, расположенного в горячей зоне, к кристаллам, растущим в холодной зоне. В отсутствии конвекции массоперенос осуществляется путем диффузии растворенного силиката через расплав. Делая допущение о линейности

профиля концентраций силиката в поле температур, диффузионный поток описывается уравнением Фике:

$$f_D = -D \frac{C'_i - C'_s}{l}, \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] = \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \times \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \times \left[ \frac{1}{\text{m}} \right], \quad (5.2.1)$$

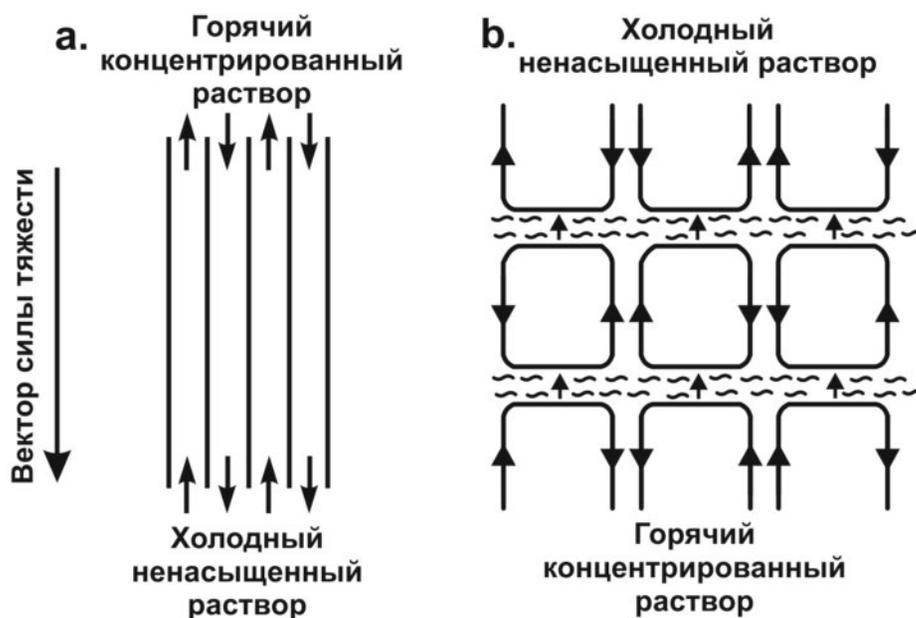
где  $D$  – коэффициент диффузии,  $l$  – ширина слоя раствора. Здесь и далее  $C$  и  $C'$  обозначают весовую и молярную концентрации.



**Рис. 5.2.1.** Принципиальная схема движения слоя равновесного раствора силиката в расплаве или флюиде через кристаллический силикат в поле температурного градиента (а). Движение осуществляется за счет встречного диффузионного потока силиката через раствор. Движущей силой процесса является разность растворимостей силиката  $\Delta C = C_s(T_s) - C_E(T_E)$  при высокой ( $T_S$ ) и низкой ( $T_E$ ) температурах (б).

Вместе с тем, следует помнить, что процесс диффузионного массопереноса через слой раствора в поле температурного градиента может осложняться конвекцией, в случае превышения критического значения числа Рэлея. В данном режиме в зависимости от положения гравитационного поля относительно температурного градиента реализуются два отличных друг от друга по форме и скорости режима массопереноса. Если источник расположен сверху и температура убывает сверху вниз реализуется режим осциллирующей неустойчивости (oscillating instability) (Рис. 5.2.2b). Если источник расположен внизу и температура возрастает сверху вниз реализуется режим "пальцевой"

нестабильности (finger instability) (Рис. 5.2.2а) (Kundu and Cohen, 2002). При этом второй режим обеспечивает заметно большую скорость массопереноса, чем первый. Для того чтобы определить какой режим лимитирует процесс массопереноса в наших экспериментах, проведен тестовый эксперимент при 1500°C, 24 ГПа и длительности 180 мин. Трубчатый нагреватель и две цилиндрические капсулы были расположен вертикально. В эксперимент было загружено две идентичные ампулы, таким образом, что силикатные источники ( $Mg_2SiO_4$ ) располагались в центральной горячей зоне, а растворитель ( $2KHCO_3+Mg(OH)_2$ ) в более холодных зонах сверху и снизу. Опыт показал одинаковые скорости массопереноса в обеих капсулах. Следовательно, массоперенос при параметрах экспериментов осуществляется путем диффузии.



**Рис. 5.2.2.** Два режима массопереноса в растворе, осложненные конвекцией. (а) “Пальцевая” неустойчивость реализуется в случае, когда температура возрастает снизу вверх и источник расположен вверху и (б) осцилляционная неустойчивость реализуется, когда температура возрастает снизу вверх и источник расположен внизу. Схема предложена Кунду и Кохен (Kundu and Cohen, 2002).

Поток растворенного вещества через слой раствора контролируется тремя взаимозависимыми процессами: растворением кристаллов в горячей зоне,

диффузионным транспортом растворенного вещества и кристаллизацией в холодной зоне. Очевидно, что самый медленный процесс определяет скорость массопереноса. Обычно растворение контролируется объемной диффузией. То есть скорость растворения гораздо быстрее скорости диффузии (Garside et al., 1975; Chernov, 1993). Поэтому растворение можно исключить из рассмотрения. В то же время, скорость роста может быть как быстрее, так и медленнее диффузии. Рост кристаллов включает ряд процессов, которые мы не можем охарактеризовать численно: (1) диффузия сольватированных молекул (или кластеров) в пограничном концентрационном слое окружающем растущий кристалл; (2) диффузия адсорбированных молекул (или кластеров) вдоль поверхности кристалла к активным центрам роста; (3) встраивание молекул (кластеров) в кристаллическую решетку. Для простоты рассмотрим их как единый процесс: “рост кристаллов”: Часть процесса массопереноса (потока вещества), контролируемая скоростью роста, описывается эмпирической степенной функцией:

$$f_G = k(C_i - C_E)^q, \left[ \frac{g}{m^2 s} \right] = \left[ \frac{g}{m^2 s} \right] \times \left[ \frac{g}{g} \right]^q, \quad (5.2.2)$$

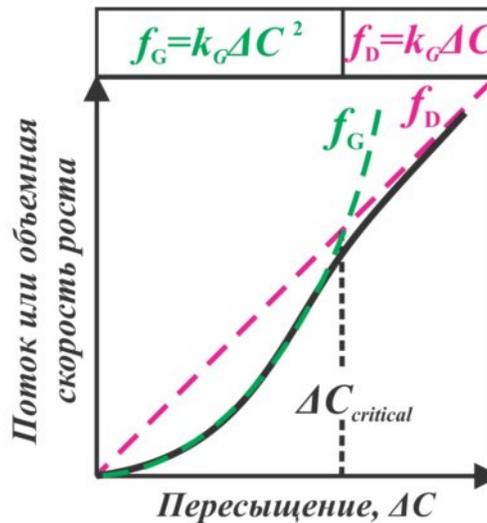
где  $k$  – константа скорости роста,  $C_i$  и  $C_E$  – действительная и равновесная концентрация раствора в холодной части капсулы и  $q$  – порядок кинетики роста кристаллов, который, как правило, варьирует от 1 до 2 (Рис. 5.2.3) (Karpinski, 1980; Sahin et al., 2000b).

Экспериментально поток растворенного вещества можно определить при достижении стационарных условий из приращения его массы,  $dm$ , перемещенной за время,  $dt$ , через сечение капсулы,  $A$ :

$$f = \frac{dm}{A \cdot dt} \quad (5.2.3)$$

В стационарных условиях поток молекул вещества, растворенного в растворе, равен компоненте роста кристаллов,  $f_D = f_G = f$  (Wilcox, 1993). Чтобы экстраполировать экспериментальные данные, полученные при высоких

пересыщениях, в мантийные условия сделаем допущение, что во всем интервале процесс лимитируется диффузией  $q = 1$ , а не поверхностной кинетикой  $q > 1$ . Справедливость данного допущения обсуждается ниже.



**Рис. 5.2.3.** Общая форма зависимости объемной скорости роста или потока растворенного вещества от пересыщения раствора:  $f = k_G (C_S - C_E)^q$ , где  $k_G$  общая константа скорости роста (Karpinski, 1980; Sgualdino et al., 1996; Sangwal, 1998; Sahin et al., 2000a).  $\Delta C_{critical}$  критическое пересыщение. Ниже  $\Delta C_{critical}$  массоперенос контролируется поверхностной кинетикой (т.е., скоростью роста кристаллов). Выше  $\Delta C_{critical}$  массоперенос контролируется диффузией в объеме раствора.

### 5.3. Методика анализа экспериментальных образцов

После эксперимента стенки Pt капсул разрезали бритвой, таким образом, чтобы раскрыть образец не повреждая его. Распределение фаз в капсуле, морфология кристаллов, текстура продуктов закалки расплава исследованы с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Массы силиката и растворителя в исходных и массы источника и кристаллов силиката в постэкспериментальных образцах измеряли с помощью весов с точностью  $\pm 0.01$  мг и/или исходя из их линейных размеров и известной плотности. Полученные фазы были идентифицированы рентгенографически с помощью микрофокусного рентгеновского дифрактометра. Состав фаз изучен с применением микрозондового анализа.

Растворимость силиката рассчитывали из исходного веса растворителя, источника силиката и общей массы кристаллов силиката, образовавшихся в холодной зоне:

$$C_e = m_{silicate}^{dissolved} / (m_{silicate}^{dissolved} + m_{solvent}^{initial}), \quad (5.3.1)$$

$$\text{где } m_{silicate}^{dissolved} = m_{source}^{initial} - (m_{source}^{recov.} + m_{crystals}^{grown}).$$

В данной работе мы пренебрегли небольшим отклонением состава растворенного в НМ и КМСН вещества от стехиометрии  $MgSiO_3$  ( $Mg/Si \sim 1.15$  (Shatskiy et al., 2007)). Наклоны кривых растворимостей силиката определены с использованием данных автора и данных по плавлению  $H_2O$  (600 °С при 24 ГПа (Dubrovinskaja and Dubrovinsky, 2003; Katayama et al., 2010),  $MgSiO_3$  (2280 °С при 24 ГПа (Liebske, 2005), и  $Mg_2SiO_4$  (2200°С при 16.5 ГПа (Liebske, 2005)).

Для расчета молярной концентрации,  $C'$ , необходимо знать плотность раствора,  $\rho_{solution}$ , при параметрах экспериментов:

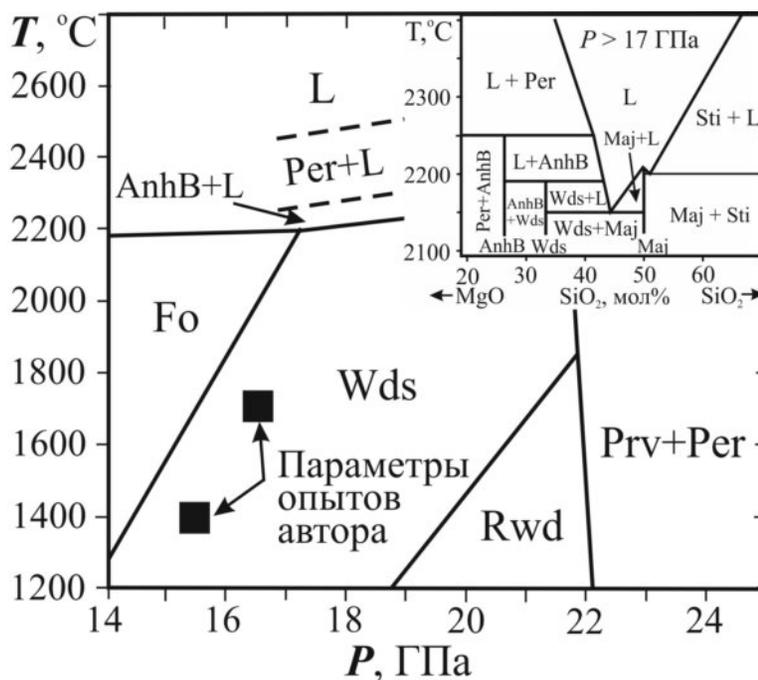
$$C' = \frac{C_{solute} / M_{solute}}{100 / \rho_{solution}}, \left[ \frac{mol}{m^3} \right] = \left[ \frac{g / (g / mol)}{g / (g / m^3)} \right]. \quad (5.3.5)$$

Плотность водно-силикатного расплава рассчитали исходя из известной растворимости силиката и данных по плотности  $MgSiO_3-H_2O$  и  $MgSiO_3$  расплавов (Mookherjee et al., 2008), делая допущение о линейной зависимости плотности от температуры и концентрации воды. Плотности водосодержащего и сухого карбонатитового расплавов были рассчитаны из плотности расплавов  $MgSiO_3 \pm H_2O$  (Mookherjee et al., 2008) и парциального молярного объема  $CO_2$  (Ghosh et al., 2007; Sakamaki et al., 2011). Последний был скорректирован в соответствии с парциальным молярным объемом  $CO_2$  при 1500 и 1700 °С используя данные по термическому расширению при атмосферном давлении (Liu and Lange, 2003). Оценки плотности приведены в (Табл. 5.4.1). Учитывая вклад различных факторов: точность измерения веса ( $\pm 0.01$  мг), диаметра капсулы после эксперимента ( $\pm 15$  %), наклона линий растворимости ( $\pm 40$  %),

температурного градиента ( $\pm 50\%$ ), ошибка определения коэффициентов диффузии оценивается на уровне 100%.

#### 5.4. Выбор модельных систем

Для выбора оптимальной модельной системы для диффузионных опытов проведена серия тестовых экспериментов в поле термодинамической стабильности вадслеита (Рис. 5.4.1). Сначала была сделана попытка использовать  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве растворителей  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  при 16.5 ГПа и 1700 °С. В результате установлено, что  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  реагирует с расплавом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с образованием двух несмешивающихся жидкостей, карбонатной и силикатной, и безводной фазы В ( $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ ) (Shatskiy et al., 2009) (Рис. 5.4.2с). О несмесимости расплавов в натровой карбонат-силикатной системе ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{SiO}_2$ ) при 7 ГПа и 1850 °С сообщалось ранее (Шацкий, 2003). Во втором случае установлено, что  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  растворяется в  $\text{K}_2\text{CO}_3$  инконгруэнтно с образованием К-фазы X и  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  расплава (Shatskiy et al., 2009; Matsuzaki et al., 2010) (Рис. 5.4.2а,б):



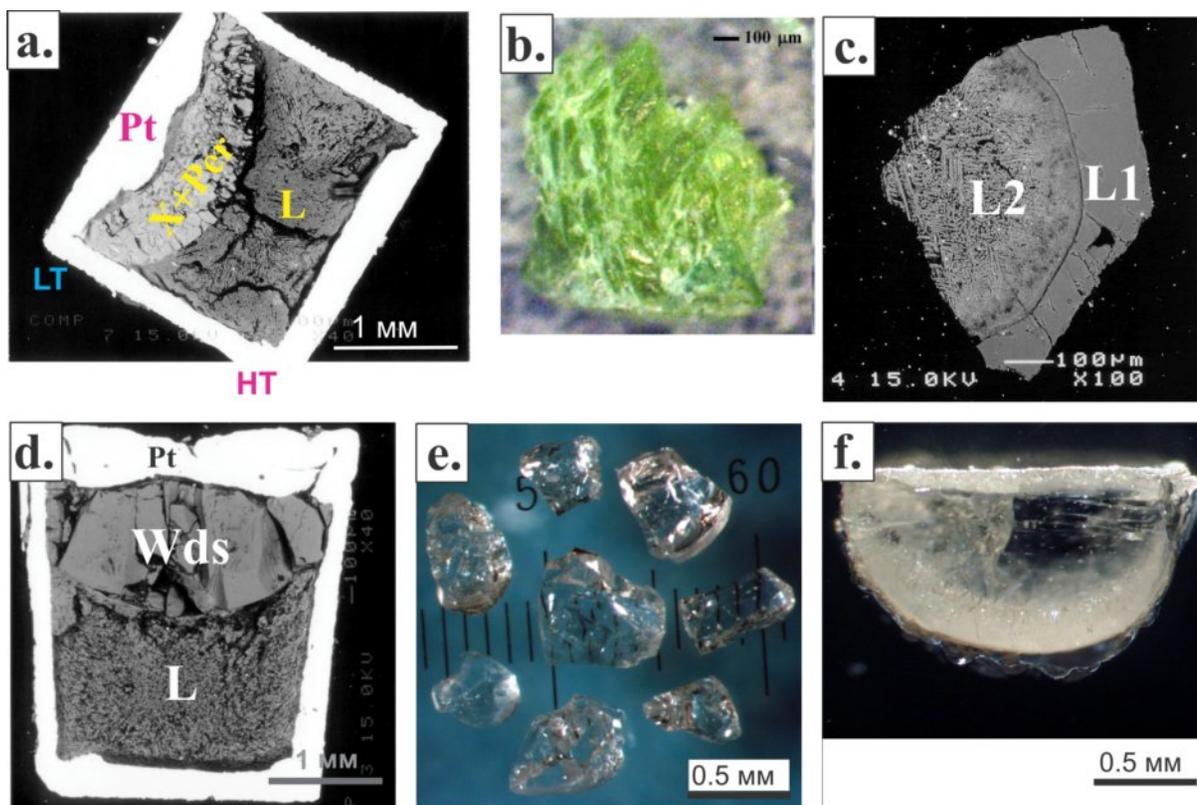
**Рис. 5.4.1.** Фазовые взаимоотношения в системе  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  по экспериментальным данным (Katsura and Ito, 1989; Katsura et al., 2003; Katsura et al., 2004; Liebske, 2005). AnhB =

безводная фаза В; Per = периклаз; Sti = стишовит; Maj = мэйджорит; Prv =  $MgSiO_3$  перовскит; Wds =  $Mg_2SiO_4$  вадслеите; Fo =  $Mg_2SiO_4$  форстерит; L = жидкость.

$2Mg_2SiO_4$  (вадслеит) +  $2K_2CO_3$  (расплав) =  $K_2Mg_2Si_2O_7$  (К-фаза X) +  $K_2Mg(CO_3)_2$  (расплав) + MgO (периклаз).

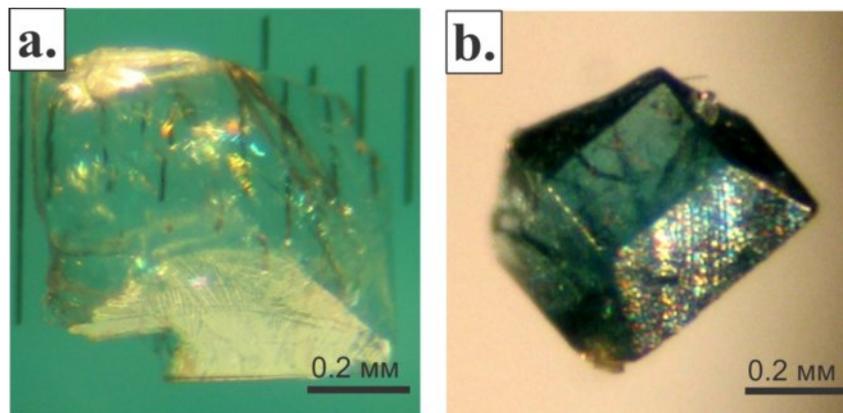
Отметим, что в области стабильности оливина (при 6.3 ГПа и 1650 °С) данной реакции не происходит (Шацкий и др., 2002).

Чтобы избежать химические реакции растворителя и силиката, в качестве растворителя был выбран сухой и водосодержащий расплав  $K_2Mg(CO_3)_2$ . Тестовые эксперименты показали, что данный карбонат не реагирует с  $Mg_2SiO_4$  (Рис. 5.4.2d-f, 5.4.3) и может быть использован для решения поставленной задачи.



**Рис. 5.4.2.** Продукты тестовых экспериментов по перекристаллизации  $Mg_2SiO_4$  в расплавах  $K_2CO_3$ , (a,b),  $Na_2CO_3$  (c),  $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O$  (d-f). X = К-фаза X ( $K_2Mg_2Si_2O_7$ ); Per = периклаз; L = ; продукты заковки расплава; Wds =  $Mg_2SiO_4$  вадслеит. (b) Монокристалл К-фазы X. (c)

Два расплава. (e,f) Кристаллы вадслеита. (a,d) Платиновые капсулы с закаленными образцами.



**Рис. 5.4.3.** Кристаллы вадслеита,  $Mg_2SiO_4$  (a) и  $(Mg_{0.96}Fe_{0.04})_2SiO_4$  (b), выращенные из безводного К-Mg карбонатитового расплава.

### ***5.5. Результаты экспериментов по измерению скорости массопереноса силикатных компонентов в карбонатном расплаве***

В опытах № 1-5 использовали  $Mg_2SiO_4$  форстерит и  $K_2Mg(CO_3)_2$  (КМС) в качестве источника силиката и растворителя, соответственно (Табл. 5.5.1). Эксперименты были проведены при 1700 °С и 16.5 ГПа. Постэкспериментальные образцы содержали несколько кристаллов вадслеита (от 1 до 5) в холодной зоне и остаток силикатного источника состоящий из кристаллов вадслеита в горячей зоне.

Форма полученных кристаллов определяется преимущественным развитием граней орторомбической пирамиды с подчиненным развитием граней пинакоида. Закалочный расплав представлен дендритным агрегатом кристаллов  $K_2Mg(CO_3)_2$  и вадслеита. В опытах №1 (115 мин) и №2 (155 мин) около 0.6 и 2.7 мас% источника силиката перекристаллизовалось в холодную часть капсул. Потери источника силиката составили 18.7 и 27.6 мас%, соответственно (Табл. 5.5.1). Количество растворенного силиката немного варьирует по причине различия исходных соотношений растворитель/силикат (Табл. 5.5.1).

В экспериментах № 1 и 2 кристаллы, образовавшиеся в холодной зоне, занимают менее 15 % площади сечения капсул. В обоих экспериментах вадслеит образует скелетные кристаллы. Облик кристаллов меняется от почти полых скелетов с преимущественным развитием реберных и вершинных форм (опыт № 1) к объемным кристаллам со скелетными провалами на гранях (опыт № 2). В экспериментах № 3 (240 мин), № 4 (450 мин) и № 5 (480 мин) около 10.7, 45.2 и 48.3 мас% силикатного источника перекристаллизовалось в холодную зону. При этом общая потеря веса источника силиката составила 33.7, 66.9 и 74.3 мас%, соответственно (Табл. 5.5.1). В этих экспериментах вадслеит образует плоскогранные кристаллы, с полигональными включениями расплава в основании. Это свидетельствует о том, что в начале эксперимента реализуется скелетный рост, а по мере увеличения площади растущей поверхности скелетный рост сменился плоскогранным ростом.

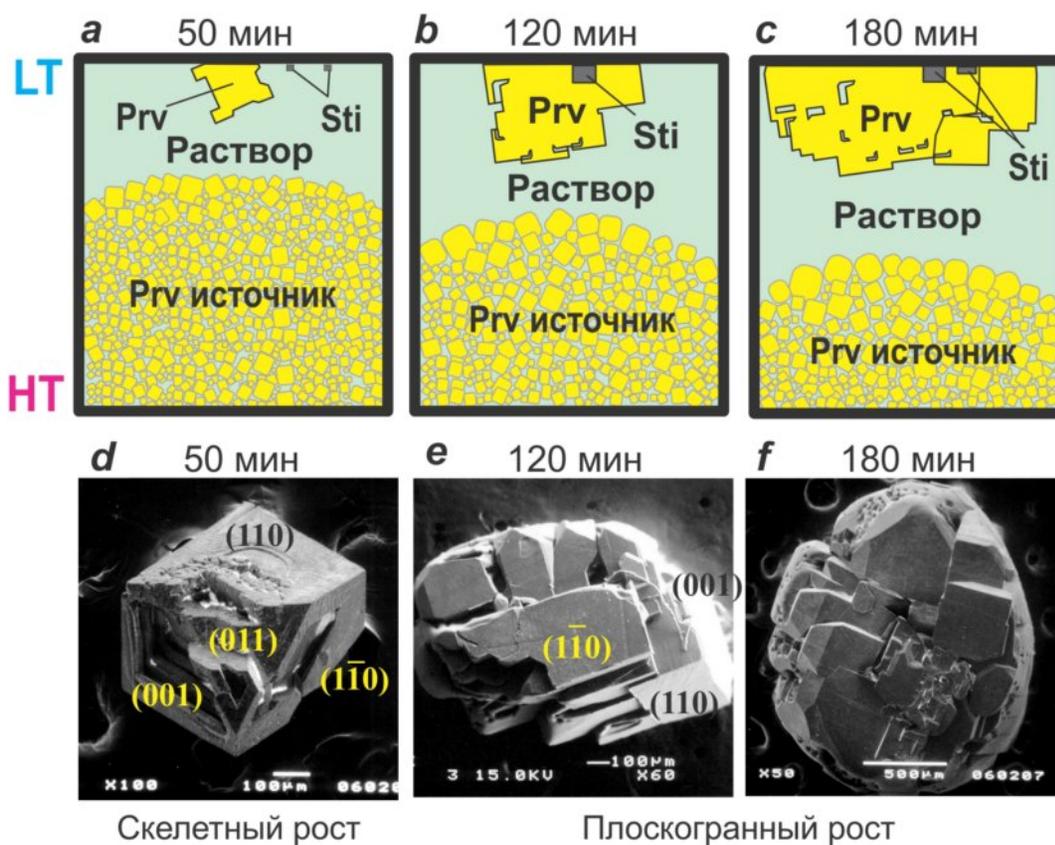
**Табл. 5.5.1.** Результаты экспериментов по измерению массопереноса силиката через слой равновесного раствора в градиентном поле температур ( $TG = 20$  °C/мм)

№	Рас-ль	Параметры/условия эксперимента					Продукты					Расчетные данные			
		Ист-к	$P$ , ГПа	$T$ , °C	$\tau$ , мин	Ист-к	Рас-ль	$C$ , мас%	$d$ , мм	$M(\text{Sil.})$ , мг	$R_G(\text{Max})$ , мкм/ч	$l$ , мм	$C_E$ , мас%	$f$ , г/с/см <sup>2</sup>	
1	КМС	Fo	16.5	1700	115	13.93	8.67	61.6	1.9	11.32	0.086	260	0.94	22.5	$4.44 \times 10^{-7}$
2	--	--	--	--	155	14.95	12.24	55.0	1.9	10.83	0.40	225	1.21	23.3	$4.55 \times 10^{-6}$
3	--	--	--	--	240	16.34	11.56	58.6	1.9	10.84	1.76	140	1.32	24.5	$9.41 \times 10^{-6}$
4	--	--	--	--	450	14.86	8.19	64.5	1.9	4.92	6.71	100	0.92	28.3	$1.39 \times 10^{-5}$
5	--	--	--	--	480	15.32	8.67	63.8	1.9	3.94	7.40	100	0.95	31.5	$1.36 \times 10^{-5}$
6	КМСН	En	24	1500	50	15.30	6.52	70.1	1.9	12.22	0.22	480	0.93	30.5	$2.54 \times 10^{-6}$
7	--	--	--	--	120	18.77	6.73	73.6	1.9	12.80	2.46	280	0.79	34.2	$1.89 \times 10^{-5}$
8	--	--	--	--	180	16.79	7.58	68.9	2.0	8.38	4.99	210	1.06	31.1	$2.24 \times 10^{-5}$
9	--	--	--	--	260	17.29	8.00	68.4	1.9	5.24	8.15	200	0.95	32.8	$2.32 \times 10^{-5}$
10	H <sub>2</sub> O	En	24	1500	20	19.38	2.80	87.4	1.8	2.14	9.61	3000	1.30	73.2	$\geq 3.08 \times 10^{-4}$
11	--	--	--	--	60	17.76	1.88	90.4	1.8	0	11.00	$\geq 900$	1.27	78.3	$> 1.18 \times 10^{-4}$
12	--	--	--	1350	16	13.24	2.87	82.2	1.8	5.55	5.34	2600	1.00	45.0	$\geq 2.14 \times 10^{-4}$
13	--	--	--	1350	45	14.53	2.71	83.9	1.75	0	11.85	$\geq 1000$	0.80	49.8	$> 1.56 \times 10^{-4}$

$\tau$  – длительность опыта;  $C$  – концентрация силиката в системе;  $d$  – диаметр образца;  $M(\text{Sil.})$  – вес силикатного источника сохранившийся в горячей зоне НТ и вес силиката рекристаллизованного в холодную зону LT;  $R_G(\text{Max})$  – максимальная скорость роста силиката;  $l$  – толщина слоя растворителя;  $C_E$  – растворимость силиката в растворителе;  $f$  – величина потока растворенного вещества; КМС –  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  (смесь  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3$ ); КМСН –  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (смесь  $2\text{KHCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ).  $R_G(\text{Max})$  рассчитана из максимального размера кристаллов, измеренного в осевом направлении от крышки платиновой капсулы до границы раздела кристалл-растворитель.

Во всех экспериментах кристаллы вадслеита образовавшиеся в источнике не имеют признаков скелетного роста. В экспериментах длительностью 240 мин и более холодная (верхняя) крышка капсулы полностью занята растущими кристаллами. В экспериментах длительностью до 480 мин силикатный источник также занимает всю поверхность горячей (нижней) крышки капсулы. Таким образом, в интервале длительностей 240-480 мин площади поверхностей растворения, поверхностей роста и сечения капсулы примерно равны.

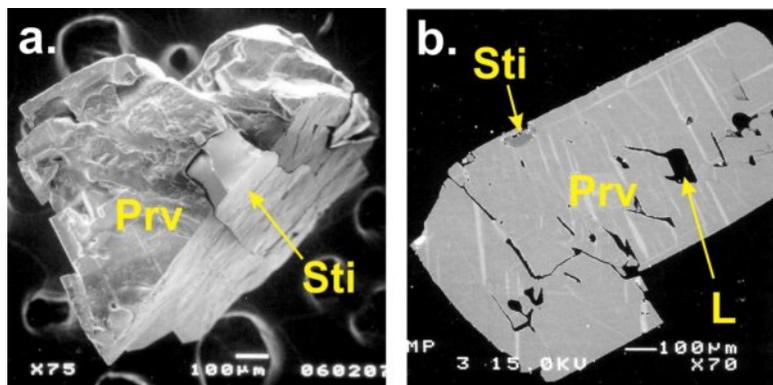
В экспериментах № 6-9  $MgSiO_3$  энстатит и  $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O$  (КМСН) были использованы в качестве источника силиката и растворителя, соответственно (Табл. 5.5.1). Эксперименты были проведены при 1500 °С и 24 ГПа. Наблюдаемые схемы кристаллизации приведены на рисунке 5.5.1а-с.



**Рис. 5.5.1.** Схема рекристаллизации  $MgSiO_3$  перовскита через слой раствора КМСН ( $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 31.7 \text{ мас\% } MgSiO_3$ ) 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). НТ и ЛТ = высоко и низкотемпературная область ( $\Delta T \sim 50$  °C). Prv =  $\text{MgSiO}_3$  перовскит; Sti = стишовит.

Помимо  $\text{MgSiO}_3$  перовскита в продуктах экспериментов в холодной части капсул образовалось небольшое количество кристаллов стишовита\* (Рис. 5.5.1b-с, Рис. 5.5.2). Полученные кристаллы имеют псевдокубический облик. Габитус кристаллов определяется преимущественным развитием граней пинакоида  $\{001\}$  и призмы  $\{110\}$  с подчиненным развитием граней бипирамиды  $\{011\}$  (Рис. 5.5.1d-f). Продукты закалки расплава представлены дендритным агрегатом кристаллов  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  рингвудита, брусита, стишовита и  $\text{MgSiO}_3$ -ильменита, а также водой. В опыте № 6 (50 мин), около 1.4 мас% силикатного источника перекристаллизовалась в холодную зону.

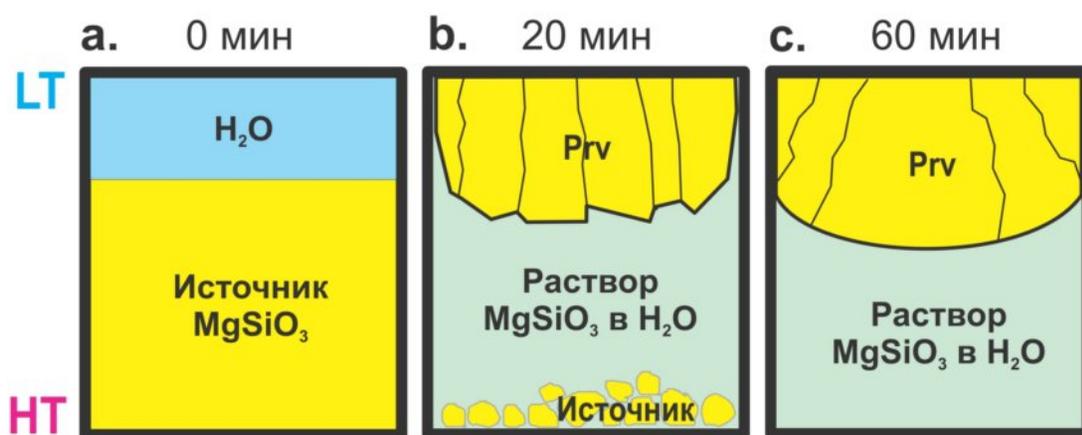


**Рис. 5.5.2.** Изображения кристаллов  $\text{MgSiO}_3$  перовскита (Prv) в обратно рассеянных электронах. Кристаллы образовались в холодной зоне в результате перекристаллизации Prv через слой КМСН расплава ( $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O} + 31.7$  мас.%  $\text{MgSiO}_3$ ). (a) Скол кристалла перовскита с включением стишовита, Sti. Морфология этого кристалла проиллюстрирована на рисунке 5.5.1e. (b) Приполированный сросток кристаллов Prv с включением Sti и закаленного расплава (L). Внешний облик сростка приведен на рисунке 5.5.1f.

\* Кристаллизация стишовита происходила только на начальном этапе экспериментов. Исходный слой карбоната не содержит силикат. Поэтому на начальном этапе, карбонатный расплав растворяет часть силикатного источника до образования насыщенного раствора силиката в карбонатном расплаве. Концентрация MgO и  $\text{SiO}_2$  в насыщенном растворе смещена от стехиометрии  $\text{MgSiO}_3$  ( $\text{MgO} > \text{SiO}_2$ ) в результате чего на начальном этапе кристаллизуется стишовит. После насыщения карбонатного расплава по отношению к  $\text{MgSiO}_3$  кристаллизуется только перовскит.

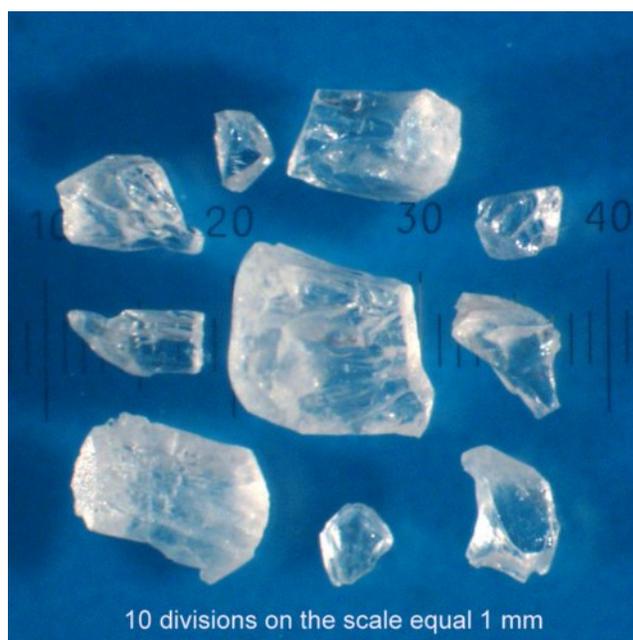
Масса силикатного источника уменьшилась на 20.1 мас% по сравнению с исходным весом. В этом опыте в холодной зоне вырос только один скелетный кристалл перовскита (Рис. 5.5.1a, d). В опытах № 7 (120 мин), № 8 (180 мин) и № 9 (260 мин) около 13.1, 29.7 и 47.1 мас% силикатного источника перекристаллизовалось в холодную зону. Общая потеря массы источника составила 31.8, 50.1 и 69.7 мас%, соответственно. В этих экспериментах образовались плоскогранные кристаллы перовскита (Рис. 5.5.1e,f). Начиная с длительности 180 мин растущие кристаллы занимают всю поверхность крышки капсулы в холодной зоне (Рис. 5.5.1c). В экспериментах длительностью до 260 мин силикатный источник занимает всю поверхность крышки капсулы в горячей зоне.

В экспериментах № 10-13 в качестве источника силиката и растворителя использовали  $MgSiO_3$  энстатит и  $H_2O$ , соответственно (Табл. 5.5.3a). Эксперименты были проведены при 24 ГПа и 1500 °С (№ 10-11) и 1350 °С (№ 12-13). Постэкспериментальные образцы состоят из кристаллов перовскита и незначительного количества кристаллов стишовита (Рис. 5.5.4) в холодной зоне, продуктов закалки расплава и остатка  $MgSiO_3$  источника (перовскита) в горячей зоне (Рис. 5.5.3b,c).



**Рис. 5.5.3.** Схема рекристаллизации  $MgSiO_3$  перовскита (Prv) через слой расплава НМ ( $H_2O+75.7$  мас.%  $MgSiO_3$ ) в градиентном поле температур  $20$  °С/мм при 24 ГПа и 1500 °С. (a) До эксперимента. (b, c) По истечении 20 и 60 мин, соответственно. НТ и ЛТ = высоко и низкотемпературная область ( $\Delta T \sim 50$  °С).

Продукты закалки расплава содержат молекулярную воду и представлены дендритным агрегатом брусита, рингвудита, фазы D и стишовита. Присутствие воды установлено во всех постэкспериментальных образцах. При разрезании стенки платиновой капсулы на месте разреза наблюдали появление прозрачной жидкости, которая выпрыскивалась из капсулы словно из пробитой банки газированной воды. Число центров нуклеации перовскита (Nucleation density, ND) в водном расплаве (9-15 кристаллов) в пять раз превышает ND вадслеита в КМС расплаве и перовскита в КМСН расплаве. Как и в карбонатных системах, в водно-силикатном расплаве нуклеация кристаллов происходит исключительно на поверхности капсулы (Рис. 5.5.3b, c), то есть в начале опыта. Результаты указывают на то, что массоперенос в водном флюиде осуществляется гораздо быстрее, чем в карбонатных системах. Уже через 20 мин (опыт № 10) 49.6 мас% силикатного источника перекристаллизовалось в холодную часть капсулы (Табл. 5.5.1, Рис. 5.5.3b).



**Рис. 5.5.4.** Кристаллы  $\text{MgSiO}_3$  перовскита, образовавшиеся в холодной зоне в расплаве НМ ( $\text{H}_2\text{O}+75.7$  мас%  $\text{MgSiO}_3$ ) при 24 ГПа и 1500 °С. Цена одного деления = 0.1 мм.

Потеря массы источника составила 89.0 мас%. В холодной зоне граница раздела с расплавом была сложена плоскогранными кристаллами перовскита. В опыте № 11 (60 мин) силикатный источник был полностью израсходован. Общая масса кристаллов перовскита в холодной зоне составила 61.9 мас% от исходной массы источника. Границы раздела между кристаллами были представлены комбинацией индукционных поверхностей и собственных плоскогранных форм роста. На границе с расплавом поверхность кристаллического агрегата имеет куполообразную форму. В опыте №12 (16 мин) и № 13 (45 мин), выявленные особенности кристаллизации подобны наблюдаемым в опытах № 10 и № 11, соответственно. В опыте № 12 (16 мин), около 40.3 мас% силикатного источника перекристаллизовалось в холодную часть. Потеря массы силикатного источника составила около 58.1 мас% (Табл. 5.5.1).

## ***5.6. Анализ экспериментальных данных***

### ***5.6.1. Стационарный и нестационарный массоперенос***

В проведенных экспериментах возможна реализация двух режимов массопереноса: нестационарный и стационарный. В стационарном режиме объемная скорость роста кристаллов и поток растворенного вещества не меняются во времени, в то время как в нестационарном меняются. Режим нестационарного массопереноса включает время необходимое для насыщения раствора, время необходимое для образования кристаллических зародышей и для того чтобы площадь, занимаемая растущими кристаллами, стала максимальной, т.е., равной площади сечения, через которое осуществляется диффузионный поток растворенного вещества (площади поперечного сечения капсулы). Нестационарный режим также реализуется в длительных опытах, когда большая часть силикатного источника израсходована и он занимает площадь меньше, чем поперечное сечение капсулы (Рис. 5.5.3с). Режим стационарного массопереноса может реализовываться, когда растущие

кристаллы и источник занимают всю площадь сечения, через которое осуществляется массоперенос. Поскольку коэффициент диффузии можно рассчитать только из данных, полученных в стационарном режиме, необходимо определить временной интервал его реализации.

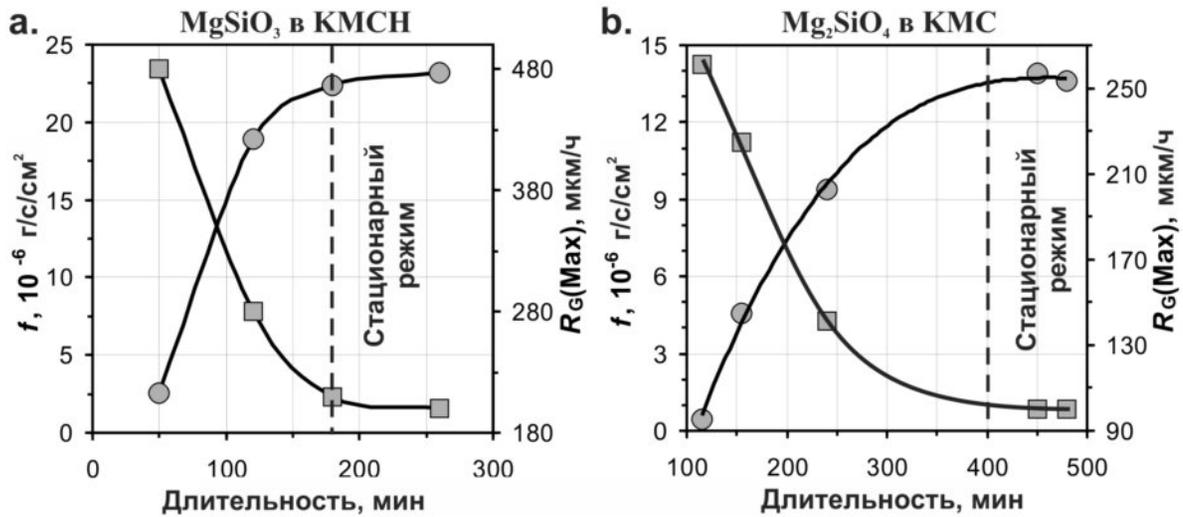
Первым критерием стационарного режима является соблюдение равенства площадей, занимаемых источником (в горячей зоне), растущими кристаллами (в холодной зоне) и сечением капсулы, через которое осуществляется массоперенос. Исходя из этого критерия, можно выделить следующие временные интервалы в которых возможна реализация стационарного массопереноса в проведенных экспериментах: 240-480 мин для  $Mg_2SiO_4$  в КМС при 16.5 ГПа и 1700 °С; 180-260 мин для  $MgSiO_3$  в КМСН при 24 ГПа и 1500 °С и  $\leq 20$  мин для  $MgSiO_3$  в  $H_2O$  при 24 ГПа и 1500 °С. Максимально возможный нестационарный период для последней системы можно определить исходя из времени за которое растущие кристаллы заполняют всю поверхность крышки капсулы. Делая допущение о пренебрежимо малом индукционном периоде, предшествующем нуклеации, и постоянной скорости роста кристаллов перовскита, нестационарный период не должен превышать 5 мин. Вероятнее всего, этот временной интервал короче, поскольку средняя скорость роста в нестационарном режиме превышает скорость роста, оцененную в одном опыте, где массоперенос протекает сначала в нестационарном, а затем в стационарном режиме.

Первый критерий является необходимым, но недостаточным для установления стационарного массопереноса. Для однозначного выявления стационарных условий необходимо знать временную зависимость потока силиката,  $f$ , и максимальной скорости роста,  $R_G(\text{Max})$ . Значения  $f$  были рассчитаны с использованием уравнения (5.2.3) из массы кристаллов силиката, выросших в холодной зоне, диаметра границы раздела расплав-кристаллы и длительности опыта. Как показано на рисунке 5.6.1 величина  $f$  возрастает, а  $R_G(\text{Max})$  убывает с увеличением длительности. С определенного момента  $f$  и

$R_G(\text{Max})$  достигает постоянного значения. В случае КМСН это происходит при длительности  $\sim 200$  мин, а в случае КМС при длительности  $\sim 400$  мин. Причина наблюдаемой динамики состоит в следующем. В начале эксперимента после достижения критического пересыщения в холодной зоне,  $C_i > C_{3D}$ , реализуется спонтанная нуклеация. Появление растущих кристаллов сопровождается понижением пересыщения в холодной зоне от  $C_i$  до пересыщения ниже необходимого для трехмерной нуклеации,  $< C_{3D}$ . Действительно, все кристаллы разрастаются от поверхности холодной крышки платиновой капсулы (Рис. 5.5.1, 5.5.3), что свидетельствует о прекращении нуклеации в самом начале кристаллизации в холодной зоне. На начальном этапе, пока поверхность растущих кристаллов пренебрежимо мала, им сложно израсходовать весь материал, доставленный в холодную зону. Поэтому на начальном этапе кристаллы растут в условиях высокого пересыщения. В этих условиях диффузионный пробег молекул силиката минимален. Поскольку на начальном этапе растущая поверхность кристаллов маленькая, а пересыщение в холодной зоне высокое, линейная скорость роста кристаллов максимальная. В данных условиях кристаллы окружены избытком "строительного" материала и диффузионный пробег молекул до растущей поверхности кристаллов минимален. Это вызывает неоднородность концентрационного поля вокруг кристаллов (максимальные концентрации у вершинных и реберных форм роста и минимальные в центральных частях граней). Результатом данной неоднородности является рост скелетных кристаллов. По мере увеличения растущей поверхности кристаллов, они расходуют все больше вещества. Молекул, расположенных в непосредственной близости от растущей поверхности, становится недостаточно и длина диффузионного пробега возрастает вплоть до значения, равного расстоянию до силикатного источника. Начиная с этого момента устанавливается стационарный режим массопереноса.

Отметим, что значения потока силиката,  $f$ , приведенные на рисунке 5.6.1 и в таблице 5.5.1, рассчитаны с учетом последовательного увеличения скорости

массопереноса от опыта с меньшей длительностью к опыту с большей длительностью. Данный подход позволяет вычесть вклад массопереноса в нестационарном режиме при расчете. Тем не менее, в случае водно-силикатного расплава скорость массопереноса  $MgSiO_3$  слишком высока (стационарные условия реализуются при длительности 16-20 мин). В результате нам не удалось учесть вклад нестационарного массопереноса в расчетах в данной системе. Поэтому полученные значения потока  $MgSiO_3$  в водном флюиде могут быть занижены.

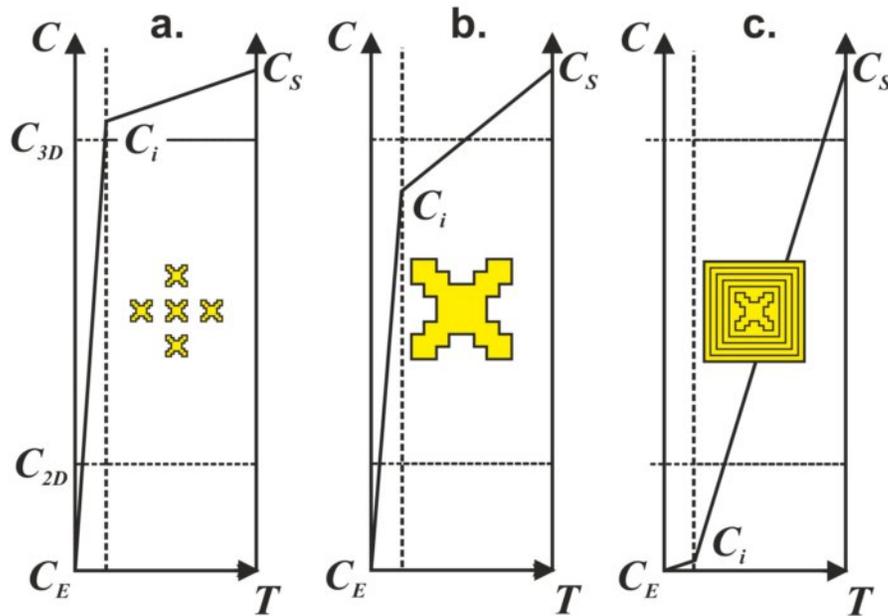


**Рис. 5.6.1.** Временная зависимость потока растворенного силиката,  $f$  (кружки), и максимальные скорости роста кристаллов,  $R_G(\text{Max})$  (квадраты). Перекристаллизацию силиката осуществляли через слой раствора толщиной 0.8-1.3 мм и диаметром 1.9-2.0 мм. В качестве движущей силы рекристаллизации выступал осевой температурный градиент,  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мм}$ . (а)  $MgSiO_3$  перовскит перекристаллизовывали в  $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O$  при 24 ГПа и  $1500^\circ\text{C}$ . (б)  $Mg_2SiO_4$  вадслеит перекристаллизовывали в  $K_2Mg(CO_3)_2$  при 16.5 ГПа и  $1700^\circ\text{C}$ .

### 5.6.2. Процесс, лимитирующий стационарный массоперенос

Поток растворенного вещества может лимитироваться либо ростом кристаллов (поверхностной кинетикой), либо его диффузией в объеме раствора. В наших экспериментах общее пересыщение  $C_S - C_E$  превышает пересыщение необходимое для спонтанной нуклеации, т.е.  $C_S > C_{3D}$  (Рис. 5.6.2). В противном

случае кристаллизация в холодной зоне не могла бы быть реализована. В опытах, достигших стационарного массопереноса, установлены исключительно плоскогранные формы роста (Рис. 5.5.1e,f). Данная морфология свидетельствует о низком пересыщении в непосредственной близости от кристаллов (Sunagawa, 1977; Sangwal, 1998), т.е.  $C_E < C_i \ll C_{2D}$  (Рис. 5.6.2с), где  $C_{2D}$  разграничивает области пересыщений скелетного и плоскогранного роста.



**Рис. 5.6.2.** Предполагаемая эволюция распределения концентраций в слое раствора, заключенного между горячим растворяющимся и холодным кристаллизующимся слоями силиката в нестационарном (a, b) и стационарном (c) режимах. (a) Спонтанная нуклеация. (b) Скелетный рост. (c) Плоскогранный рост.  $C_S$  – Концентрация раствора у поверхности силикатного источника или растворимость силиката при температуре горячей зоны;  $C_i$  – реальная концентрация раствора в холодной зоне;  $C_E$  – растворимость силиката при температуре холодной зоны;  $C_{3D}$  – пересыщение необходимое для спонтанной нуклеации силиката;  $C_{2D}$  – пересыщение при котором реализуется скелетный рост.

Следовательно, концентрация раствора в холодной зоне значительно ниже, чем концентрация раствора, которую можно потенциально достигнуть, если заблокировать кристаллизацию,  $C_i \ll C_S$  (Рис. 5.6.2с). Это означает, что скорость роста кристаллов достаточна, чтобы они своевременно поглощали весь

силикат, доставляемый от источника, не смотря на низкое пересыщение в их непосредственной близости,  $C_i - C_E \ll C_{2D} - C_E$ . В отличие от этого диффузионный массоперенос в объеме расплава осуществляется под действием гораздо большей движущей силы (разности пересыщений),  $C_S - C_i \approx C_{3D} - C_E$  (Рис. 5.6.2с). Это свидетельствует о низком значении соотношения  $D/k$  (уравнения 5.2.1 и 5.2.2), что, в свою очередь, указывает на то что в условиях стационарного массопереноса в наших опытах диффузионный транспорт силиката в объеме расплава является лимитирующей стадией массопереноса.

### 5.6.3. Диффузия силикатных компонентов в карбонатном расплаве

В случае когда температурный градиент является движущей силой массопереноса, диффузионный поток равняется произведению наклона линии растворимости силиката ( $dC'/dT$ ) и температурного градиента ( $dT/dl$ ):

$$f_D = D \times \left( \frac{dC'}{dT} \right) \times \left( \frac{dT}{dl} \right). \quad (5.6.1)$$

Комбинация уравнений 5.6.1 и 5.2.3, позволяет рассчитать коэффициент диффузии силикатного компонента в растворе-расплаве. Полученные коэффициенты приведены в таблице 5.6.1 и на рисунке 5.6.3. На рисунке 5.6.3 также показаны предшествующие данные по коэффициентам диффузии компонентов в силикатных и карбонатных расплавах и водном флюиде, полученные при низком и атмосферном давлениях. К сожалению, для карбонатных расплавов существуют данные только по коэффициентам самодиффузии ионов карбонатного расплава, а не силиката. Однако, учитывая то, что в максимально деполимеризованных субстанциях, которыми являются карбонатные расплавы, коэффициенты диффузии различных компонентов (ионов) имеют значения, сопоставимые в пределах порядка (Kress and Ghiorso, 1993; Genge et al., 1995; Watson and Baxter, 2007), считаем справедливым сравнить и эти данные с результатами настоящей работы.

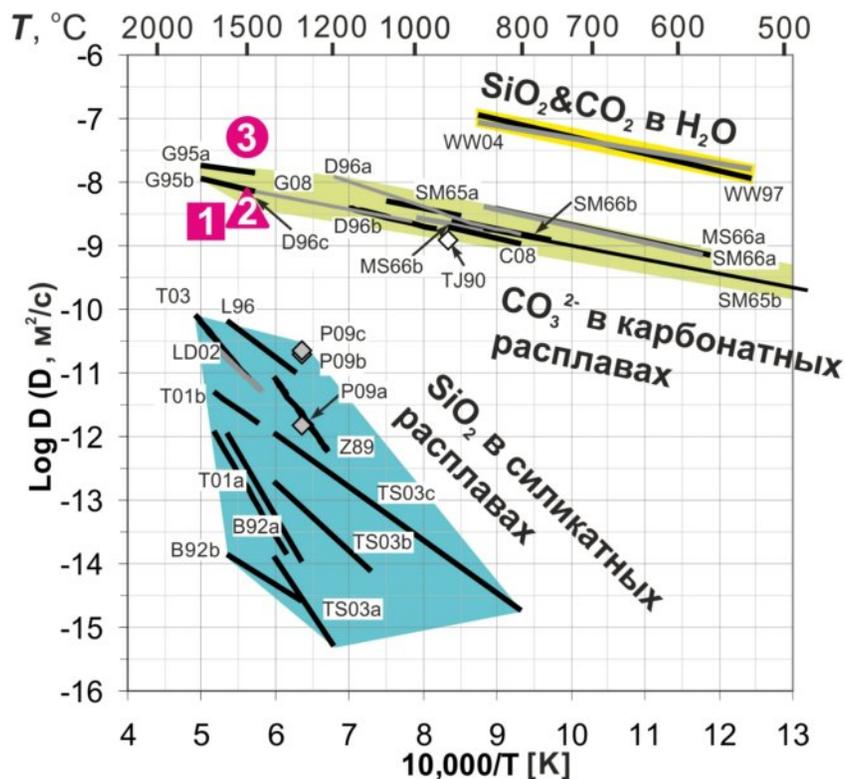
Согласно полученным результатам коэффициенты диффузии силикатных компонентов в водно-силикатном, водно-карбонатитовом и карбонатитовом

расплавах убывают в следующей последовательности:  $\text{H}_2\text{O} > \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O} > \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  (Рис. 5.6.3). Экстраполяция коэффициента диффузии  $\text{SiO}_2$  в водном суперкритическом флюиде, полученная при 1 ГПа и 870 °С (Watson and Wark, 1997), до температуры 1500 °С дает на порядок большее значение коэффициента диффузии, чем  $\text{MgSiO}_3$  в водно-силикатном расплаве/флюиде при 1500 °С и 24 ГПа (Рис. 5.6.3) (Shatskiy et al., 2013). Разница вероятнее всего связана с гораздо более высокой концентрацией силиката в водном флюиде при параметрах наших опытов по сравнению с экспериментами Уатсон и Уорк (Watson and Wark, 1997): 47-76 мол% и  $\leq 4$  мол%, соответственно (Табл. 5.6.1). Известно, что степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров возрастает при их высоких концентрациях в расплаве. При концентрациях ниже 20 мол%  $\text{SiO}_2$ , в расплаве преобладают  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  мономеры и  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  димеры. При более высоких концентрациях кремнезема появляются более полимеризованные комплексы олигомеры (Zotov and Keppler, 2002; Newton and Manning, 2008).

**Табл. 5.6.1.** Оценки растворимостей силиката и скоростей диффузионного массопереноса в карбонатитовом и водно-силикатном расплавах при мантийных *PT* параметрах

Растворитель	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$		$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{O}$		
Силикат	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$		$\text{MgSiO}_3$		$\text{MgSiO}_3$		
<i>P</i> , ГПа	16.5		24		24		
<i>T</i> , °С	1600*	1700	1500	1700**	1350	1500	1700**
<i>C<sub>E</sub></i> , мас%	16.8	26.0	32.1	47.4	47.4	75.7	88.8
$\rho_{\text{solution}}$ , г/см <sup>3</sup>	3.00	3.02	3.23	3.29	1.99	2.94	3.39
<i>C<sub>E</sub></i> <sup>*</sup> , мол/м <sup>3</sup>	$3.59 \times 10^3$	$5.52 \times 10^3$	$1.02 \times 10^4$	$1.55 \times 10^4$		$2.22 \times 10^4$	$3.00 \times 10^4$
<i>dC/dT</i> , мас%/°С	0.09	0.10	0.09	0.11	0.28	0.11	0.05
<i>f</i> , г/с/см <sup>2</sup>	-	$1.4 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$	-	$\geq 2.1 \times 10^{-4}$	$\geq 3.1 \times 10^{-4}$	-
<i>f</i> , мол/м <sup>2</sup> /с	-	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	-	$\geq 2.1 \times 10^{-2}$	$\geq 3.1 \times 10^{-2}$	-
<i>D</i> , м <sup>2</sup> /с	$2.0 \times 10^{-9}$	$2.4 \times 10^{-9}$	$3.9 \times 10^{-9}$	$5.6 \times 10^{-9}$	$\geq 1.9 \times 10^{-8}$	$\geq 5.0 \times 10^{-8}$	$\geq 7.1 \times 10^{-8}$

\* - Коэффициенты диффузии были экстраполированы с использованием энергии активации, определенной для  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонатном расплаве, 48 кДж/мол (см. Рис. 5.6.3). \*\* - Коэффициенты диффузии оценены с использованием энергии активации диффузии  $\text{SiO}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 1 ГПа, величина которой составляет 52 кДж/мол (Watson and Wark, 1997). *C<sub>E</sub>* – растворимость силиката в растворителе рассчитанная на основании данных Табл. 5.5.1. Потоки и коэффициенты диффузии рассчитаны на основании наших экспериментальных данных, приведенных в Табл. 5.5.1.



- 1** -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  при 16.5 ГПа;  
**2** -  $\text{MgSiO}_3$  в  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  при 24 ГПа;  
**3** -  $\text{MgSiO}_3$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 24 ГПа.

**Рис. 5.6.3.** 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. 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. **Водный флюид:** WW04 –  $\text{CO}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 1 ГПа (DE) (Wark and Watson, 2004); WW97 –  $\text{SiO}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 1 ГПа (DE) (Watson and Wark, 1997). **Карбонатный расплав:** G95 –  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaCO}_3$  при 1 ГПа (a) и 10 ГПа (b) (MD). D96 –  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  (a),  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (b),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (c) при 2.5-5.5 ГПа (VM) (Dobson et al., 1996). G08 –  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (EC) 1 атм (Gaillard et al., 2008). SM65 –  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (a),  $(\text{Li},\text{K},\text{Na})_2\text{CO}_3$  (b) 1 атм (DE) (Spedding and Mills, 1965). SM66 –  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $(\text{Li}_{43}\text{K}_{57})_2\text{CO}_3$  (a),  $(\text{Na}_{58}\text{K}_{52})_2\text{CO}_3$  (b) 1 атм (DE) (Spedding and Mills, 1966). MS66 –  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $(\text{Li}_{53}\text{Na}_{47})_2\text{CO}_3$  (a),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (b) 1 атм (DE) (Mills and Spedding, 1966). C08 –  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $(\text{Li}_{50}\text{K}_{50})_2\text{CO}_3$  1 атм (MD) (Costa, 2008). TJ90 –  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $(\text{Li},\text{Na}$  or  $\text{K})_2\text{CO}_3$  1 атм (MD) (Tissen and Janssen, 1990). B92 – Dacite 1 ГПа (DE) (Baker, 1992). **Водно-силикатный расплав:** P09 – Si в Andesite-basalt 0 (a), 2 (b), 4 (c) мас%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 ГПа (DE) (Persikov et al., 2009). TS03 – Риолит 0.2 (a), 1.8 (b), 5 (c)

мас% H<sub>2</sub>O 0.5 ГПа (DE) (Tegge-Schuring, 2003). Силикатный расплав: T03 – Di<sub>58</sub>An<sub>42</sub>, 1-4 ГПа (DE) (Tinker et al., 2003). L96 – базальт, 1 ГПа (DE) (Leshner et al., 1996). LD02 – в даците и базальте, 1 ГПа (DE) (Liang and Davis, 2002). T01 – дацит 1 ГПа (a), 4 ГПа (b) (DE) (Tinker and Leshner, 2001). Z89 – Андезит (a), риолит (b) 0.5-1.5 ГПа (Ol dis.) (Zhang et al., 1989).

Также нельзя исключать эффект давления, которое также может повышать степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров (Karki et al., 2010) и, как следствие, снижать их подвижность, т.е. коэффициенты диффузии. Коэффициенты диффузии ионов в карбонатном расплаве при 1 атм на порядок выше коэффициентов диффузии Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в расплаве КМС при 16.5 ГПа (Рис. 5.6.3). Различие может быть связано с более крупным размером силикатных комплексов и, как следствие, их меньшей подвижностью по сравнению с карбонатными ионами или изменением структуры расплава при высоком давлении, как это можно ожидать исходя из известных твердофазных превращений в карбонатах (Cancarevic et al., 2007; Ono et al., 2007; Boulard et al., 2012).

Поскольку температуры в наших экспериментах несколько отличаются от среднемантийных мы экстраполировали полученные коэффициенты диффузии, используя энергии активации полученные для SiO<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>O (52 кДж/мол) (Watson and Wark, 1997) и среднюю энергию активации для диффузии CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в карбонатном расплаве (48 кДж/мол). Результаты приведены в Табл. 5.6.1.

### 5.7. Заключение к главе 5

Проведены эксперименты по установлению скоростей массопереноса силикатных компонентов через карбонатитовый расплав КМС (K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+25.7 мас% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), водно-карбонатитовый расплав КМСН (K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O+31.7 мас% MgSiO<sub>3</sub>) и водно-силикатный расплав НМ (H<sub>2</sub>O+75.7 мас% MgSiO<sub>3</sub>) при *P-T* параметрах переходной зоны и верхних горизонтов нижней мантии. В ходе экспериментов силикат (MgSiO<sub>3</sub> перовскит и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> вадслеит) рекристаллизовывали через слой насыщенного раствора

силиката в карбонатном расплаве или водном флюиде в поле температурного градиента (величиной 20 °С/мм).

В экспериментах различной длительности определен временной интервал, в котором массоперенос осуществляется в стационарном режиме (т.е., не меняется во времени). Установлено, что в стационарном режиме процесс массопереноса лимитируется скоростью диффузии силиката в растворе-расплаве, а не поверхностной кинетикой. На основании данных, полученных в стационарных условиях, рассчитаны коэффициенты диффузии  $Mg_2SiO_4$  в расплаве КМС при 16.5 ГПа и 1700 °С,  $MgSiO_3$  в расплавах КМСН и НМ при 24 ГПа и 1500 °С. В данных условиях коэффициенты диффузии составили

$$D_{KMC}^{Mg_2SiO_4} = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, D_{KMCH}^{MgSiO_3} = 4 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \text{ и } D_{HM}^{MgSiO_3} = 5 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}.$$

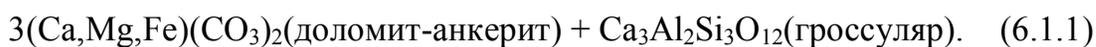
## ГЛАВА 6. ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАНТИЙНЫХ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

### 6.1. 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).

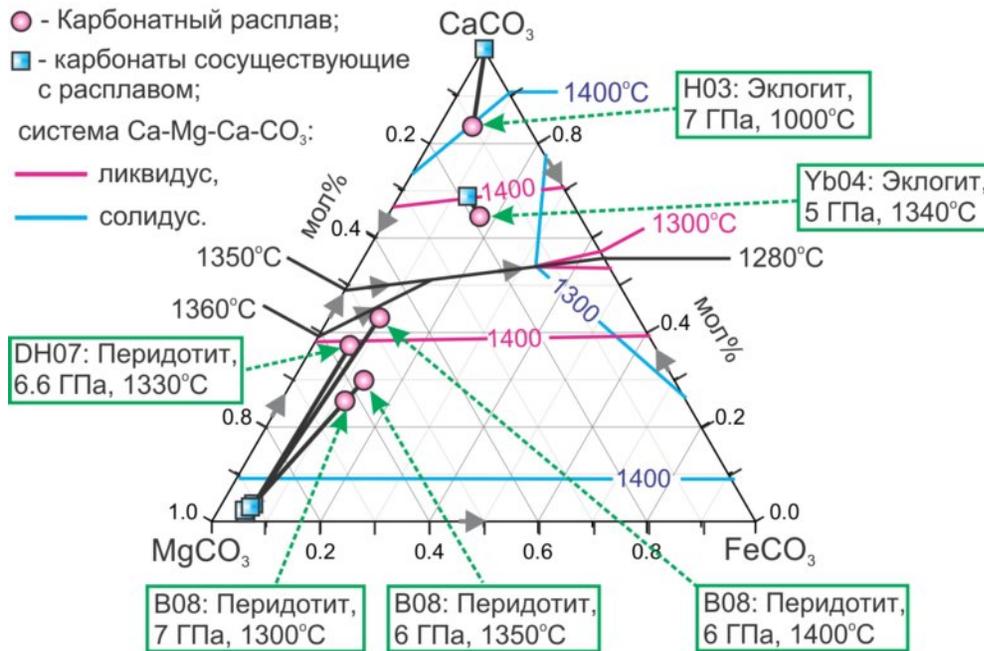
#### 6.1.1. Плавление в системе эклогит- $\text{CO}_2$

Несмотря на то, что кальцит в гидротермально измененных базальтах является основным концентратором субдуцируемого  $\text{CO}_2$  (Alt and Teagle, 1999; Jaggard, 2003), карбонаты, эксгумированные с мантийных глубин, представлены доломитом (Sobolev and Shatsky, 1990; Murakami et al., 2008). Это связано с тем, что в условиях эклогитовой фации кальцит реагирует с гранатом с образованием твердых растворов  $(\text{Ca,Mg,Fe})\text{CO}_3$  (Yaxley and Brey, 2004):



Присутствие  $(\text{Ca,Mg,Fe})\text{CO}_3$  в эклогите может контролировать температуру солидуса и состав субсолидусного расплава. В зависимости от валового состава плавление контролируется либо кальциевой, либо магниальной частью системы  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$  (Рис. 6.1.1). Если  $\text{CaO/MgO} > 1$ , ассоциация кальцит ( $\text{Cal}_{\text{SS}}$ ) + гранат ( $\text{Grt}$ ) + клинопироксен ( $\text{CPx}$ ) + коэсит ( $\text{Coe}$ ) сосуществует с Ca-доломит-анкеритовым расплавом, (Hammouda, 2003; Yaxley and Brey, 2004). Если  $\text{CaO/MgO} < 1$ , ассоциация магнезит ( $\text{Mg}_{\text{SS}}$ ) +  $\text{Grt}$  +  $\text{CPx}$  сосуществует с Mg-доломит-анкеритовым расплавом (Dasgupta et al., 2004).

Экстраполяция солидуса карбонатизированного эклогита YB04 (Табл. 6.1.1), определенного экспериментально Якслеем и Браем (Yaxley and Brey, 2004), дает температуру 1340 °С при 6 ГПа. При этом железистость субсолидусного расплава составляет  $Fe/(Mg+Fe) = 40-48$  мол%. При такой железистости минимальная температура плавления в системе  $CaCO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  составляет 1310 °С (Shatskiy et al., 2014a) (Рис. 6.1.1). Хорошая сходимость данных в карбонатной и карбонат-силикатной системах указывает на то, что система  $CaCO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  является адекватной моделью низкощелочного карбонатизированного эклогита YB04, состав которого приведен в таблице 6.1.2.



**Рис. 6.1.1.** Составы частичного расплава и сосуществующих карбонатов в системах эклогит- $CO_2$  и перидотит- $CO_2$ . YB04 = (Yaxley and Brey, 2004); D04 = (Dasgupta et al., 2004); B08 = (Brey et al., 2008); DH07 = (Dasgupta and Hirschmann, 2007); H03 = (Hammouda, 2003). Красные линии = изотермы на поверхности ликвидуса. Синие линии = изотермы на поверхности солидуса системы  $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$ . Цифрами = температуры в °С.

**Табл. 6.1.1.** Составы систем в экспериментах по плавлению карбонатизированного эклогита

Ссылка	H03		D04		YB04	
Состав	OTBC		SLEC1		EC1	
	мас%	мол%	мас%	мол%	мас%	мол%
SiO <sub>2</sub>	47.23	47.78	41.21	40.15	30.11	27.97
TiO <sub>2</sub>	–	–	2.16	1.60	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.35	9.28	10.89	6.34	11.74	6.51
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0.09	0.04	–	–
FeO	8.93	7.66	12.83	10.60	10.05	7.91
MnO	–	–	0.12	0.10	–	–
MgO	6.24	9.54	12.87	18.95	12.44	17.46
CaO	14.77	16.23	13.09	13.85	19.41	19.58
Na <sub>2</sub> O	2.91	2.89	1.63	1.56	0.87	0.79
K <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.11	0.07	–	–
CO <sub>2</sub>	4.43	6.20	5.00	6.74	15.38	19.77
H <sub>2</sub> O	0.12	0.41	–	–	–	–
Ca#	–	48.6	–	31.9	–	43.6
Mg#	–	28.5	–	43.7	–	38.8
Fe#	–	22.9	–	24.4	–	17.6
Fe/(Mg+Fe)	–	44.5	–	35.9	–	31.2
Na <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> )	–	31.8	–	18.8	–	3.9

Примечания: D03 = (Hammouda, 2003); D04 = (Dasgupta et al., 2004); YB04 = (Yaxley and Brey, 2004). Ca# = Ca/(Ca+Mg+Fe); Mg# = Mg/(Ca+Mg+Fe); Fe# = Fe/(Ca+Mg+Fe).

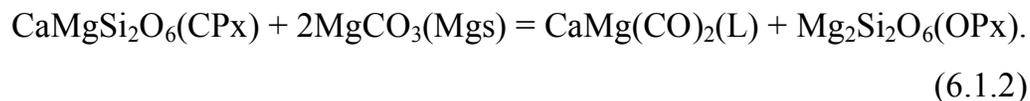
### 6.1.2. Плавление в системе лерцолит-CO<sub>2</sub>

В отличие от эклогита с Ca#<sup>1</sup> = 30-50 %, лерцолит обеднен кальцием, Ca# ≈ 5 мол%. Субсолидусная ассоциация карбонатизированного лерцолита включает оливин (Ol), ортопироксен (OPx), клинопироксен (CPx), гранат (Grt) и магнезит (Mgs) (Dalton and Presnall, 1998b; a; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Brey et al., 2008). Несмотря на то что Ca# в околосолидусном расплаве в перидотитовой системе составляет 30-37 мол%, что близко к минимуму плавления системы CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>, Ca# в сосуществующем Mgs не превышает 2-4 % (Рис. 6.1.1). В соответствии с фазовыми взаимоотношениями в системе CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> температура солидуса Mgs такого состава превышает 1600 °C при 6 ГПа, в то время как температура солидуса карбонатизированного перидотита (CMAS-CO<sub>2</sub>)<sup>2</sup> составляет 1380 °C при 6 ГПа (Dalton and Presnall,

<sup>1</sup> Содержание кальция (мол%) в карбонатной фазе, Ca# = Ca/(Ca+Mg+Fe).

<sup>2</sup> CMAS-CO<sub>2</sub> = CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

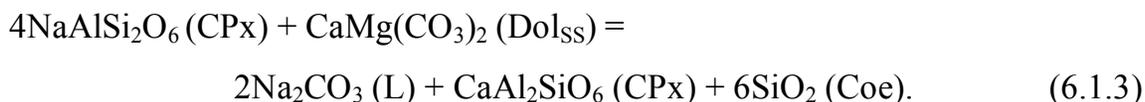
1998b). Предполагается, что плавление лерцолита контролируется карбонат силикатной реакцией (Dasgupta and Hirschmann, 2007):



Данная реакция обеспечивает экстракцию CaO из силикатной в карбонатную часть системы, что обеспечивает образование доломита и, как следствие, образование доломитового расплава при температурах  $\geq 1350$  °C.

### **6.1.3. 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) (Табл. 6.1.1). Эти температуры ниже температур начала плавления, в Ca-Mg-Fe карбонатной системе 1300-1350 °C (Vuob 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):



Исходя из расчета баланса масс в продуктах экспериментов в системе Na-карбонатизированный эклогит (D04) содержащей 1.56 мол%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 6.74 мол%  $\text{CO}_2$  (Dasgupta et al., 2004), содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в карбонатной (магнезиально-доломитовой) составляющей данной системы достигает 5-10 мол%. Минимальная температура плавления системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ , при 6 ГПа составляет  $1050 \pm 30$  °C и контролируются ассоциацией  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_4$ . Данная температура совпадает с температурой солидуса карбонатизированного эклогита D04 ( $1060 \pm 20$  °C при 5.6-6.1 ГПа) (Dasgupta et al., 2004). Понижение температур солидуса карбонатизированного

эклогита с 1340 °С (YB04) до 1060 °С (D04) и 980 °С (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 °С) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  (1050 °С). Заниженная, относительно минимума плавления системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ , температура солидуса эклогита H03 объясняется присутствием 0.4 мол% воды в стартовом составе (Hammouda, 2003).

**Табл. 6.1.2.** Составы (мол%) около-солидусных карбонатитовых расплавов в системах эклогит- $\text{CO}_2$  и перидотит- $\text{CO}_2$  на основании литературных данных

Литоология	Эклогит						Перидотит							
Фазы	Grt+CPx+Coe+Dol <sub>SS</sub> +L						Ol+OPx+CPx+Grt+Mgs+L						Ol+OPx+Grt+L	
Ссылки	YB04			H03			B08			DH07			B11	
	5 ГПа, 1340°C			6 ГПа, 1250°C			6 ГПа, 1350°C			6.6 ГПа, 1330°C			6.0 ГПа, 1200°C	
	SM	SS	L	SM	L		SM	SS	L	SM	SS	L	SM	L
SiO <sub>2</sub>	30.1	0.25	5.16	47.8	0.64		34.44	0.03	15.45	33.61	0.03	6.17	31.33	1.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	0.16	1.74	9.28	0.19		1.86	0.01	0.42	1.67	0.01	0.84	1.68	0.07
FeO	10.1	6.66	8.46	7.66	5.24		4.93	4.99	10.85	5.74	5.89	6.29	4.49	6.03
MgO	12.4	9.86	9.36	9.54	4.67		49.03	92.54	47.52	49.72	90.15	50.43	45.51	45.63
CaO	19.4	36.2	32.3	16.2	39.7		3.17	2.38	24.94	3.20	3.89	33.66	2.90	5.47
Na <sub>2</sub> O	0.87	0.22	0.6	2.89	0.06		0.28	0.05	0.74	0.24	0.04	2.62	0.25	0.74
K <sub>2</sub> O	–	–	–	0.01	0.00		0.01	0.00	0.08	0.01	0.01	0.02	3.81	40.92
CO <sub>2</sub>	15.4	–	–	6.20	49.6		6.09	–	–	5.82	–	–	10.03	–
H <sub>2</sub> O	–	–	–	0.41	–		–	–	–	–	–	–	–	–
Ca#	46.3	68.7	64.4	48.6	80.0		5.6	2.4	30.0	5.4	3.9	37.2	5.5	9.6
Mg#	29.7	18.7	18.7	28.5	9.4		85.8	92.6	57.0	84.8	90.2	55.8	86.0	79.9
Fe#	24.0	12.6	16.9	22.9	10.6		8.6	5.0	13.0	9.8	5.9	7.0	8.5	10.6
Ca/Mg	1.56	3.67	3.45	1.70	8.49		0.06	0.03	0.52	0.06	0.04	0.67	0.06	0.12
Mg/(Mg+Fe)	55.3	59.7	52.5	55.5	47.1		90.9	94.9	81.4	89.7	93.9	88.9	87.8	88.3

*Примечания:* SM = исходный состав; SS = (Ca,Mg,Fe)CO<sub>3</sub> твердый раствор; Grt = гранат; CPx = клинопироксен; Coe = коэзит; L = карбонатитовый расплав; Mgs = магнезит; Ol = оливин; OPx = ортопироксен. YB04 = (Yaxley and Brey, 2004). H03 = (Hammouda, 2003). B08 = (Brey et al., 2008). DH07 = (Dasgupta and Hirschmann, 2007). B11 = (Brey et al., 2011). Ca# = Ca/(Ca+Mg+Fe); Mg# = Mg/(Ca+Mg+Fe); Fe# = Fe/(Ca+Mg+Fe).

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

Солидус карбонатизированного лерцолита DH07 (Dasgupta and Hirschmann, 2007) на 100 °С ниже температуры образования соответствующего расплава (с такими же соотношениями Ca, Mg и Fe) в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$  (Рис. 6.1.1). Поскольку карбонатизированные перидотиты B08 и DH07 содержат Na (Табл. 6.1.3), рассмотрим его возможное участие в реакции плавления.

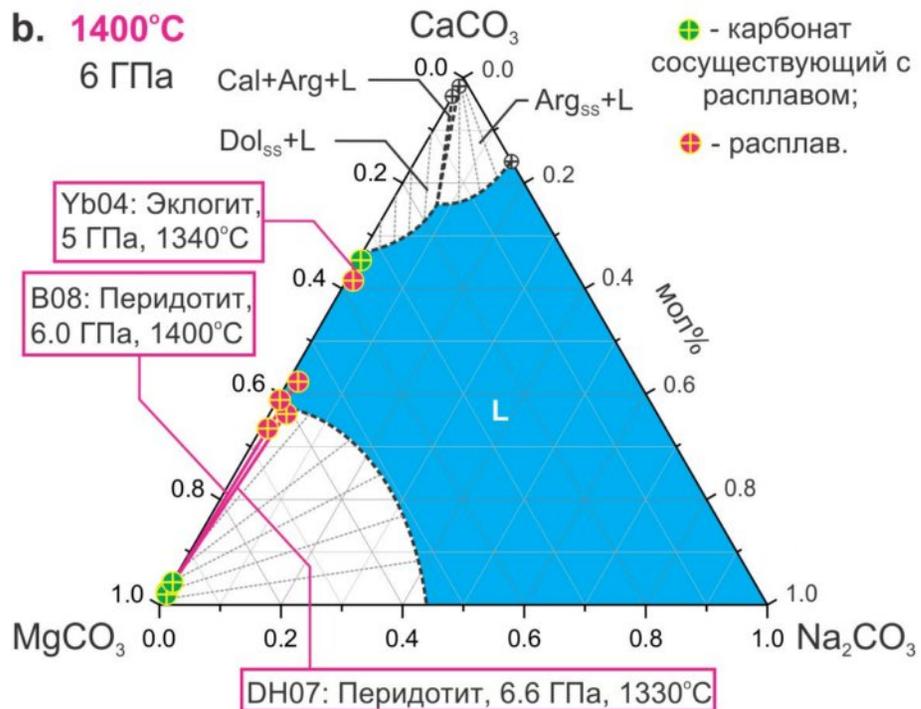
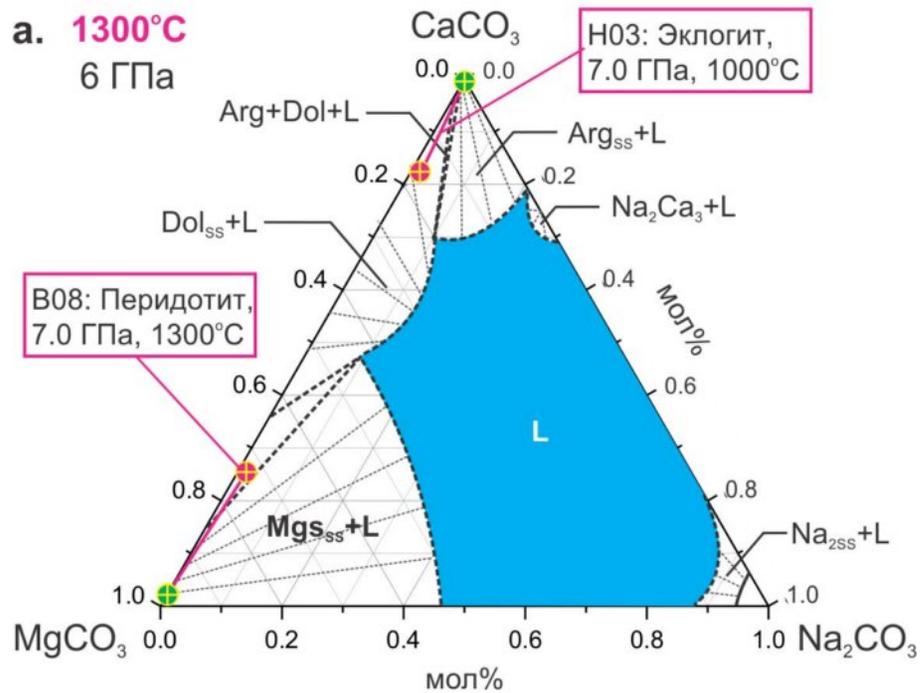
В лерцолите клинопироксен является основным концентратором натрия (Dasgupta and Hirschmann, 2007). Реакция клинопироксена с магнезитом приводит к перераспределению натрия и кальция в

**Табл. 6.1.3.** Составы систем в экспериментах по плавлению Na-содержащего карбонатизированного перидотита

Ссылка	DH06 и DH07						B08	
	PREC3		PREC		PREC2		EC1	
	мас%	мол%	мас%	мол%	мас%	мол%	мас%	мол%
SiO <sub>2</sub>	43.63	37.01	42.29	35.69	40.05	33.51	40.93	34.33
TiO <sub>2</sub>	0.20	0.13	0.20	0.13	0.19	0.12	0.17	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.63	1.84	3.52	1.77	3.33	1.66	3.70	1.85
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.07	0.21	0.07	0.20	0.07	0.38	0.13
FeO	8.08	5.81	8.07	5.77	8.07	5.72	6.93	4.93
MnO	0.14	0.10	0.13	0.09	0.13	0.09	0.12	0.08
MgO	39.27	50.33	39.26	50.06	39.22	49.58	38.69	49.03
CaO	3.52	3.24	3.52	3.23	3.51	3.19	3.48	3.17
Na <sub>2</sub> O	0.30	0.25	0.29	0.24	0.29	0.24	0.34	0.28
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01
CO <sub>2</sub>	1.02	1.20	2.51	2.93	5.01	5.80	5.22	6.07
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca#	-	5.46	-	5.46	-	5.45	-	5.55
Mg#	-	84.76	-	84.76	-	84.76	-	85.82
Fe#	-	9.78	-	9.77	-	9.78	-	8.63
Fe/(Mg+Fe)	-	10.35	-	10.34	-	10.35	-	9.14
Na <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> )	-	17.28	-	7.58	-	3.95	-	4.45

*Примечания:* DH07 = (Dasgupta and Hirschmann, 2006); DH07 = (Dasgupta and Hirschmann, 2007); B08 = (Brey et al., 2008). Ca# = Ca/(Ca+Mg+Fe); Mg# = Mg/(Ca+Mg+Fe); Fe# = Fe/(Ca+Mg+Fe).

карбонатную составляющую системы. Таким образом, заниженная, относительно системы CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>, температура солидуса карбонатизированного лерцолита, возможно, связана с флюсовым влиянием Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Действительно, частичные расплавы, сосуществующие с магнезитом в карбонатизированном лерцолите B08 при 6 ГПа и 1400 °С и в лерцолите DH07 при 6.6 ГПа и 1330 °С, близки по составу к ликвидусному расплаву, сосуществующему с магнезитом в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа и 1400 °С (Рис. 6.1.2b). Согласно данным Дасгупты и Хиршманна (Dasgupta and Hirschmann, 2007), минимальная температура солидуса карбонатизированного лерцолита DH07 (состав PREC3 с соотношением Na<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>) = 17.3 мол%) составляет 1205±15 °С при 6.6 ГПа. Этими авторами также показано, что уменьшение соотношения Na<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>) до 7.6 и 4.0 мол% сопровождается



**Рис. 6.1.2.** Составы расплава и сосуществующего карбоната в системах эклогит-CO<sub>2</sub> и перидотит-CO<sub>2</sub> по данным Yb04 = (Yaxley and Brey, 2004); B08 = (Brey et al., 2008); DH07 = (Dasgupta and Hirschmann, 2007), H03 (Hammouda, 2003), нанесенные на изотермическое сечение системы CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> при 6 ГПа и 1300 °C (a) и 1400 °C (b).

последовательным повышением температуры солидуса до  $1265 \pm 15$  и  $1315 \pm 15$  °С, соответственно. Эти данные также согласуются с данными Брая с соавторами (Brey et al., 2008), зафиксировавшими частичное плавление карбонатизированного перидотита (с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CO}_2) = 4.5$  мол%) при температуре 1300 °С и давлениях 6-7 ГПа.

#### ***6.1.5. Температурные тренды изменения состава расплавов при частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного эклогита и лерцолита***

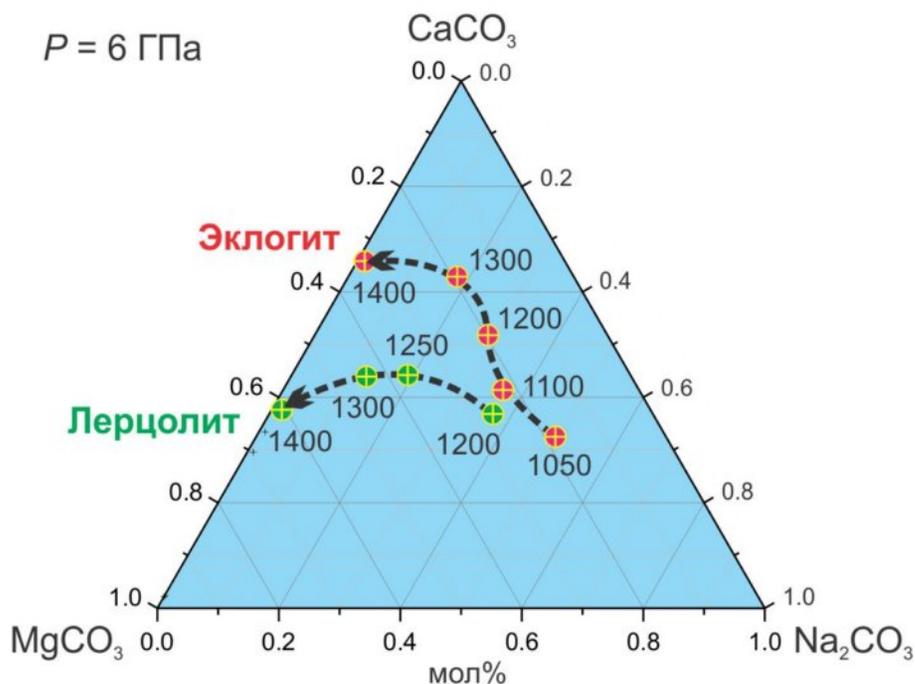
Составы расплавов, полученных при температурах ниже 1350 °С в Na-содержащем карбонатизированном эклогите и лерцолите в большинстве случаев неопределенны по причине сложности анализа межзерновых пленок расплава при малых степенях плавления (Dasgupta et al., 2004). Имеющиеся фрагментарные данные свидетельствуют 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. 6.1.1 и 6.1.2а).

Вероятнее всего данное несоответствие не отражают реальные составы, а связано с проблемой микрозондового анализа состава расплава при малых степенях плавления. Например, недостаток  $\text{Na}_2\text{O}$  (Dasgupta and Hirschmann, 2007), аномально высокие концентрации  $\text{SiO}_2$  и тенденция к увеличению его концентрации с понижением температуры (с 10 мол% при 1400 °С до 15 мол% при 1300 °С) (Brey et al., 2008), могут быть обусловлены следующими причинами. (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 попадению силикатной матрицы в анализируемую область.

Сходство составов расплавов и сосуществующих карбонатов в опытах при 1400 °С (Рис. 6.1.2b), а также близкие температуры начала плавления указывают на то, что закономерности плавления в Na-содержащих карбонат-силикатных системах близки к закономерностям, установленным в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ . Основываясь на данных по карбонатной системе при 6 ГПа можно сделать следующие предположения о трендах изменения состава частичных расплавов.

1) При частичном плавлении Na-содержащего карбонатизированного эклогита состав частичного расплава меняется от Na-Са-доломитового  $[48\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 52(\text{Ca}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})\text{CO}_3]$  при 1050 °С до Са-доломитового  $[1.2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 98.8(\text{Ca}_{0.64}\text{Mg}_{0.36})\text{CO}_3]$  при 1400 °С (Рис. 6.1.3).

2) При плавлении Na-содержащего карбонатизированного перидотита состав частичного расплава меняется от Na-Са-доломитового  $[30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 70(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3]$  при 1200 °С до магнезиально-доломитового  $[0.5\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 99.5(\text{Ca}_{0.60}\text{Mg}_{0.30})\text{CO}_3]$  при 1400 °С (Рис. 6.1.3).



**Рис. 6.1.3.** Предполагаемые тренды изменения составов частичных расплавов в Na-содержащем карбонатизированном эклогите и перидотите, на основании данных по фазовым

взаимоотношениям в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа. Шкала в мольных процентах. Цифрами обозначены температуры в градусах Цельсия.

### **6.1.6. Фазы-концентраторы калия в верхней мантии**

Клинопироксен, содержащий до 0.1-1.5 мас%  $\text{K}_2\text{O}$ , является основным концентратором К в верхней мантии (Sobolev, 1977; Sobolev and Shatsky, 1990; Harlow and Veblen, 1991; Соболев и др., 1991; Shirey et al., 2013; Shatsky et al., 2014). В присутствии летучих ( $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{K}_2\text{O}$  имеет тенденцию перераспределяться в  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -содержащие жидкие либо кристаллические фазы (Harlow, 1997; Luth, 1997; Perchuk et al., 2002; Brey et al., 2011).

Экспериментально установлено, что в условиях окисленной водородсодержащей мантии флогопит ( $\text{Phl}$ ),  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ , является основным концентратором калия вплоть до глубины 280 км (7 ГПа), где он разлагается с образованием граната и калиевого флюида-расплава, либо граната и калиевого рихтерита,  $\text{K}(\text{KCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ . (Luth, 1997; Sato et al., 1997). Это предположение согласуется с находками  $\text{Phl}$  в сингенетических включениях в природных алмазах (Sobolev et al., 1997; Соболев и др., 2009; Shatsky et al., 2014) и в мантийных ксенолитах (Shatsky et al., 2008; Похиленко и др., 2013). Понижение активности воды и повышение активности  $\text{CO}_2$  в мантийных системах, сужает область устойчивости флогопита, инициируя его разложение согласно реакции:



смещающей границу поля устойчивости  $\text{Phl}$  до 4 ГПа (Ulmer and Sweeney, 2002).

Среди безводных фаз-концентраторов К, синтезированных в экспериментах при мантийных  $P$ - $T$  параметрах, известны К-вадеит ( $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ) (Harlow, 1997; Kanzaki et al., 1998; Шацкий и др., 2002), К-фаза X ( $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) (Shatskiy et al., 2009; Matsuzaki et al., 2010; Brey et al., 2011) и К-полевой шпат/К-голландит (Ringwood et al., 1967; Urakawa et al., 1994; Shatsky et al.,

2014; Zedgenizov et al., 2014). Хотя К-вадеит и К-полевой шпат неустойчивы в перидотитовой мантии, околосolidусная ассоциация К-содержащего карбонатизированного лерцолита включает К-фазу X (Brey et al., 2011). Однако, область устойчивости К-фазы X ограничена давлениями  $\geq 8$  ГПа (Brey et al., 2011). Поэтому в сухой карбонатизированной мантии на глубинах менее 250 км карбонат,  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$ , является наиболее вероятным концентратором К.

Средние концентрации С и К в мантии оцениваются на уровне 100 г/т и 260 г/т, соответственно (Palme and O'Neill, 2003). Делая допущение, что весь К и С образуют карбонаты, средние концентрации  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  и  $(Mg,Fe)CO_3$  в окисленных мантийных доменах составляют 740 и 141 г/т, соответственно. Данная ассоциация карбонатов испытывает плавление при 1200-1250 °С (при 6 ГПа), в результате которого образуется карбонатный расплав, содержащий до 48 мол%  $K_2CO_3$  (Shatskiy et al., 2013, 2014b).

#### ***6.1.7. Плавление системы лерцолит- $CO_2$ в присутствии калия***

Большинство исследований субsolidусных и субликвидусных фазовых взаимоотношений в безводном карбонатизированном лерцолите при параметрах сублитосферной мантии проводили в низкокалиевых системах ( $< 0.1$  мас%  $K_2O$ ). Вместе с тем, учитывая несовместимость калия и его способность резко понижать температуры solidуса карбонатных систем (Shatskiy et al., 2013), особенности перераспределения этого элемента при плавлении в карбонатизированной мантии представляют особый интерес.

В экспериментах (Ghosh et al., 2009) установлено, что температура solidуса перидотита, содержащего 5.9 мол%  $CO_2$ , 0.4 мол%  $Na_2O$  и 0.2 мол%  $K_2O$ , составляет 1380 °С при 10 ГПа, что на 120 °С ниже, чем в работе (Dasgupta and Hirschmann, 2006). Близость соотношений  $Na_2O/(Na_2O+CO_2)$  в исследованных системах: 7.58 в DH06 и 6.6 в G09 указывает на то, что различие не связано с примесью Na. Вероятнее всего более низкие температуры solidуса

в работе (Ghosh et al., 2009) обусловлены более высокими содержаниями К в системе. Недостаток  $K_2O$  в продуктах околосolidусных экспериментов, отмеченный в работе (Ghosh et al., 2009), является косвенным свидетельством присутствия дополнительных жидких и/или кристаллических фаз-концентраторов К в "субсолидусе". Однако, прямых доказательств этого в работе (Ghosh et al., 2009) не установлено. Последнее может быть связано со сложностью обнаружения фаз, фракция которых  $\ll 1$  об%.

В своей работе Брай с соавторами (Brey et al., 2011) исследовали систему лерцолит- $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  (B11) (Табл. 6.1.4) и установили, что при 6 ГПа во

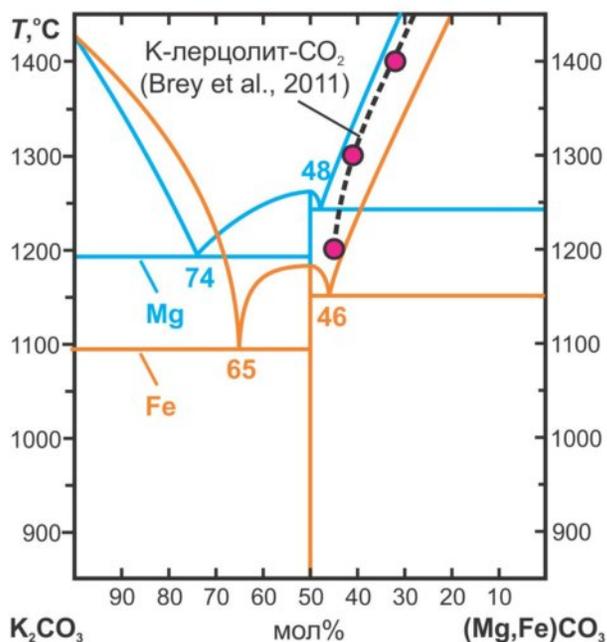
**Табл. 6.1.4.** Составы систем в экспериментах по плавлению К-содержащего карбонатизированного перидотита и метапелита

Ссылка	Перидотит						Пелит	
	G09		B11				GS11	
	мас%	мол%	HC		LC		мас%	мол%
мас%			мол%	мас%	мол%			
SiO <sub>2</sub>	42.4	36.2	43.4	36.58	36.3	31.24	54.63	58.80
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.01	0.01	0.15	0.10	0.63	0.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14	2.1	2.51	1.26	3.25	1.67	20.23	13.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.1	1.01	0.34	0.34	0.12	–	–
FeO	7.6	5.5	6.57	4.69	6.14	4.48	4.86	4.43
MnO	–	–	0.1	0.07	0.1	0.07	–	–
MgO	35.6	45.9	39.2	49.92	34.9	45.38	2.92	4.75
CaO	3.6	3.3	0.81	0.74	3.09	2.89	5.88	6.87
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.4	0.02	0.02	0.3	0.25	3.20	3.38
K <sub>2</sub> O	0.4	0.2	1.4	0.76	6.83	3.80	2.21	1.54
CO <sub>2</sub>	5.0	5.9	4.8	5.60	8.4	10.00	4.50	6.70
Ca#	–	6.1	–	1.34	–	5.48	–	42.81
Mg#	–	83.9	–	90.18	–	86.03	–	29.58
Fe#	–	10.0	–	8.48	–	8.49	–	27.62
Fe/(Mg+Fe)	–	10.7	–	8.59	–	8.98	–	48.29
Na <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> )	–	6.6	–	0.29	–	2.47	–	33.55

*Примечания:* G09 = (Ghosh et al., 2009); B11 = (Brey et al., 2011); GS11 = (Grassi and Schmidt, 2011). Ca# = Ca/(Ca+Mg+Fe); Mg# = Mg/(Ca+Mg+Fe); Fe# = Fe/(Ca+Mg+Fe).

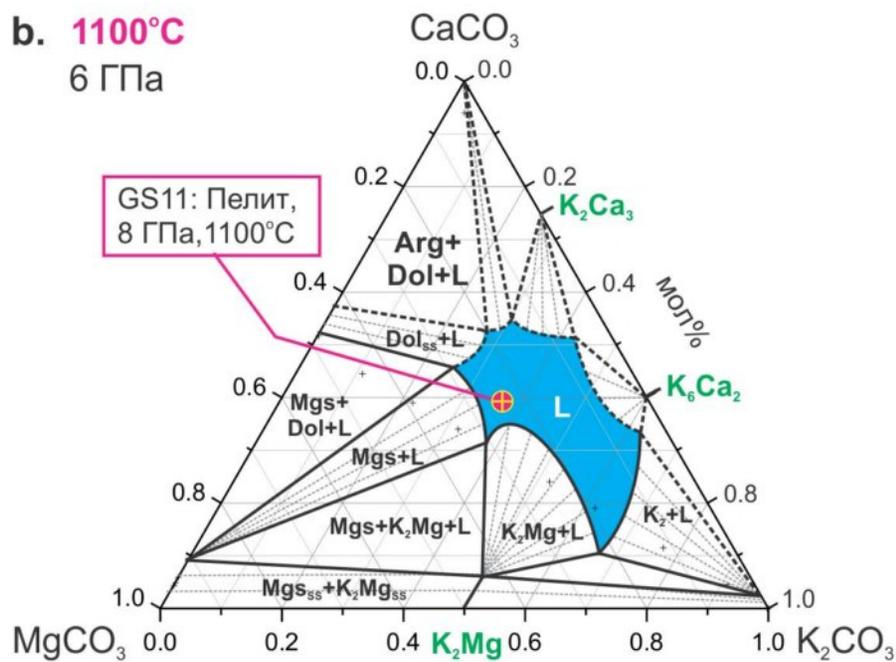
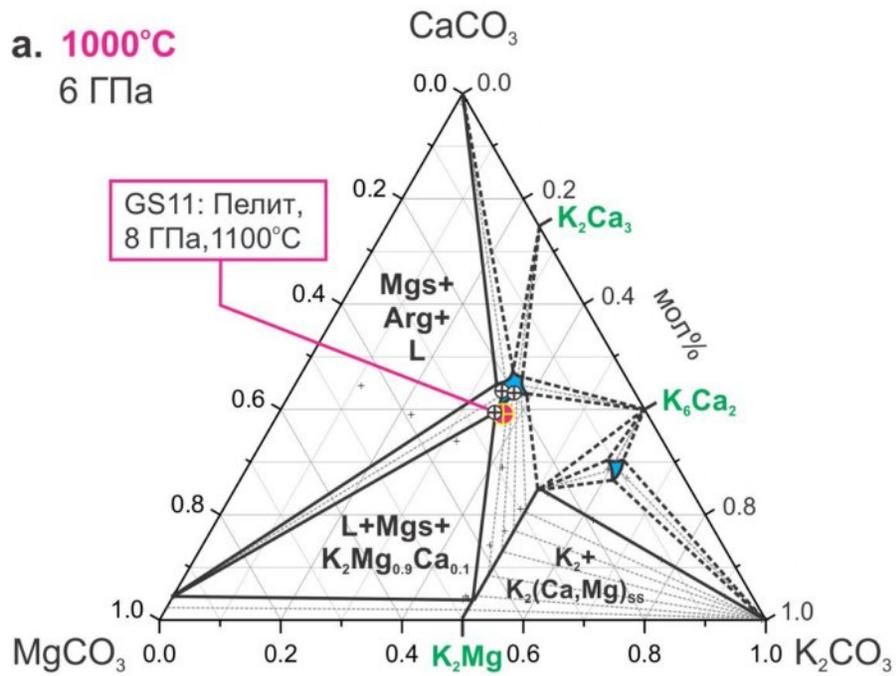
всем изученном температурном интервале (1200-1600 °C) частичный расплав сосуществует с ассоциацией Ol + Opx + Grt. В околосolidусных экспериментах при 8 ГПа и 1200 °C и при 10 ГПа и 1262 °C помимо силикатов диагностированы  $K_2(Mg,Fe)(CO_3)_2$  ( $K_2Mg$ ) и магнезит (Mgs). При 1200 °C частичный расплав (без учета SiO<sub>2</sub>) содержит 40.8 мол%  $K_2CO_3$ , 45.5 мол%  $MgCO_3$ , 6.0 мол%  $FeCO_3$  и 5.5 мол%  $CaCO_3$ . С увеличением температуры от 1200 до 1400 °C состав расплава меняется от  $42K_2CO_3 \cdot 58Ca_{0.1}Mg_{0.8}Fe_{0.1}CO_3$  до

$29\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 71\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{CO}_3$ , при этом концентрация  $\text{SiO}_2$  в расплаве возрастает от 1.1 до 4.8 мол%. В данном температурном интервале тренд изменения состава частичного расплава В11 совпадает с положением ликвидуса псевдобинарной системы  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  (Рис. 6.1.4) (Shatskiy et al., 2013, 2014b).

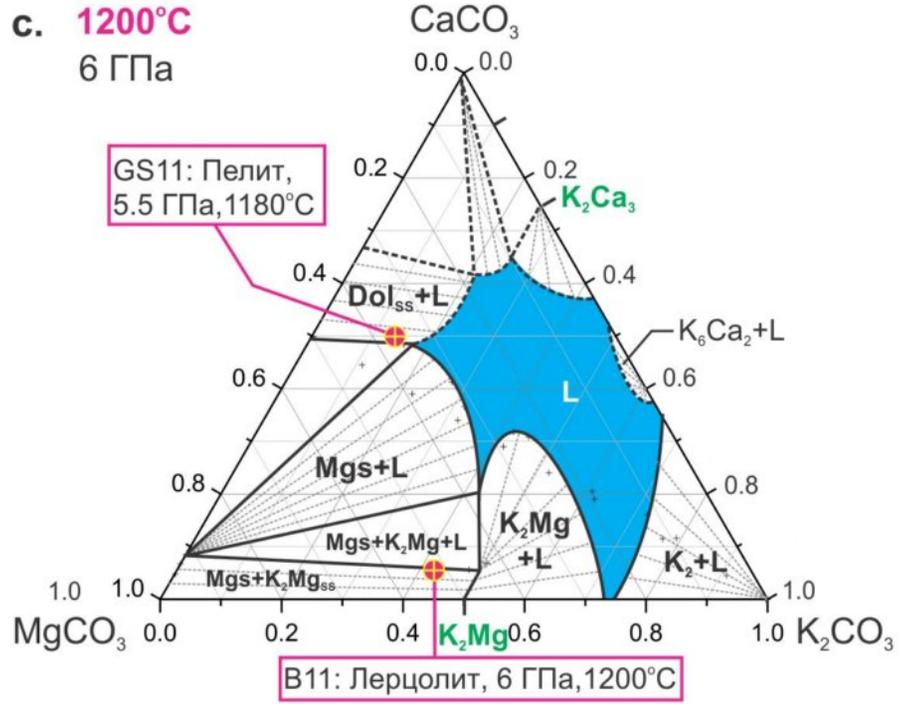


**Рис. 6.1.4.** Сравнение состава частичных расплавов в системе К-содержащий карбонатизированный лерцолит (Brey et al., 2011) с составами расплавов в системах  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  при ГПа.

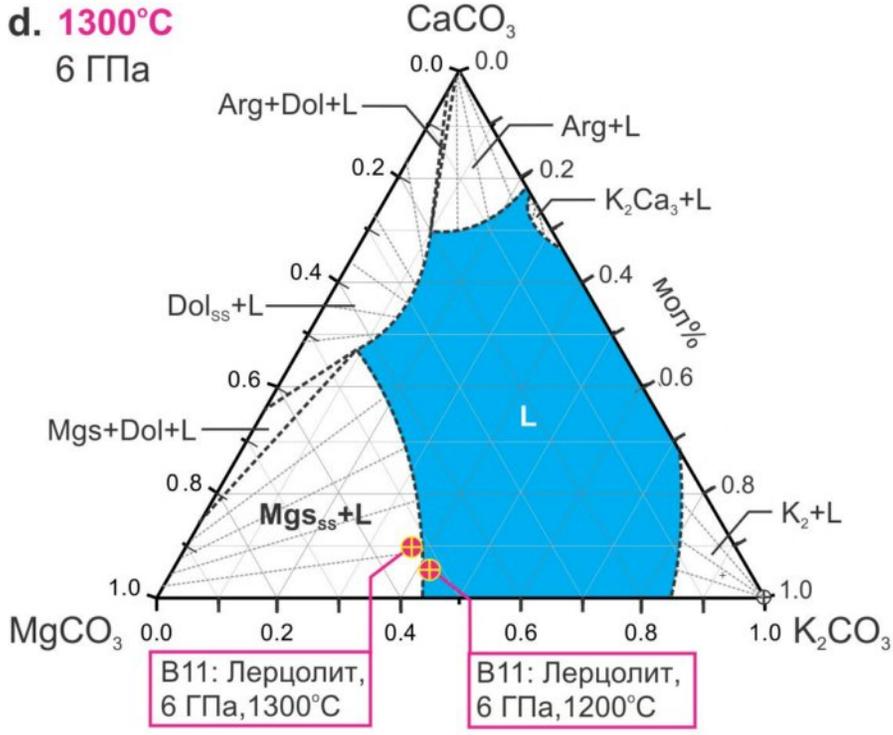
На основании вариации объемной фракции расплава Брай с соавторами заключили, что солидус В11 расположен около 1100 °С при 6 ГПа (Brey et al., 2011), что на 100-150 °С ниже температуры начала плавления ассоциации  $\text{K}_2\text{Mg} + \text{Mgs}$ . Также сообщается, что при 10 ГПа и 1262 °С ассоциация  $\text{K}_2\text{Mg} + \text{Mgs}$  сосуществует с карбонатным расплавом (Brey et al., 2011). Это означает, что начало плавления в системе В11 не может контролироваться эвтектикой (котектикой) в псевдобинарной системе на отрезке между  $\text{K}_2(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$  и  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ . Эти данные указывают на участие дополнительного, кальциевого, компонента в реакции плавления в системе В11. Перераспределение Са из силикатной в карбонатную составляющую системы В11 может происходить

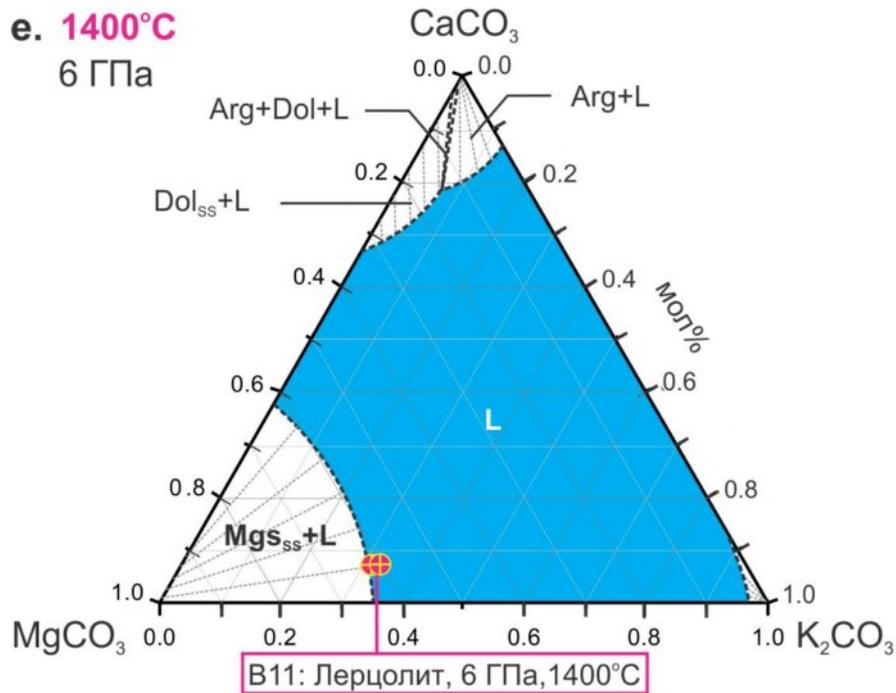


**с. 1200°C**  
6 ГПа



**d. 1300°C**  
6 ГПа





**Рис. 6.1.5.** Составы расплавов, полученных в системах B11 = лерцолит-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> (Brey et al., 2011) и GS11 = калиевый карбонатизированный пелит (Grassi and Schmidt, 2011), нанесенные на изотермические сечения системы K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа.

при взаимодействии CPx с Mgs по реакции (10), которая реализуется выше 3-4 ГПа (Brey et al., 1983; Dalton and Presnall, 1998a; Dasgupta and Hirschmann, 2007).

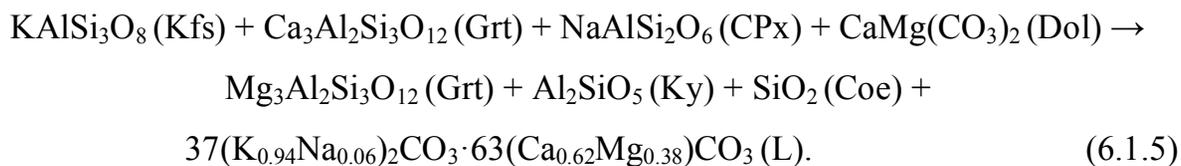
Согласно фазовым взаимоотношениям, установленным в системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа, K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и MgCO<sub>3</sub> могут сосуществовать с расплавом в интервале 1000-1200 °С. На основании этих данных минимальная температура солидуса системы К-лерцолит-CO<sub>2</sub> может составлять 1000 °С при 6 ГПа. По нашим данным при этих параметрах околосолидусный расплав имеет К-Са-доломитовый состав [36K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·64Ca<sub>0.65</sub>Mg<sub>0.35</sub>CO<sub>3</sub>]. С увеличением температуры до 1300 °С состав расплава смещается в сторону К-магнезитового [42K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·58(Ca<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.9</sub>)CO<sub>3</sub>] (Рис. 26b), близкого по составу к частичным

расплавам в системе B11 при 1200 °C [42K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·58Ca<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>CO<sub>3</sub>] и 1300 °C [37K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·63Ca<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.1</sub>CO<sub>3</sub>] (Brey et al., 2011)<sup>3</sup> (Рис. 6.1.5 и 6.1.6).

### **6.1.8. Плавление карбонатизированного пелита в присутствии калия**

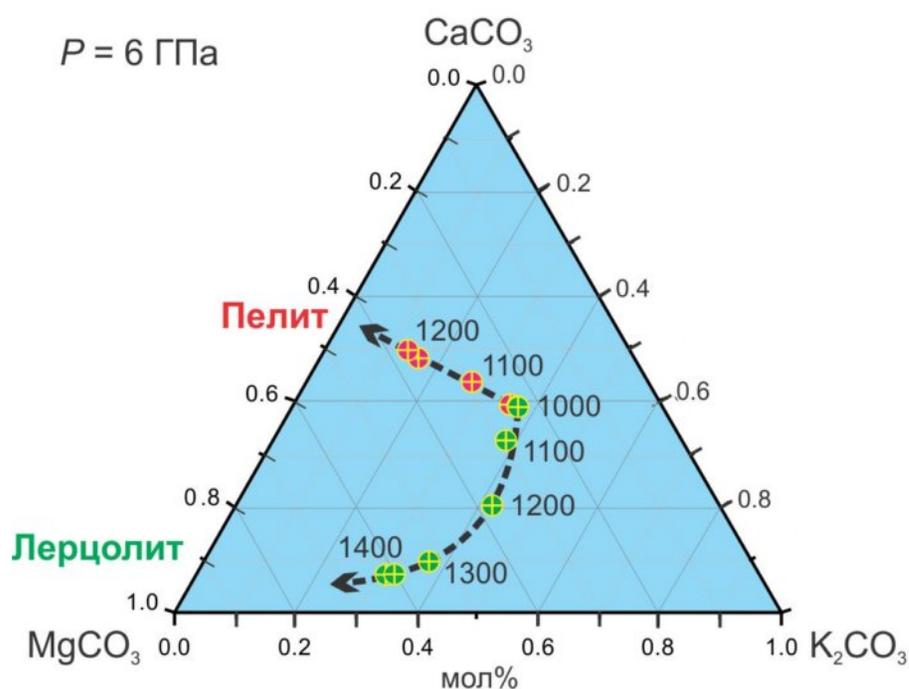
Субдуцируемые осадки являются одним из вероятных источников летучих компонентов в мантии. Теоретические расчеты указывают на то, что большая часть H<sub>2</sub>O покидает субдукционные плиты на малых глубинах в результате низкотемпературных реакций дегидратации (Kerrick and Connolly, 2001b; a). Вместе с тем CO<sub>2</sub> в виде карбонатов субдуцируется в глубинные горизонты мантии.

В ходе исследований фазовых взаимоотношений в калиевом карбонатизированном пелите (GS11) (Grassi and Schmidt, 2011) установлено, что в интервале 5.5-6.5 ГПа температура солидуса системы составляет около 1070 °C, а состав субсолидусной ассоциации представлен калиевым полевым шпатов (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 К-Са доломитового расплава. Состав расплава очень чувствителен к изменению температуры 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 °C 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 °C и 5.5 ГПа (Grassi and Schmidt, 2011). Плавление контролируется следующей реакцией:



<sup>3</sup> Согласно данным Шацкого и соавторов (Shatskiy et al., in preparation) в тройной системе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> при 6 ГПа резкий переход от К-доломитового к К-магнезитовому составу расплава происходит между 1200 и 1300 °C. В системе B11 расплав с К-магнезитовым составом установлен уже при 1200 °C. Небольшое различие в температуре (≤100 °C) вероятнее всего связано с присутствием Fe компонента, смещающего поверхность ликвидуса в более низкотемпературную область.

Состав околосolidусного расплава  $[37(\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06})_2\text{CO}_3 \cdot 63(\text{Ca}_{0.62}\text{Mg}_{0.38})\text{CO}_3]$  в системе GS11 при 1100 °С и 8 ГПа (Grassi and Schmidt, 2011) совпадает с составом расплава  $[36\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 64(\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.35})\text{CO}_3]$  в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  в точке минимума плавления при 1000 °С и 6 ГПа (Рис. 6.1.5а). Состав расплава  $[14(\text{K}_{0.74}\text{Na}_{0.26})_2\text{CO}_3 \cdot 86(\text{Ca}_{0.58}\text{Mg}_{0.42})\text{CO}_3]$  в системе GS11 при 1180 °С и 5.5 ГПа (Grassi and Schmidt, 2011) совпадает с составом расплава  $[16\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 84(\text{Ca}_{0.58}\text{Mg}_{0.42})\text{CO}_3]$  в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 1200 °С и 6 ГПа (Рис. 6.1.5b). Таким образом, несмотря на разные субsolidусные калийсодержащие фазы ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  в карбонатизированном пелите и  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  в карбонатной системе) тренды изменения состава расплавов с температурой в обеих системах совпадают (Рис. 6.1.6).



**Рис. 6.1.6.** Предполагаемые тренды изменения составов частичных расплавов в K-содержащем карбонатизированном перидотите и пелите на основании данных по фазовым взаимоотношениям в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  при 6 ГПа и данных по плавлению в модельном перидотите (Brey et al., 2011) и пелите (Grassi and Schmidt, 2011). Цифрами обозначены температуры в градусах Цельсия.

## **6.2. Механизм и скорость миграции карбонатитовых расплавов в мантии**

Средние концентрации углерода и водорода в мантии не превышают 100-230 и 20-120 г/т, соответственно (Javoy, 1997; McDonough, 2003). Поэтому образование карбонатитовых и водно-силикатных расплавов предполагает их сегрегацию из объемов мантии в сотни раз превышающих объемы данных расплавов. Аномальное обогащение этих расплавов несовместимыми элементами (Tomlinson et al., 2005; Zedgenizov et al., 2007; Klein-BenDavid et al., 2010; Логвинова и др., 2011) указывают на длительный процесс их сегрегации из больших объемов пород. Вместе с тем, вопрос о том каков механизм и движущая сила перемещения данных расплавов в мантии остается открытым.

На глубинах свыше 100-150 км мантия не содержит непрерывной сети интерстиций, заполненных частичным расплавом, то есть не имеет непрерывной сети готовых каналов, через которые может осуществляться направленное перемещение расплава и его сегрегация, как это происходит в случае базальтов в астеносферной мантии (Yoshino et al., 2006, 2009, 2010). Глубинная мантия представлена монолитным кристаллическим агрегатом.

Чтобы осуществить направленное движение расплава через кристаллическую матрицу (породу) необходим эквивалентный поток силиката в обратном направлении (Riley et al., 1990). Теоретически обратный поток можно реализовать путем пластического течения силикатной породы (Riley et al., 1990; Riley and Kohlstedt, 1991; King et al., 2011). Однако, этот процесс крайне медленный, поскольку лимитируется твердофазной диффузией кремния в силикатах (Yamazaki et al., 2000; Dobson et al., 2008; Shimojuku et al., 2009; Shatskiy et al., 2010; Fei et al., 2012). С другой стороны, обратный поток силиката может происходить непосредственно через расплав, путем его перекристаллизации через расплав (Watson, 1982; Jurewicz and Watson, 1984; Stevenson, 1986; Hammouda and Laporte, 2000). Этот процесс, так называемый механизм “растворения-пересадения” (Whitman, 1926), включает растворение силиката на фронте движения → диффузию растворенного

силиката через слой расплава → кристаллизацию силиката позади включения или слоя расплава (Рис. 6.2.1). Для того чтобы оценить скорость движения обособленных порций расплава через силикатную мантию необходимо знать коэффициенты диффузии силикатных компонентов ( $D$ ) в карбонатитовом и водно-карбонатитовом расплавах при мантийных параметрах.



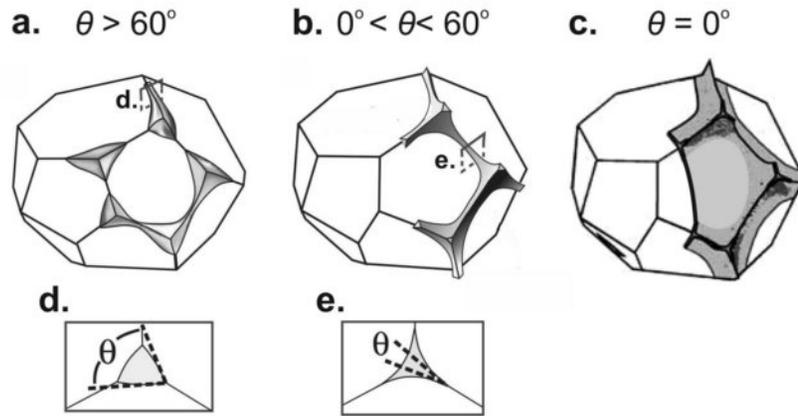
**Рис. 6.2.1.** Схематическая иллюстрация движения изолированного включения равновесного раствора через кристаллическую матрицу путем механизма растворения-пересадки.

Коэффициенты диффузии  $MgSiO_3$  и  $Mg_2SiO_4$  в модельных расплавах при параметрах переходной зоны и нижней мантии, полученные в настоящей работе совпадают, в пределах порядка, с коэффициентами диффузии компонентов в карбонатных расплавах и водном флюиде при низких давлениях (Рис. 5.6.3). Эти значения на 10-12 порядков выше коэффициентов диффузии Si в породообразующих мантийных минералах (Yamazaki et al., 2000; Shimojuku et al., 2009; Shatskiy et al., 2010; Fei et al., 2012). Следовательно, транспорт расплава путем механизма растворения-пересадки, экспериментально опробованный при 1 ГПа на карбонатитовом расплаве (Hammouda and Laporte, 2000), может быть перенесен и на большие глубины, вплоть до верхних горизонтов нижней мантии.

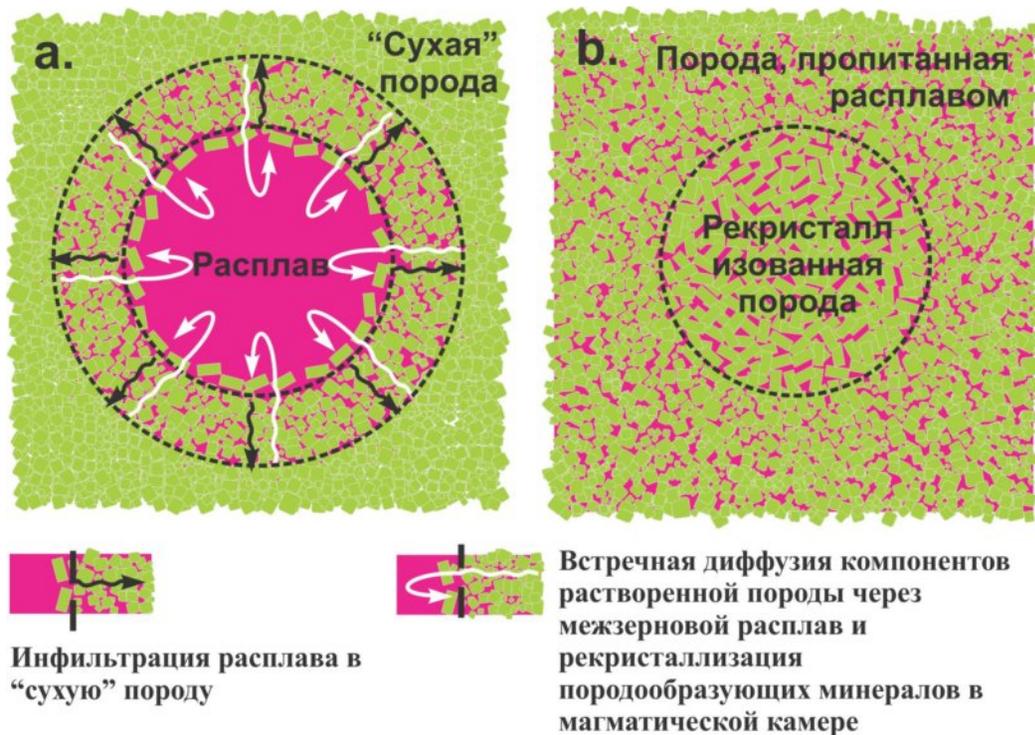
В случае механизма растворения-переотложения, скорость перемещения жидких включений в породе прямо пропорциональна потоку растворенного силиката через жидкость. Поток силикатного компонента пропорционален его коэффициенту диффузии в жидкости и градиенту концентраций:  $f_D = D \times \Delta C / l$ , где  $l$  – длина диффузионного пробега. Таким образом, высокие коэффициенты диффузии силикатов в расплаве являются необходимым, но недостаточным параметром, гарантирующим быструю миграцию его изолированных порций. Вторым важным параметром является движущая сила процесса, определяющая направление движения и обеспечивающая концентрационный градиент в расплаве. Далее рассмотрим движущие силы, которые можно ожидать в мантии, а именно поверхностное натяжение (Watson, 1982), температурный градиент (Whitman, 1926), разность растворимостей стабильной и метастабильной фазы (Wentorf, 1971) и градиент напряжений (Гегузин and Кружанов, 1979).

### ***6.2.1. Роль поверхностного натяжения и модель инфильтрации***

При условии малых углов смачивания ( $< 60^\circ$ ) (Рис. 6.2.2) “сухая” порода имеет большую поверхностную энергию, чем порода смоченная расплавом (Watson, 1982; Stevenson, 1986; Riley et al., 1990). Поэтому в соответствии с принципом минимизации поверхностной энергии обособленный расплав стремится просочиться во вмещающую породу, чтобы смочить межзерновые границы кристаллического агрегата. Поскольку при мантийных параметрах угол смачивания перидотита карбонатитовым и водно-силикатным расплавами меньше  $60^\circ$  (Hunter and McKenzie, 1989; Minarik and Watson, 1995; Yoshino et al., 2007) эти расплавы (находящиеся в химическом равновесии с окружающей мантией) должны рассеиваться в результате инфильтрации расплава в межзерновое пространство. Данный процесс происходит путем растворения силиката вдоль границ зерен, его диффузию через расплав и кристаллизацию на стенках магматической камеры (Hammouda and Laporte, 2000) (Рис. 6.2.3).



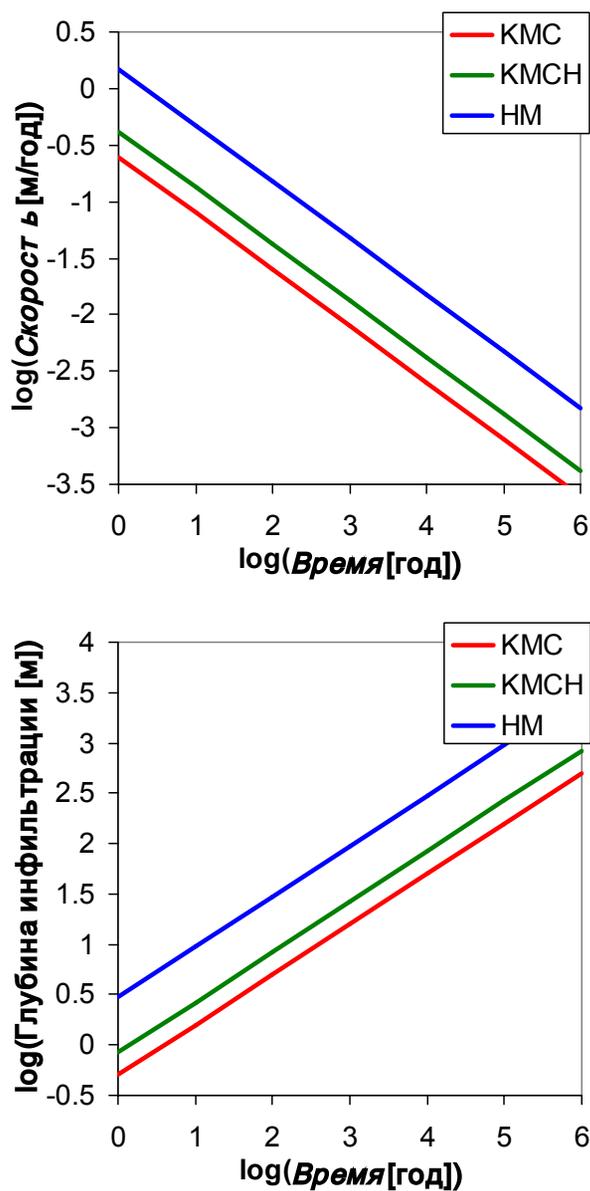
**Рис. 6.2.2.** Геометрия межзернового расплава в зависимости от угла смачивания,  $\theta$ , при условии избытка расплава (Watson and Brenan, 1987; Takei, 2002; Wark et al., 2003). (a) Изолированные капли расплава у вершинных форм. (b) Непрерывная сеть каналов вдоль ребер. (c) Полное смачивание, непрерывная пленка расплава на границе зерен.



**Рис. 6.2.3.** Рассеивание магматической камеры по механизму растворения-пересадения. Движущей силой процесса является разность поверхностных энергий “сухой” и смоченной расплавом породы. Процесс сопровождается растворением межзерновых границ в расплаве/растворе (вследствие чего формируются интерстиции заполненные расплавом), диффузионным транспортом растворенных компонентов через в магматическую камеру и кристаллизацией (выпадением из расплава/раствора) породообразующих минералов на

стенках магматической камеры. (а) Иллюстрация начальной стадии процесса. (б) Иллюстрация финальной стадии.

Экспериментально установлено, что 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  $D_\phi \approx 1.8 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с – коэффициент диффузии фракции расплава в породе. Данный коэффициент имеет сходные значения с коэффициентам диффузии ионов в карбонатитовом расплаве ( $D_\phi \approx D$ ) (Hammouda and Laporte, 2000). Коэффициенты диффузии, установленные в данной работе, согласуются, в пределах порядка, с данными (Hammouda and Laporte, 2000). Исходя из этого в глубинной мантии следует ожидать столь же высоких скоростей инфильтрации (рассеивания расплава), как и в приповерхностных условиях. Очевидно, что быстрая ненаправленная инфильтрация расплава во вмещающую породу должна приводить к исчезновению магматических камер (Рис. 6.2.3b). Однако, высокие скорости инфильтрации, наблюдаемые в миллиметровых экспериментальных объемах (Hammouda and Laporte, 2000), быстро убывают при увеличении глубины инфильтрации до геологически значимых километровых масштабов (Рис. 6.2.4). Это связано с увеличением длины диффузионного пробега атомов силиката 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, относится 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.

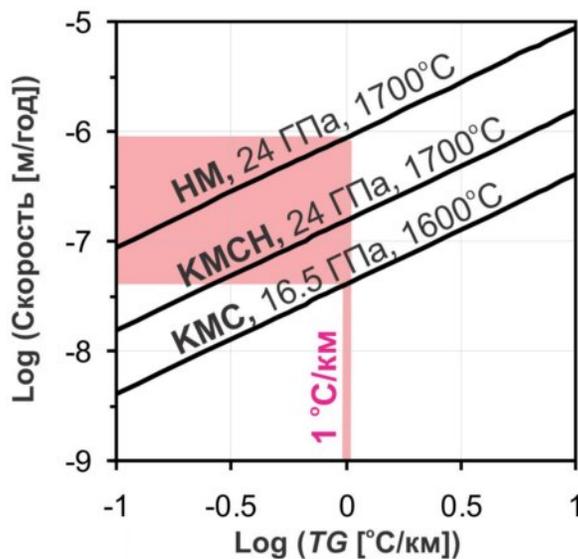


**Рис. 6.2.4.** Динамика изменения скорости (а) и глубины (б) инфильтрации расплавов с момента начала инфильтрации. КМС =  $K_2Mg(CO_3)_2 + 16.8 \text{ мас\% } Mg_2SiO_4$  при 16.5 ГПа и 1600 °С, КМСН =  $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 47.4 \text{ мас\% } MgSiO_3$  при 24 ГПа и 1700 °С и НМ =  $H_2O + 88.8 \text{ мас\% } MgSiO_3$  при 24 ГПа и 1700 °С.

### 6.2.2. Миграция расплава в поле температурного градиента

Максимальные температурные неоднородности в мантии локализованы в термохимических плюмах. Их максимальные значения достигают 1 °С/км в латеральном направлении (Steinberger and Antretter, 2006). Скорость миграции дисперсных включений, вызванная температурным градиентом, может быть

рассчитана из уравнения:  $v = f / M_{solute} / \rho_{solution}$ , где  $f_D$  – поток силиката,  $M_{solute}$  – молярная масса силиката и  $\rho_{solution}$  – плотность расплава. Поток силиката рассчитали, используя уравнение (5.2.3). Молярный объемы  $Mg_2SiO_4$  вадслеита ( $3.92 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{мол}$  при 1600 °С и 16.5 ГПа и  $MgSiO_3$  перовскита ( $2.34 \text{ м}^3/\text{мол}$  при 1700 °С и 24 ГПа) взяты из соответствующих уравнений состояний (Katsura et al., 2009a; Katsura et al., 2009b; Katsura et al., 2009c). Полученные скорости миграции варьируют от  $4 \times 10^{-8}$  до  $8 \times 10^{-7}$  м/год (Рис. 6.2.5).



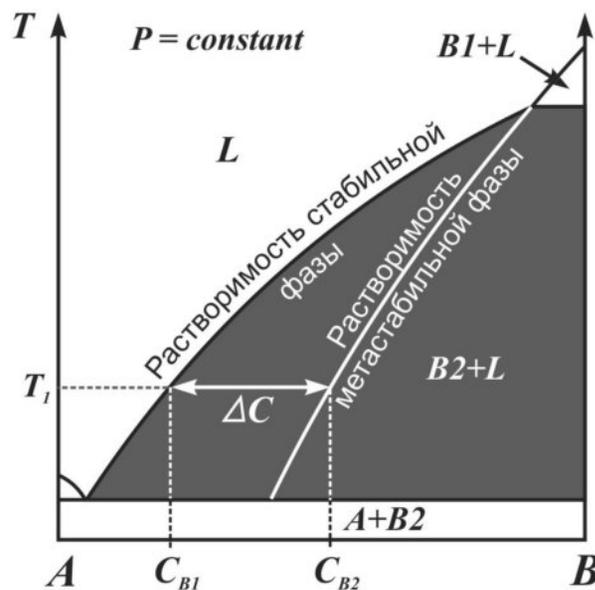
**Рис. 6.2.5.** Зависимость скорости инфильтрации расплавов от величины температурного градиента,  $TG$ . КМС =  $K_2Mg(CO_3)_2 + 16.8 \text{ мас\% } Mg_2SiO_4$  при 16.5 ГПа и 1600 °С, КМСН =  $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 47.4 \text{ мас\% } MgSiO_3$  при 24 ГПа и 1700 °С и НМ =  $H_2O + 88.8 \text{ мас\% } MgSiO_3$  при 24 ГПа и 1700 °С.

Это на 4-7 порядков медленнее, чем скорости подъема предполагаемые для 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, 30 м для расплава КМСН и 200 м для расплава НМ. Очевидно, что столь незначительные расстояния не позволяют рассматривать температурный

градиент в качестве потенциальной движущей силы сегрегации расплавов в мантии в отличие от НРНТ экспериментов.

### 6.2.3. Миграция расплава, обусловленная $\Delta\mu$ стабильной и метастабильной фазы

Предполагают, что низкобарические силикатные полиморфы могут погружаться в глубинную мантию в пределах холодных субдуцируемых плит и сохраняться метастабильно вне поля своей термодинамической устойчивости (Kubo et al., 1998; Green II, 2007). Вместе с тем субдуцированный материал, карбонатсодержащие метапелиты и гидротермально измененные океанические базальты, могут подвергаться частичному плавлению в условиях сублитосферной мантии (Grassi and Schmidt, 2011; Litasov et al., 2013a; Litasov et al., 2013b). Разница в растворимостях стабильной и метастабильной фазы (как, например, в случае кварца и стишовита) может достигать десятков весовых процентов (Shatskiy et al., 2010) (Рис. 6.2.6), что на порядок выше, чем



**Рис. 6.2.6.** Схематическая  $T$ - $X$  диаграмма эвтектического типа, иллюстрирующая разность растворимостей,  $\Delta C = C_{B2} - C_{B1}$ , стабильной,  $B2$ , и метастабильной,  $B1$ , полиморфных модификаций соединения  $B$ . Легкоплавкий компонент  $A$  выступает в роли растворителя.

разность растворимостей реализованная в наших экспериментов с использованием температурного градиента. Исходя из этого скорости миграции карбонатитового и водно-силикатного расплава в сторону метастабильных доменов океанической плиты могут достигать  $10^3$  и  $10^4$  м/год, соответственно. Предположительно эта движущая сила способна вызывать миграцию расплавов в направлении термодинамических границ фазовых переходов таких как оливин-вадслеит на глубине 410 км. Несмотря на видимую эффективность, очевидно, что обстановки в которых возможна реализация движения расплава под влиянием данной движущей силы весьма специфичны для мантии. Поэтому, если данный процесс и реализуется в мантии, его распространенность ограничена.

#### **6.2.4. Миграция в поле механических напряжений**

Типичные значения механических напряжений в конвективной мантии оцениваются на уровне 0.1-10 МПа (Karato, 2010). Различие в растворимости напряженных участков кристаллов и участков кристаллов свободных от напряжений при фиксированных физико-химических  $P$ - $T$ - $X$ - $f(\text{O}_2)$  параметрах среды можно выразить уравнением:

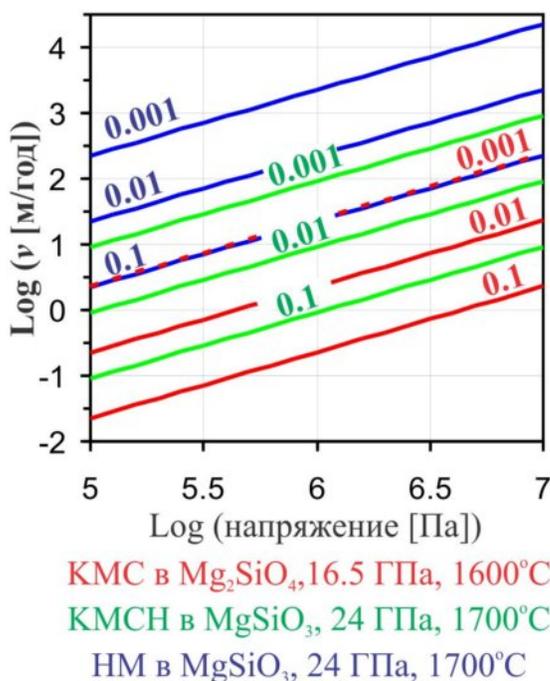
$$\Delta C' = C'_E \frac{\sigma V_m}{RT}. \quad (6.2.1)$$

Данное уравнение предложено ранее Эллиоттом (Elliott, 1973). С термодинамической точки зрения (Lehner and Bataille, 1984; Heidug, 1995) данное уравнение справедливо не только для растворимости минерала в объемном растворе, но и в тонких межзерновых пленках раствора, существующих благодаря расклинивающему давлению (disjoining pressure). Объединяя уравнение (5.2.1) и (6.2.1) диффузионный поток растворенного вещества можно описать уравнением:

$$f_D = \frac{DC'_E \sigma V_m}{l RT}. \quad (6.2.2)$$

Разность растворимостей вызывает растворение деформированного кристаллического вещества, диффузию растворенного вещества через раствор и рост совершенных кристаллов позади включения или движущегося слоя раствора (расплава). Данный процесс был продемонстрирован ранее на примере движения индивидуальных включений и пленок равновесного водного раствора соли в кристалле KCl в направлении максимума напряжений (Гегузин and Кружанов, 1979; Гегузин et al., 1985).

Скорость миграции изолированных порций 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 (Рис. 6.2.7).



**Рис. 6.2.7.** Зависимость скорости миграции дисперсных включений расплава от величины механического напряжения. КМС =  $K_2Mg(CO_3)_2 + 16.8 \text{ мас\% } Mg_2SiO_4$  при 16.5 ГПа и 1600 °С, КМСН =  $K_2Mg(CO_3)_2 \times 2H_2O + 47.4 \text{ мас\% } MgSiO_3$  при 24 ГПа и 1700 °С и НМ =  $H_2O + 88.8 \text{ мас\% } MgSiO_3$  при 24 ГПа и 1700 °С. Цифры на графике обозначают размер включений в мм.

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 и НМ расплавов – 9 и 225 м/год при 24 ГПа и 1700 °С. (Рис. 6.2.7). Для сравнения скорость подъема мантийных плюмов не превышает нескольких сантиметров в год (Smith and Lewis, 1999), что на 1-3 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-пересадки.

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 and Шацкий, 2012), границы которых являются наиболее напряженными зонами, в которых происходила интенсивная деформация мантийных пород (van Thienen et al., 2003). Примерами таких пород являются деформированные гранатовые лерцолиты, вынесенные кимберлитами с глубин 170-250 км (Boyd, 1973; Boyd and Nixon, 1975; Sobolev, 1977; Jaques et al., 1990; Agashev et al., 2008; Агашев et al., 2010; Agashev et al., 2013). 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

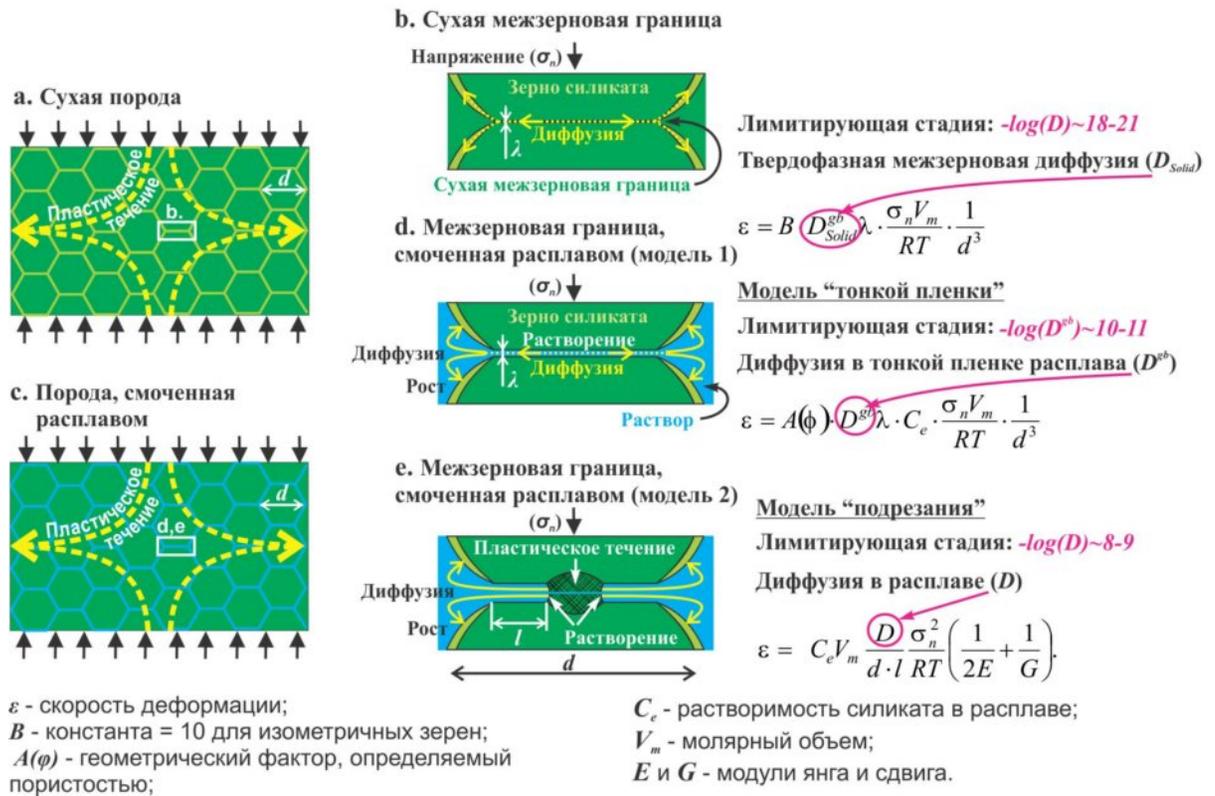
субкратонной мантии непосредственно перед их выносом на поверхность кимберлитами (Green and Gueguen, 1974). Наши данные свидетельствуют о том, что в условиях интенсивных деформаций, характерных для конвективной мантии и плюмов, дисперсные включения карбонатитового и водно-силикатного расплавов, заключенные в монолитной силикатной породе, способны мигрировать путем механизма растворения-переосаждения и концентрироваться в деформируемом слое пород на фронте плюма и в его периферических частях. Данный 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.

#### ***6.2.5. 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) (Рис. 6.2.8А). Коэффициенты диффузии кремния в мантийных пороодообразующих 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 (Рис. 6.2.8С), 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. Доля смоченной поверхности определяется углом смачивания и процентным содержанием расплава. 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 порообразующих 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 лимитируемую скоростью диффузии силикатных компонентов в межзерновом расплаве (dissolution-precipitation или pressure- solution creep) (Weyl, 1959; Rutter, 1983; Urai et al., 1986; Karcz et al., 2008). Данный механизм объясняет большую скорость подъема термохимических плюмов, в разы превышающую скорости срединномантийной конвекции (Burke et al., 2008; Добрецов and 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-Ca-доломитовый состав протокимберлитового расплава (Шарыгин et al., 2013) являются прямым доказательством данного предположения.



**Рис. 6.2.8.** Механизмы деформации “сухой” (А, В) и “смоченной” (С-Е) породы. (А, В) Пластическое течение сухой мантии лимитируется скоростью твердофазной диффузии ( $D_{Solid}$ ). (С-Е) Пластическое течение породы смоченной карбонатитовым расплавом лимитируется скоростью диффузии силикатных компонентов в тонкой ( $\ll 1$  мкм) пленке расплава ( $D^{gb}$ ) (D), либо скоростью диффузии в слое карбонатитового расплава ( $D$  – объемная диффузия) (E), где  $D^{gb}$  на один два порядка ниже, чем  $D$ . Уравнения для скоростей деформации ( $\epsilon$ ) в каждом случае, приведены с правой стороны рисунка. Вязкость:  $\eta = \sigma_n / \epsilon$ , где  $\sigma_n$  - напряжение.

## 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 Ca являются неотъемлемой характеристикой карбонатных расплавов, образующихся в основании литосферной мантии (1000-1200 °С и  $6.0 \pm 0.5$  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 ( $TG_{\text{Max}} = 1 \text{ °С/км}$  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 ( $\sim 1 \text{ МПа}$ ) 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.

## ЛИТЕРАТУРА

- Агашев А.М., Похиленко Н.П., Черепанова Ю.В. и Головин А.В. Геохимическая эволюция пород основания литосферной мантии по результатам изучения ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитов трубки Удачная // Доклады Академии наук. - 2010. - Т. 432. - № 4. - С. 510-513.
- Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А. и Соболев Н.В. Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // Доклады Российской Академии Наук. - 1999. - Т. 374. - № 1. - С. 91-93.
- Буланова Г.П. и Павлова Л.П. Ассоциация магнезиального перидотита в алмазе из трубки "Мир" // Доклады Академии Наук СССР. - 1987. - Т. 295. - № 6. - С. 1452-1456.
- Гегузин Я.Е. и Кружанов В.С. Движение и деформация включений в кристалле NaCl в поле температурного градиента // Физика твердого тела. - 1973. - Т. 15. - № 1. - С. 165-171.
- Гегузин Я.Е., Дзюба А.С. и Кружанов В.С. Исследование поведения жидких включений в кристалле в поле температурного градиента // Кристаллография. - 1975. - Т. 20. - № 2. - С. 383-391.
- Гегузин Я.Е., Дзюба А.С. и Кружанов В.С. Движение газовой-жидких включений в кристалле в поле температурного градиента // Кристаллография. - 1978. - Т. 23. - № 4. - С. 880-881.
- Гегузин Я.Е. и Кружанов В.С. Движение жидкого включения в монокристалле в поле градиента напряжений // Кристаллография. - 1979. - Т. 24. - № 4. - С. 866-867.
- Гегузин Я.Е., Кружанов В.С. и Старухина Л.В. Влияние жидкой прослойки между кристаллом и включением на скорость его движения // Кристаллография. - 1985а. - Т. 30. - № 6. - С. 1210-1212.

- Гегузин Я.Е., Кружанов В.С. и Старухина Л.В. Жидкие включения в кристалле с фазовой границей в поле температурного градиента // Кристаллография. - 1985b. - Т. 30. - № 4. - С. 786-791.
- Гершанов В.Ю., Гармашов С.И. и Матюшина Л.И. Моделирование массопереноса в кинетическом эксперименте, основанном на миграции плоских прослоек раствора в расплаве в поле градиента температуры // Кристаллография. - 2009. - Т. 54. - № 2. - С. 374-381
- Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П., Мальковец В.Г., Колесов Б.А. и Соболев Н.В. Вторичные включения расплава в оливине неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия // Доклады Академии Наук. - 2003. - Т. 388. - № 3. - С. 369-372.
- Головин А.В., Шарыгин В.В. и Похиленко Н.П. Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология. - 2007. - Т. 15. - № 2. - С. 1-17.
- 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. - № 11. - С. 1455-1475.
- Дорошев А.М. и Логвинов В.М. Фазовые превращения  $Be_2SiO_4$  и  $BaCO_3$  при высоких давлениях // Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии /. - Новосибирск: Институт Геологии и Геофизики АН СССР, 1982. - сс. 5-29.
- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. и Шацкий В.С. Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита // Доклады Академии Наук. - 2007. - Т. 415. - № 6. - С. 800-803.
- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д. и Гриффин В.Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из

- россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и Геофизика. - 2011. - Т. 52. - № 11. - С. 1649-1664.
- Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. и Кузьмин Д.В. Высокобариевая слюда в оливинах Гулинского массива (Маймеча-Котуйская провинция, Сибирь) // Геология и Геофизика. - 2012. - Т. 53. - № 11. - С. 1572-1579.
- Кружанов В.С. и Старухина Л.В. Поведение жидких включений в кристалле в силовом поле центрифуги // Кристаллография. - 1983. - Т. 28. - № 2. - С. 372-376.
- Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Отани Э. и Похиленко Н.П. Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // Доклады Академии Наук. - 2010. - Т. 435. - № 5. - С. 667-672.
- Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т. и Жариков В.А. Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7-11 ГПа // Доклады Академии Наук. - 1997. - Т. 355. - № 5. - С. 669-672.
- Литвин Ю.А. и Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5-7 ГПа и 1200-1570°C // Доклады Академии Наук. - 2000. - Т. 372. - № 6. - С. 808-811.
- Логвинов В.М. и Дорошев А.М. Фазовые превращения в карбонатах Mg, Ca, Sr и Ba при давлениях до 160 кбар // Силикатные системы при высоких давлениях / Малиновский И.Ю., Нехаев П.Ю. и Дорошев А.М. - Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1983. - сс. 47-56.
- Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П. и Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика. - 2011. - Т. 52. - № 11. - С. 1634-1648.

- Малиновский И.Ю. и Ран Э.Н. Несферические многопуансонные аппараты с гидростатическим приводом // Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975) / Соболев В.С., Годовиков А.А., Малиновский И.Ю. et al. - Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1975а. - сс. 144-148.
- Малиновский И.Ю. и Ран Э.Н. Зависимость усилия внешней ступени "разрезной сферы" от числа пуансонов // Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975) / Соболев В.С., Годовиков А.А., Малиновский И.Ю. et al. - Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1975b. - сс. 139-143.
- Малиновский И.Ю., Годовиков А.А., Ран Э.Н. и Дорошев А.М. Разработка новой аппаратуры сверхвысокого давления // Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным /. - Новосибирск: Институт геологии и геофизики, СО АН СССР, 1976. - сс. 147-149.
- Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И., Годовиков А.А. и Соболев Н.В. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа "разрезная сфера" // Доклады Академии Наук СССР. - 1990. - Т. 315. - № 5. - С. 1221-1224.
- Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М. и Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика. - 1997. - Т. 38. - № 5. - С. 882-906.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М. и Соболев Н.В. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат-углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и Геофизика. - 1998а. - Т. 39. - № 12. - С. 1780-1792.

- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф. и Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза в системах  $\text{CaCO}_3\text{-C}$ ,  $\text{MgCO}_3\text{-C}$  и  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{-C}$  // Доклады Российской Академии Наук. - 1998b. - Т. 363. - № 8. - С. 1156-1159.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г. и Соболев В.С. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и Геофизика. - 2005. - Т. 46. - № 12. - С. 1290-1303.
- Перчук А.Л., Давыдова В.В., Бурхард М., Мареш В.В., Шертл Х.П., Япаскурт В.О. and Сафонов О.Г. Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива // Геология и Геофизика. - 2009. - V. 50. - № 12. - P. 1487-1505.
- Похиленко Н.Л., Алифирова Т.А. и Юдин Д.С.  $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$  - датирование флогопита из мантийных ксенолитов: свидетельства древнего глубинного метасоматоза литосферы Сибирского кратона // Доклады Академии Наук. - 2013. - Т. 449. - № 1. - С. 76-79.
- Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. и Паньков М.С. Аппарат высокого давления "разрезная сфера" // Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973) / Годовиков А.А., Соболев В.С. и Фурсенко Б.А. - Новосибирск: 1974. - сс. 165-169.
- Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. и Пальянов Ю.Н. Аппарат высокого давления типа "Разрезная сфера" // Физические исследования при высоких давлениях / Лайсаара А.И. - Таллин: Институт физики, Академия наук Эстонской ССР, 1977. - Т. Часть 1 Аппаратура и методика эксперимента. - сс. 7-10.
- Скворцова З.Н. Деформация по механизму растворения-переосаждения как форма адсорбционного пластифицирования природных солей // Коллоидный журнал. - 2004. - Т. 66. - № 1. - С. 5-15.

- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии = ed. Соболев В.С. - Новосибирск: Наука, 1974: С. 264.
- Соболев Н.В., Бакуменко И.Т., Ефимова Э.С. и Похиленко Н.П. Особенности морфологии микроалмазов, содержания примеси натрия в гранатах, калия в клинопироксенах эклогитов из кимберлитовой трубки Удачная // Доклады Академии Наук СССР. - 1991. - Т. 321. - № 3. - С. 585–591.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М. и Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика. - 2009. - Т. 50. - № 12. - С. 1588-1606.
- Соколова Т.С., Дорогокупец П.И. и Литасов К.Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B<sub>2</sub>-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и Геофизика. - 2013. - Т. 54. - № 2. - С. 237-261.
- Спивак А.В., Дубровинский Л.С. и Литвин Ю.А. Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10—22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов // Доклады Академии Наук. - 2011. - Т. 439. - № 6. - С. 803-806.
- Фейгельсон Б.Н. Некоторые вопросы работы многопуансонных аппаратов // Силикатные системы при высоких давлениях / Малиновский И.Ю., Нехаев П.Ю. и Дорошев А.М. - Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1983. - сс. 62-76.
- Хомяков А.П., Сандомирская С.М. и Малиновский Ю.А. Железистый эйтелит Na<sub>2</sub>(Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - новая минеральная разновидность // Доклады Академии Наук СССР. - 1980. - Т. 255. - № 5. - С. 1256-1259.
- Хохряков А.Ф. и Пальянов Ю.Н. Формы растворения кристаллов алмаза в расплаве СаСО<sub>3</sub> при давлении 7 ГПа // Геология и геофизика. - 2000. - V. 41. - № 9-12. - С. 705-711.

- Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Е. и Похиленко Н.П. Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-восточная при 3–6.5 ГПа и 900–1500 °С // Доклады академии наук. - 2013. - Т. 448. - № 4. - С. 452-457.
- Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г. и Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалиевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и Геофизика. - 2002. - Т. 43. - № 10. - С. 936-946.
- Шацкий А.Ф. Экспериментальное исследование кристаллизации алмаза в щелочных карбонатных и карбонат-силикатных системах [Book Section] // ed. Пальянов Ю.Н. - Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 2003: Vol. кандидатская диссертация.
- Шацкий В.С., Рагозин А.Л. и Соболев Н.В. Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // Геология и Геофизика. - 2006. - Т. 47. - № 1. - С. 105-118.
- Adler H.H. and Kerr P.F. Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals // American Mineralogist. - 1963. - V. 48. - № 7-8. - P. 839-853.
- Agashev A.M., Pokhilenko N.R., Takazawa E., McDonald J.A., Vavilov M.A., Watanabe I. and Sobolev N.V. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada // Chemical Geology. - 2008. - V. 255. - № 3-4. - P. 317-328.
- Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y. and Sharygin I.S. Metasomatism In Lithospheric Mantle Roots: Constraints From Whole-Rock And Mineral Chemical Composition of Deformed Peridotite Xenoliths From Kimberlite Pipe Udachnaya // Lithos. - 2013. - V. 160-161. - № - P. 201-215.

- Akaishi M., Kanda H. and Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // *Journal of Crystal Growth*. - 1990. - V. 104. - № 2. - P. 578-581.
- Al-Shemali M. and Boldyrev A.I. Search for ionic orthocarbonates: Ab initio study of  $\text{Na}_4\text{CO}_4$  // *The Journal of Physical Chemistry A*. - 2002. - V. 106. - № 38. - P. 8951-8954.
- Alt J.C. and Teagle A.H. The uptake of carbon during alteration of ocean crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1999. - V. 63. - № 10. - P. 1527-1535.
- Anderson D.L. and Sammis C. Partial melting in the upper mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 1970. - V. 3. - № - P. 41-50.
- Antao S.M. and Hassan I.  $\text{BaCO}_3$ : high-temperature crystal structures and the  $Pm\bar{c}n \rightarrow R3m$  phase transition at 811 °C // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2007. - V. 34. - № 8. - P. 573-580.
- Anthony T.R. and Cline H.E. The kinetics of droplet migration in solids in an accelerational field // *Philosophical Magazine*. - 1970. - V. 22. - № 179. - P. 893-&.
- Anthony T.R. and Cline H.E. Thermal migration of liquid droplets through solids // *Journal of Applied Physics*. - 1971. - V. 42. - № 9. - P. 3380-&.
- Anthony T.R. and Cline H.E. Thermomigration of biphasic vapor-liquid droplets in solids // *Bulletin of the American Physical Society*. - 1972a. - V. 17. - № 3. - P. 351-&.
- Anthony T.R. and Cline H.E. Effect of thermal and gravitational gradients on movement of liquids and gases in bedded salt // *Transactions of the American Nuclear Society*. - 1972b. - V. 15. - № 1. - P. 90-&.
- Anthony T.R., Boah J.K., Chang M.F. and Cline H.E. Thermomigration processing of isolation grids in power structures // *Ieee Transactions on Electron Devices*. - 1976. - V. 23. - № 8. - P. 818-823.
- Anthony T.R. Grain-driven zone-melting // *Journal of Applied Physics*. - 1984. - V. 56. - № 2. - P. 477-485.

- Arakcheeva A. and Chapuis G. A reinterpretation of the phase transitions in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. - 2005. - V. 61. - № - P. 601-607.
- Araujo D.P., Griffin W.L. and O'Reilly S.Y. Mantle melts, metasomatism and diamond formation: Insights from melt inclusions in xenoliths from Diavik, Slave Craton // *Lithos*. - 2009. - V. 112. - № - P. 675-682.
- Arceo H.B. and Glasser F.P. Fluxing reactions of sulfates and carbonates in cement clinkering II. The system CaCO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *Cement and Concrete Research*. - 1995. - V. 25. - № 2. - P. 339-344.
- Atkinson A. and Taylor R.I. The diffusion of Ni in the bulk and along dislocations in NiO single crystals // *Philosophical Magazine A*. - 1979. - V. 39. - № 5. - P. 581-595.
- Bagdassarov N. and Slutskii A. Phase transformations in calcite from electrical impedance measurements // *Phase Transitions*. - 2003. - V. 76. - № 12. - P. 1015-1028.
- Baker D.R. Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1992. - V. 56. - № 2. - P. 617-631.
- Baker E.H. A high-temperature form of strontium carbonate // *Journal of the chemical society*. - 1962. - V. 484. - № - P. 2525-2526.
- Bandyopadhyay A.K., Chatterjee S., Gopal E.S.R. and Subramanyam S.V. Optimization of gasket thickness in a Bridgman anvil system // *Review of Scientific Instruments*. - 1981. - V. 52. - № 8. - P. 1232-1235.
- Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. and Palyanova G.A. Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: Implications for mantle metasomatism and diamond formation // *Lithos*. - 2012. - V. 128. - № - P. 113-125.
- Becht H.Y. and Struikmans R. A monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate // *Acta Crystallographica Section B: Structural*

- Crystallography and Crystal Chemistry. - 1976. - V. 32. - № 12. - P. 3344-3346.
- Beeman M.L. and Kohlstedt D.L. Deformation of Fine-Grained Aggregates of Olivine Plus Melt at High Temperatures and Pressures // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 1993. - V. 98. - № B4. - P. 6443-6452.
- Bell K. and Simonetti A. Source of parental melts to carbonatites-critical isotopic constraints // Mineralogy and Petrology. - 2010. - V. 98. - № 1-4. - P. 77-89.
- Besson J.M., Nelmes R.J., Hamel G., Loveday J.S., Weill G. and Hull S. Neutron powder diffraction above 10 GPa // Physica B. - 1992. - V. 180. - № - P. 907-910.
- Block S., Dajornada J.A.H. and Piermarini G.J. Pressure-temperature phase-diagram of zirconia // Journal of the American Ceramic Society. - 1985. - V. 68. - № 9. - P. 497-499.
- Bohlen S.R. and Boettcher A.L. The quartz+coesite transformation: A precise determination and the effects of other components // journal of Geophysical Research. - 1982. - V. 87. - № - P. 7073-7078.
- Bottcher M.E. and Reutel C. The Raman spectrum of alpha- $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  // Journal of Raman Spectroscopy. - 1996. - V. 27. - № 11. - P. 859-861.
- Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.L., Perrillat J.P., Guyot F. and Fiquet G. New host for carbon in the deep Earth // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. - 2011. - V. 108. - № 13. - P. 5184-5187.
- Boulard E., Guyot F. and Fiquet G. The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite–siderite solid solutions // Physics and Chemistry of Minerals. - 2012a. - V. 39. - № 3. - P. 239-246.
- Boulard E., Menguy N., Auzende A.L., Benzerara K., Bureau H., Antonangeli D., Corgne A., Morard G., Siebert J., Perrillat J.P., Guyot F. and Fiquet G. Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower

- mantle // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*. - 2012b. - V. 117. - № - P. B02208.
- Boyd F.R. Pyroxen geotherm // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1973. - V. 37. - № 12. - P. 2533-&.
- Boyd F.R. and Nixon P.H. Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa // *Physics and Chemistry of The Earth*. - 1975. - V. 9. - № - P. 431-454.
- Bradshaw R.L. and Sanchez F. Migration of brine cavities in rock salt // *Journal of Geophysical Research*. - 1969. - V. 74. - № 17. - P. 4209-&.
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W. and Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2007. - V. 260. - № 1-2. - P. 1-9.
- Brey G., Brice W.R., Ellis D.J., Green D.H., Harris K.L. and Ryabchikov I.D. Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1983. - V. 62. - № 1. - P. 63-74.
- Brey G.P. and Kohler T. Geothermobarometry in Four-phase Lherzolites II. New Thermobarometers, and Practical Assessment of Existing Thermobarometers // *Journal of Petrology*. - 1990. - V. 31. - № 6. - P. 1353-1378.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V. and Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa // *Journal of Petrology*. - 2008. - V. 49. - № 4. - P. 797-821.
- Brey G.P., Bulatov V.K. and Gurnis A.V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6-10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle // *Chemical Geology*. - 2011. - V. 281. - № 3-4. - P. 333-342.
- Brice W.R. and Chang J.M. Subsolvus phase relations in aragonite-type carbonates. III. The system  $MgCO_3$ - $CaCO_3$ - $BaCO_3$ ,  $MgCO_3$ - $CaCO_3$ - $SrCO_3$ , and  $MgCO_3$ - $SrCO_3$ - $BaCO_3$  // *American Mineralogist*. - 1973. - V. 58. - № - P. 979-985.

- Bridgman P.W. The resistance of 72 elements, alloys, and compounds to 100,000 kg/cm<sup>2</sup> // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. - 1952. - V. 81. - № - P. 165-251.
- Brooker M.H. and Bates J.B. Raman and Infrared Spectral Studies of Anhydrous Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // Journal of Chemical Physics. - 1971. - V. 54. - № 11. - P. 4788-&.
- Brooker M.H. and Wang J.F. Raman and infrared studies of lithium and cesium carbonates // Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 1992. - V. 48. - № 7. - P. 999-1008.
- Brouns E. and Visser J.W. Anomaly in crystal structure of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // Acta Crystallographica. - 1964. - V. 17. - № 5. - P. 614-&.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J. and Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2010. - V. 160. - № 4. - P. 489-510.
- Bulau J.R., Waff H.S. and Tyburczy J.A. Mechanical and thermodynamic constraints on fluid distribution in partial melts // Journal of Geophysical Research. - 1979. - V. 84. - № NB11. - P. 6102-6108.
- Bundy F.P. Designing tapered anvil apparatus for achieving higher pressures // Review of Scientific Instruments. - 1977. - V. 48. - № 6. - P. 591-596.
- Bundy F.P. Ultrahigh pressure apparatus // Physics Reports-Review Section of Physics Letters. - 1988. - V. 167. - № 3. - P. 133-176.
- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U. and Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. - 1996. - V. 34. - № 2. - P. 141-153.
- Buob A. The system CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>: Experiments and thermodynamic solid solutions at high pressure and temperature [Book Section]. - Zürich: Swiss Federal Institute of Technology, 2003: Vol. Doctor of natural science.

- Buob A., Luth R.W., Schmidt M.W. and Ulmer P. Experiments on  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  solid solutions at high pressure and temperature // *American Mineralogist*. - 2006. - V. 91. - № 2-3. - P. 435-440.
- Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H. and Smethurst M.A. Plume generation zones at the margins of large low shear velocity provinces on the core-mantle boundary // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2008. - V. 265. - № 1-2. - P. 49-60.
- Byrnes A.P. and Wyllie P.J. Subsolvus and melting relations for the join  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$  at 10 kbar // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1981. - V. 45. - № 3. - P. 321-328.
- Cancarevic Z., Schon J.C. and Jansen M. Alkali metal carbonates at high pressure // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. - 2006. - V. 632. - № 8-9. - P. 1437-1448.
- Cancarevic Z.P., Schon J.C. and Jansen M. Possible existence off alkali metal orthocarbonates at high pressure // *Chemistry-a European Journal*. - 2007. - V. 13. - № 26. - P. 7330-7348.
- Chang L.L.Y. Subsolvus Phase Relations in the Systems  $\text{BaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ , and  $\text{BaCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  // *The Journal of Geology*. - 1965. - V. 73. - № 2. - P. 346-368.
- Chang L.L.Y. Subsolvus phase relations in the aragonite-type carbonates: I. The system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$ - $\text{BaCO}_3$  // *American Mineralogist*. - 1971. - V. 56. - № 9-10. - P. 1660-1673.
- Chernov A.A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. - 1993. - V. 26. - № - P. 121-151.
- Clarke D.R. On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials // *Journal of the American Ceramic Society*. - 1987. - V. 70. - № 1. - P. 15-22.

- Cline H.E. and Anthony T.R. Migration of liquid droplets in solids // Journal of Crystal Growth. - 1971a. - V. 13. - № MAY. - P. 790-&.
- Cline H.E. and Anthony T.R. Thermomigration of liquid droplets through grain boundaries in solids // Acta Metallurgica. - 1971b. - V. 19. - № 6. - P. 491-&.
- Cline H.E. and Anthony T.R. The migration of liquid droplets in solids // Journal of Crystal Growth. - 1972a. - V. 13/14. - № - P. 790-794.
- Cline H.E. and Anthony T.R. Effects of magnitude and crystallographic direction of a thermal gradient on droplet migration in solids // Journal of Applied Physics. - 1972b. - V. 43. - № 1. - P. 10-&.
- Cline H.E. and Anthony T.R. Interface stability in temperature gradient zone-melting // Acta Metallurgica. - 1973. - V. 21. - № 5. - P. 547-557.
- Cline H.E. and Anthony T.R. High-speed droplet migration in silicon // Journal of Applied Physics. - 1976. - V. 47. - № 6. - P. 2325-2331.
- Cline H.E. The shape of growing crystals // Journal of Crystal Growth. - 1981. - V. 51. - № 1. - P. 97-105.
- Cline H.E. Silicone thin-films formed on an insulator by recrystallization // Journal of Applied Physics. - 1984. - V. 55. - № 8. - P. 2910-2915.
- Coble R.L. A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials // Journal of Applied Physics. - 1963. - V. 34. - № 6. - P. 1679-&.
- Connolly J.A.D., Schmidt M.W., Solferino G. and Bagdassarov N. Permeability of asthenospheric mantle and melt extraction rates at mid-ocean ridges // Nature. - 2009. - V. 462. - № 7270. - P. 209-U83.
- Cooper A.F., Gittins J. and Tuttle O.F. The system  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$  at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis // American Journal of Science. - 1975. - V. 275. - № 5. - P. 534-560.
- Cooper R.F. and Kohlstedt D.L. Solution-precipitation enhanced diffusional creep of partially molten olivine-basalt aggregates during hot-pressing // Tectonophysics. - 1984. - V. 107. - № 3-4. - P. 207-233.

- Cooper R.F. and Kohlstedt D.L. Rheology and structure of olivine-basalt partial melts // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*. - 1986. - V. 91. - № B9. - P. 9315-9323.
- Cooper R.F., Kohlstedt D.L. and Chyung K. Solution-precipitation enhanced creep in solid-liquid aggregates which display a non-zero dihedral angle // *Acta Metallurgica*. - 1989. - V. 37. - № 7. - P. 1759-1771.
- Costa M.F. Molecular dynamics of molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  // *Journal of Molecular Liquids*. - 2008. - V. 138. - № 1-3. - P. 61-68.
- Cox S.F. and Paterson M.S. Experimental dissolution-precipitation creep in quartz aggregates at high temperatures // *Geophysical Research Letters*. - 1991. - V. 18. - № 8. - P. 1401-1404.
- Crank J. *The mathematics of diffusion* = ed. - Oxford: Clarendon Press, 1975.
- Dalton J.A. and Presnall D.C. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$  from 3 to 7 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1998a. - V. 131. - № 2-3. - P. 123-135.
- Dalton J.A. and Presnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$  at 6 GPa // *Journal of Petrology*. - 1998b. - V. 39. - № 11-12. - P. 1953-1964.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. and Withers A.C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2004. - V. 227. - № 1-2. - P. 73-85.
- Dasgupta R. and Hirschmann M.M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide // *Nature*. - 2006. - V. 440. - № 7084. - P. 659-662.
- Dasgupta R. and Hirschmann M.M. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite // *American Mineralogist*. - 2007. - V. 92. - № 2-3. - P. 370-379.

- Data R.K. and Tuttle O.F. The preparation, properties and structure of carbonate glasses [Book Section]. - USA: Rept. Atom. Ener. Comm., 1964.
- Davidson P.M., Symmes G.H., Cohen B.A., Reeder R.J. and Lindsley D.H. Synthesis of the new compound  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  and experimental constraints on the  $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$  join // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1994. - V. 58. - № 23. - P. 5105-5109.
- de Kloe R., Drury M.R. and van Roermund H.L.M. Evidence for stable grain boundary melt films in experimentally deformed olivine-orthopyroxene rocks // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2000. - V. 27. - № 7. - P. 480-494.
- de Meer S. and Spiers C.J. Uniaxial compaction creep of wet gypsum aggregates // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*. - 1997. - V. 102. - № B1. - P. 875-891.
- de Meer S., drury M.R., de Bresser J.H.P. and Pennock G.M. Current issues and new developments in deformation mechanisms, rheology and tectonics // *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current Status and Future Perspectives* / de Meer S., drury M.R., de Bresser J.H.P. et al. - London: The Geological Society, 2002. - V. 200. - pp. 1-28.
- de Meer S., Spiers C.J. and Nakashima S. Structure and diffusive properties of fluid-filled grain boundaries: An in-situ study using infrared (micro) spectroscopy // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2005. - V. 232. - № 3-4. - P. 403-414.
- De Villiers J.P.R. Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite // *American Mineralogist*. - 1971. - V. 56. - № 5-6. - P. 758-767.
- Decker D.L., Bassett W.A., Merrill L., Hall H.T. and Barnett J.D. High-pressure calibration a critical review // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. . - 1972. - V. 1. - № - P. 1-79.
- Depater C.J. Disordered structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at 400 °C // *Physica B & C*. - 1979. - V. 96. - № 1. - P. 89-95.
- Derjaguin B.V., Churaev N.V. and Muller M.M. *Surface Forces* = ed. - New York: Consultants Bureau, 1987.

- Desgreniers S. and Lagarec K. High-density  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ : Crystalline structures and equations of state // *Physical Review B*. - 1999. - V. 59. - № 13. - P. 8467-8472.
- Dickens B. and Bowen J.S. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of  $CaCO_3$  // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Chemistry A*. - 1971. - V. 75. - № - P. 27-32.
- Dickens B., Hyman A. and Brown W.E. Crystal structure of  $Ca_2Na_2(CO_3)_3$  (shortite) // *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*. - 1971. - V. A 75. - № 2. - P. 129-140.
- Dinnebier R.E., Vensky S., Jansen M. and Hanson J.C. Crystal structures and topological aspects of the high-temperature phases and decomposition products of the alkali-metal oxalates  $M_2[C_2O_4]$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) // *Chemistry-a European Journal*. - 2005. - V. 11. - № 4. - P. 1119-1129.
- Dobretsov N.L. and Shatsky V.S. Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // *Lithos*. - 2004. - V. 78. - № 3. - P. 307-318.
- Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Trønnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R. and Posukhova T.V. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway // *Geology*. - 1995. - V. 23. - № 7. - P. 597-600.
- Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R. and Green H.W. Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2006. - V. 243. - № 1-2. - P. 85-93.
- Dobson D.P., Jones A.P., Rabe R., Sekine T., Kurita K., Taniguchi T., Kondo T., Kato T., Shimomura O. and Urakawa S. In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1996. - V. 143. - № - P. 207-215.

- Dobson D.P., Dohmen R. and Wiedenbeck M. Self-diffusion of oxygen and silicon in MgSiO<sub>3</sub> perovskite // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2008. - V. 270. - № 1-2. - P. 125-129.
- Dorogokupets P.I. and Dewaele A. Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: Internally consistent high-temperature pressure scales // *High Pressure Research*. - 2007. - V. 27. - № 4. - P. 431-446.
- Doucelance R., Hammouda T., Moreira M. and Martins J.C. Geochemical constraints on depth of origin of oceanic carbonatites: The Cape Verde case // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 2010. - V. 74. - № 24. - P. 7261-7282.
- Drury M.R. and Urai J.L. Deformation-related recrystallization processes // *Tectonophysics*. - 1990. - V. 172. - № 3-4. - P. 235-253.
- Drury M.R. and Fitz Gerald J.D. Grain boundary melt films in an experimentally deformed olivine-orthopyroxene rock: Implications for melt distribution in upper mantle rocks // *Geophysical Research Letters*. - 1996. - V. 23. - № 7. - P. 701-704.
- Dubrovinskaia N. and Dubrovinsky L. Melting curve of water studied in externally heated diamond-anvil cell // *High Pressure Research*. - 2003. - V. 23. - № 3. - P. 307-311.
- Dunn K.J. and Bundy F.P. Materials and techniques for pressure calibration by resistance-jump transitions up to 500 kilobars // *Review of Scientific Instruments*. - 1978. - V. 49. - № 3. - P. 365-370.
- Dunstan D.J. Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells // *Review of Scientific Instruments*. - 1989. - V. 60. - № 12. - P. 3789-3795.
- Dusek M., Chapuis G., Meyer M. and Petricek V. Sodium carbonate revisited // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. - 2003. - V. 59. - № - P. 337-352.
- Dysthe D.K., Wogelius R.A., Tang C.C. and Nield A.A. Evolution of mineral-fluid interfaces studied at pressure with synchrotron X-ray techniques // *Chemical Geology*. - 2006. - V. 230. - № 3-4. - P. 232-241.

- Edwards H.G., Villar S.E.J., Jehlicka J. and Munshi T. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2005. - V. 61. - № 10. - P. 2273-2280.
- Eitel W. and Skaliks W. Some double carbonates of alkali and earth alkali // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. - 1929. - V. 183. - № 3. - P. 263-286.
- Elliott D. Diffusion Flow Laws in Metamorphic Rocks // *Geological Society of America Bulletin*. - 1973. - V. 84. - № 8. - P. 2645-2664.
- Enggist A., Chu L.L. and Luth R.W. Phase relations of phlogopite with magnesite from 4 to 8 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2012. - V. 163. - № 3. - P. 467-481.
- Farfan G., Wang S., Ma H., Caracas R. and Mao W.L. Bonding and structural changes in siderite at high pressure // *American Mineralogist*. - 2012. - V. 97. - № 8-9. - P. 1421-1426.
- Farver J.R., Yund R.A. and Rubie D.C. Magnesium grain boundary diffusion in forsterite aggregates at 1000–1300 °C and 0.1 MPa to 10 GPa // *Journal of Geophysical Research*. - 1994. - V. 99. - № B10. - P. 19809-19819.
- Faul U.H. Melt retention and segregation beneath mid-ocean ridges // *Nature*. - 2001. - V. 410. - № 6831. - P. 920-923.
- Fei H., Hegoda C., Yamazaki D., Wiedenbeck M., Yurimoto H., Shcheka S. and Katsura T. High silicon self-diffusion coefficient in dry forsterite // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2012. - V. 345. - № - P. 95-103.
- Fiquet G., Guyot F. and Itie J.P. High-pressure X-ray diffraction study of carbonates: MgCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and CaCO<sub>3</sub> // *American Mineralogist*. - 1994. - V. 79. - № 1-2. - P. 15-23.
- Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D. and Hanfland M. Structural refinements of magnesite at very high pressure // *American Mineralogist*. - 2002. - V. 87. - № 8-9. - P. 1261-1265.

- Fontanari V., Bellin F., Visintainer M. and Ischia G. Study of pressure sensitive plastic flow behaviour of gasket materials // *Experimental Mechanics*. - 2006. - V. 46. - № - P. 313-323.
- Franzolin E., Schmidt M.W. and Poli S. Ternary Ca–Fe–Mg carbonates: subsolidus phase relations at 3.5 GPa and a thermodynamic solid solution model including order/disorder // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2011. - V. 161. - № 2. - P. 213-227.
- Franzolin E., Merlini M., Poli S. and Schmidt M.W. The temperature and compositional dependence of disordering in Fe-bearing dolomites // *American Mineralogist*. - 2012. - V. 97. - № 10. - P. 1676-1684.
- Frech R., Wang E.C. and Bates J.B. The IR and Raman spectra of CaCO<sub>3</sub> (aragonite) // *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 1980. - V. 36. - № 10. - P. 915-919.
- Froese E. A note on strontium magnesium carbonate // *Canadian Mineralogist*. - 1967. - V. 9. - № - P. 65-70.
- Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Tronnes R.G. and Rubie D.C. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // *Nature*. - 2004a. - V. 428. - № 6981. - P. 409-412.
- Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Liebske C., Duba A. and Rubie D.C. A new large-volume multianvil system // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2004b. - V. 143. - № - P. 507-514.
- Frost R.L. and Dickfos M. Hydrated double carbonates - A Raman and infrared spectroscopic study // *Polyhedron*. - 2007. - V. 26. - № 15. - P. 4503-4508.
- Frost R.L. and Dickfos M.J. Raman and infrared spectroscopic study of the anhydrous carbonate minerals shortite and barytoalcite // *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2008. - V. 71. - № 1. - P. 143-146.

- Gaillard F., Malki M., Iacono-Marziano G., Pichavant M. and Scaillet B. Carbonatite Melts and Electrical Conductivity in the Asthenosphere // *Science*. - 2008. - V. 322. - № 5906. - P. 1363-1365.
- Garside J., Janssen van Rosmalen R. and Bennema P. Verification of crystal-growth rate equations // *Journal of Crystal Growth*. - 1975. - V. 29. - № 3. - P. 353-366.
- Genge M.J., Jones A.P. and Price G.D. An infrared and Raman-study of carbonate glasses - implications for the structure of carbonatite magmas // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1995a. - V. 59. - № 5. - P. 927-937.
- Genge M.J., Price G.D. and Jones A.P. Molecular-dynamics simulations of CaCO<sub>3</sub> melts to mantle pressures and temperatures - implications for carbonatite magmas // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1995b. - V. 131. - № 3-4. - P. 225-238.
- Gershanov V.Y. and Garmashov S.I. Non-stationary nonlinear effects at mass transfer in small volumes of solution in melt enclosed in anisotropic crystal // *Journal of Crystal Growth*. - 2009. - V. 311. - № 9. - P. 2722-2730.
- Getting I.C., Chen G.L. and Brown J.A. The strength and rheology of commercial tungsten carbide cermets used in high-pressure apparatus // *Pure and Applied Geophysics*. - 1993. - V. 141. - № 2-4. - P. 545-577.
- Ghosh S., Ohtani E., Litasov K., Suzuki A. and Sakamaki T. Stability of carbonated magmas at the base of the Earth's upper mantle. // *Geophysical Research Letters*. - 2007. - V. 34. - № - P. L22312.
- Ghosh S., Ohtani E., Litasov K.D. and Terasaki H. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // *Chemical Geology*. - 2009. - V. 262. - № - P. 17-28.
- Ghosh S., Litasov K. and Ohtani E. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO<sub>2</sub>-rich silicate melts in the deep mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2014. - V. 167. - № 2. - P. 1-23.

- Girnis A.V., Bulatov V.K. and Brey G.P. Formation of primary kimberlite melts - Constraints from experiments at 6-12 GPa and variable CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O // *Lithos.* - 2011. - V. 127. - № 3-4. - P. 401-413.
- Goldsmith J.R. and Heard H.C. Subsolidus phase relations in the system CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> // *The Journal of Geology.* - 1961. - V. 69. - № 1. - P. 45-74.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J. and Northrop D.A. Studies in the system CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>. 1. Phase relations. 2. A method for major-element spectrochemical analysis. 3. Compositions of some Ferroan dolomites. // *Journal of Geology.* - 1962. - V. 70. - № 6. - P. 659-688.
- Golovin A.V., Sharygin I.S., Korsakov A.V. and Pokhilenko N.P. Can parental kimberlite melts be alkali-carbonate liquids: Results of investigation of composition melt inclusions in the mantle xenoliths from kimberlites // *10th International Kimberlite Conference /.* - pp. 10IKC-91.
- Golovin A.V., Sharygin I.S., Korsakov A.V., Kamenetsky V.S., Yaxley G.M., Pokhilenko N.P. and Sobolev N.V. Alkali-carbonate melts from lithospheric mantle roots: links to kimberlites and diamonds // *Earth and Planetary Science Letters.* - 2014. - V. - № - P. Submitted.
- Graf D.L. and Goldsmith J.R. Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO<sub>2</sub> pressures // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 1955. - V. 7. - № 3-4. - P. 109-128.
- Grassi D. and Schmidt M.W. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // *Journal of Petrology.* - 2011. - V. 52. - № 4. - P. 765-789.
- Gratz A.J. Solution-transfer compaction of quartzites: Progress toward a rate law // *Geology.* - 1991. - V. 19. - № 9. - P. 901-904.
- Green D.H. and Wallace M.E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // *Nature.* - 1988. - V. 336. - № 6198. - P. 459-462.
- Green H.W. and Gueguen Y. Origin of kimberlite pipes by diapiric upwelling in the upper mantle // *Nature.* - 1974. - V. 249. - № 5458. - P. 617-620.

- Green II H.W. Shearing instabilities accompanying high-pressure phase transformations and the mechanics of deep earthquakes // Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2007. - V. 104. - № 22. - P. 9133-9138.
- Grzechnik A., Bouvier P. and Farina L. High-pressure structure of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // Journal of Solid State Chemistry. - 2003. - V. 173. - № 1. - P. 13-19.
- Gudmundsson G. and Holloway J.R. Activity-composition relationships in the system Fe-Pt at 1300 and 1400 °C and at 1 atm and 20 kbar // American Mineralogist. - 1993. - V. 78. - № 1-2. - P. 178-186.
- Gunasekaran S., Anbalagan G. and Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure // Journal of Raman Spectroscopy. - 2006. - V. 37. - № 9. - P. 892-899.
- Gurney J.J., Helmstaedt H.H., Richardson S.H. and Shirey S.B. Diamonds through time // Economic Geology. - 2010. - V. 105. - № 3. - P. 689-712.
- Haggerty S.E. Diamond genesis in a multiply-constrained model // - 1986. - V. - № -
- Haggerty S.E. Mantle metasomes and the kinship between carbonatites and kimberlites // Carbonatites: Genesis and Evolution / Bell K. - London: Unwin Hyman Ltd, 1989. - - pp. 546-560.
- Hall H.T. Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations: equipment for use at 100 000 atmospheres and 3000°C // Review of Scientific Instruments. - 1958. - V. 29. - № 4. - P. 267-275.
- Hall H.T. High pressure-temperature apparatus // Metallurgy at High Pressures and High Temperatures / Gschneidner K.A., Hepworth M.T. and Parlee N.A.D. - New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1964. - V. 4. - pp. 1-31.
- Hall H.T. High-pressure inorganic-chemistry // Progress in inorganic chemistry / Cotton F.A. - New York: John Wiley&Sins, Inc., 1966. - V. 7. - pp. 1-25.
- Hammouda T. and Laporte D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // Geology. - 2000. - V. 28. - № 3. - P. 283-285.

- Hammouda T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2003. - V. 214. - № 1-2. - P. 357-368.
- Hammouda T., Andraut D., Koga K., Katsura T. and Martin A. Ordering in double carbonates and implications for processes at subduction zones // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2011. - V. 161. - № 3. - P. 439-450.
- Harker R.I. and Tuttle O.F. Studies in the system CaO-MgO-CO<sub>2</sub>: Part 2. Limits of solid solution along the binary join, CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> // *American Journal of Science*. - 1955. - V. 253. - № 5. - P. 274-282.
- Harlow G.E. and Veblen D.R. Potassium in clinopyroxene inclusions from diamonds // *Science*. - 1991. - V. 251. - № 4994. - P. 652-655.
- Harlow G.E. K in clinopyroxene at high pressure and temperature: An experimental study // *American Mineralogist*. - 1997. - V. 82. - № 3-4. - P. 259-269.
- Harmer R.E. and Gittins J. The case for primary, mantle-derived carbonatite magma // *Journal of Petrology*. - 1998. - V. 39. - № 11-12. - P. 1895-1903.
- Harmer R.E., Lee C.A. and Eglington B.M. A deep mantle source for carbonatite magmatism: evidence from the nephelinites and carbonatites of the Buhera district, SE Zimbabwe // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1998. - V. 158. - № 3-4. - P. 131-142.
- Harris M.J. and Salje E.K.H. The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study // *Journal of Physics-Condensed Matter*. - 1992. - V. 4. - № 18. - P. 4399-4408.
- Harris M.J. and Dove M.T. Lattice melting at structural phase-transitions // *Modern Physics Letters B*. - 1995. - V. 9. - № 2. - P. 67-85.
- Harrison J.D. Measurement of brine droplet migration in ice // *Journal of Applied Physics*. - 1965. - V. 36. - № 12. - P. 3811-&.
- Hauri E.H., Shimizu N., Dieu J.J. and Hart S.R. Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle // *Nature*. - 1993. - V. 365. - № 6443. - P. 221-227.

- Hayden L.A. and Watson E.B. Grain boundary mobility of carbon in Earth's mantle: A possible carbon flux from the core // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. - 2008. - V. 105. - № 25. - P. 8537-8541.
- Haygarth J.C., Getting I.C. and Kennedy G.C. Determination of the Pressure of the Barium I-II Transition with Single-Stage Piston-Cylinder Apparatus // Journal of Applied Physics. - 1967. - V. 38. - № 12. - P. 4557.
- Heidug W.K. Intergranular solid-fluid phase transformations under stress: The effect of surface forces // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 1995. - V. 100. - № B4. - P. 5931-5940.
- Herbst-Irmer R. and Sheldrick G.M. Refinement of twinned structures with SHELXL97 // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. - 1998. - V. 54. - № 4. - P. 443-449.
- Hernlund J., Leinenweber K., Locke D. and Tyburczy J.A. A numerical model for steady-state temperature distributions in solid-medium high-pressure cell assemblies // American Mineralogist. - 2006. - V. 91. - № 2-3. - P. 295-305.
- Herring C. Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid // Journal of Applied Physics. - 1950. - V. 21. - № 5. - P. 437-445.
- Hess P.C. Thermodynamics of thin fluid films // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 1994. - V. 99. - № B4. - P. 7219-7229.
- Hesse K.-F. and Simons B. Crystalstructure of synthetic  $K_2Mg(CO_3)_2$  // Zeitschrift für Kristallographie. - 1982. - V. 161. - № - P. 289-292.
- Hier-Majumder S. and Kohlstedt D.L. Role of dynamic grain boundary wetting in fluid circulation beneath volcanic arcs // Geophysical Research Letters. - 2006. - V. 33. - № 8. -
- Hiraga T., Anderson I.M., Zimmerman M.E., Mei S. and Kohstedt D.L. Structure and chemistry of grain boundaries in deformed, olivine plus basalt and partially molten lherzolite aggregates: evidence of melt-free grain boundaries //

- Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2002. - V. 144. - № 2. - P. 163-175.
- Hirth G. and Kohlstedt D.L. Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper mantle: Deformation in the diffusion creep regime // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 1995a. - V. 100. - № B2. - P. 1981-2001.
- Hirth G. and Kohlstedt D.L. Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper mantle 2. Deformation in the dislocation creep regime // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 1995b. - V. 100. - № B8. - P. 15441-15449.
- Hoekstra P., Osterkam T.E. and Weeks W.F. Migration of liquid inclusions in single ice crystals // Journal of Geophysical Research. - 1965. - V. 70. - № 20. - P. 5035-&.
- Holl C.M., Smyth J.R., Laustsen H.M.S., Jacobsen S.D. and Downs R.T. Compression of witherite to 8 GPa and the crystal structure of BaCO<sub>3</sub>II // Physics and Chemistry of Minerals. - 2000. - V. 27. - № 7. - P. 467-473.
- Holtzman B.K., Groebner N.J., Zimmerman M.E., Ginsberg S.B. and Kohlstedt D.L. Stress-driven melt segregation in partially molten rocks // Geochemistry Geophysics Geosystems. - 2003. - V. 4. - № -
- Holtzman B.K. and Kohlstedt D.L. Stress-driven melt segregation and strain partitioning in partially molten rocks: Effects of stress and strain // Journal of Petrology. - 2007. - V. 48. - № 12. - P. 2379-2406.
- Howard J.K. Electromigration-stimulated motion of a liquid alloy defect in aluminum thin-films // Journal of Applied Physics. - 1973. - V. 44. - № 5. - P. 1997-2001.
- Huang W.L. and Wyllie P.J. Melting relationships in the systems CaO-CO<sub>2</sub> and MgO-CO<sub>2</sub> to 33 kilobars // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 1976. - V. 40. - № 2. - P. 129-132.

- Hunter R.H. and McKenzie D. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1989. - V. 92. - № 3-4. - P. 347-356.
- Idemoto Y., Richardson J.W., Koura N., Kohara S. and Loong C.K. Crystal structure of  $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x})_2\text{CO}_3$  ( $x = 0, 0.43, 0.5, 0.62, 1$ ) by neutron powder diffraction analysis // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1998. - V. 59. - № 3. - P. 363-376.
- Irifune T. and Tsuchiya T. Mineralogy of the Earth-phase transitions and mineralogy of the lower mantle // *Treatise on Geophysics / Elsevier*, 2007. - V. 2. - pp. 33-62.
- Irving A.J. and Wyllie P.J. Melting relationships in  $\text{CaO-CO}_2$  and  $\text{MgO-CO}_2$  to 36 kilobars with comments on  $\text{CO}_2$  in the mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1973. - V. 20. - № 2. - P. 220-225.
- Irving A.J. and Wyllie P.J. Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$  to 36 kb // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1975. - V. 39. - № 1. - P. 35-53.
- Ishizawa N., Setoguchi H. and Yanagisawa K. Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled // *Scientific reports*. - 2013. - V. 3. - № - P. 2832.
- Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M. and Sakata M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle // *Nature*. - 2003. - V. 427. - № 6969. - P. 60-63.
- Ito E., Kubo A., Katsura T., Akaogi M. and Fujita T. High-pressure transformation of pyrope ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) in a sintered diamond cubic anvil assembly // *Geophysical Research Letters*. - 1998. - V. 25. - № 6. - P. 821-824.
- Ito E., Katsura T., Aizawa Y., Kawabe K., Yokoshi S., Kubo A., Nozawa A. and Funakoshi K. High-pressure generation in the Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond anvils: application to the wurtzite-rocksalt transformation in GaN // *Advances in high-pressure technology for geophysical applications /*

- Chen J., Wang Y., Duffy T.S. et al. - Amsterdam: Elsevier, 2005. - 22: - pp. 451-460.
- Ito E. Theory and practice – multianvil cells and high-pressure experimental methods // Treatise on Geophysics / Schubert G., Romanowicz B. and Dziewonski A. - San Diego: Elsevier, 2007. - V. 2. - pp. 197-230.
- Ito E., Katsura T., Yamazaki D., Yoneda A., Tado M., Ochi T., Nishibara E. and Nakamura A. A new 6-axis apparatus to squeeze the Kawai-cell of sintered diamond cubes // Physics of the Earth and Planetary Interiors. - 2009. - V. 174. - № 1-4. - P. 264-269.
- Ito E., Yamazaki D., Yoshino T., Fukui H., Zhai S.M., Shatzkiy A., Katsura T., Tange Y. and Funakoshi K. Pressure generation and investigation of the post-perovskite transformation in MgGeO<sub>3</sub> by squeezing the Kawai-cell equipped with sintered diamond anvils // Earth and Planetary Science Letters. - 2010. - V. 293. - № 1-2. - P. 84-89.
- Ito K. and Kennedy G.C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kilobars // American Journal of Science. - 1967. - V. 265. - № 6. - P. 519-538.
- Jaques A.L., O'Neill H.S.C., Smith C.B., Moon J. and Chappell B.W. Diamondiferous peridotite xenoliths from the Argyle (AK1) lamproite pipe, Western Australia // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1990. - V. 104. - № 3. - P. 255-276.
- Jarrard R.D. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium // Geochemistry Geophysics Geosystems. - 2003. - V. 4. - № 5. - P. 8905.
- Javoy M. The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate // Geophysical Research Letters. - 1997. - V. 24. - № 2. - P. 177-180.
- Jin Z.M., Green H.W. and Zhou Y. Melt topology in partially molten mantle peridotite during ductile deformation // Nature. - 1994. - V. 372. - № 6502. - P. 164-167.

- Johannes W. and Bode B. Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1978. - V. 67. - № 2. - P. 221-225.
- Jones D.R.H. Improved techniques for quantitative optical microscopy of solid-liquid systems in a temperature gradient // *Review of Scientific Instruments*. - 1970. - V. 41. - № 10. - P. 1509-&.
- Jones D.R.H. and Chadwick G.A. Experimental determination of kinetics of solid-liquid interfaces in transparent materials using temperature-gradient zone migration // *Philosophical Magazine*. - 1971. - V. 24. - № 192. - P. 1327-&.
- Jones D.R.H. Effect of impurities on temperature-gradient migration of liquid droplets through salol // *Journal of Crystal Growth*. - 1972a. - V. 16. - № 3. - P. 187-194.
- Jones D.R.H. Determination of ice-brine interfaces from data on temperature-gradient zone migration // *Philosophical Magazine*. - 1972b. - V. 25. - № 1. - P. 97-&.
- Jones D.R.H. Temperature-gradient migration of liquid droplets through ice // *Journal of Crystal Growth*. - 1973. - V. 20. - № 2. - P. 145-151.
- Jones D.R.H. Elongation of liquid droplets migration through solids // *Philosophical Magazine*. - 1974a. - V. 30. - № 1. - P. 195-201.
- Jones D.R.H. Determination of kinetics of ice-brine interfaces from shapes of migrating droplets // *Journal of Crystal Growth*. - 1974b. - V. 26. - № 1. - P. 177-179.
- Jurewicz S.R. and Watson E.B. Distribution of partial melt in a felsic system: the importance of surface energy // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1984. - V. 85. - № 1. - P. 25-29.
- Kamarad J. Pressure distribution in gaskets of high-pressure devices // *Review of Scientific Instruments*. - 1980. - V. 51. - № 6. - P. 848-849.
- Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P. and Sobolev N.V. Kimberlite melts rich in alkali

- chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*. - 2004. - V. 32. - № 10. - P. 845-848.
- Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D. and Mernagh T.P. How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*. - 2009. - V. 112. - № - P. 334-346.
- Kamenetsky V.S., Grütter H., Kamenetsky M.B. and Gömann K. Parental carbonatitic melt of the Koala kimberlite (Canada): Constraints from melt inclusions in olivine and Cr-spinel, and groundmass carbonate // *Chemical Geology*. - 2013. - V. 353. - № - P. 96-111.
- Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A. and Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // *Mineralogical Magazine*. - 2009. - V. 73. - № 5. - P. 797-816.
- Kaminsky F.V., Wirth R. and Schreiber A. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association // *The Canadian Mineralogist*. - 2013. - V. 51. - № 5. - P. 669-688.
- Kanda H., Akaishi M. and Yamaoka S. Morphology of synthetic diamonds grown from  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solvent-catalyst // *Journal of Crystal Growth*. - 1990. - V. 106. - № 2-3. - P. 471-475.
- Kanzaki M., Xue X.Y. and Stebbins J.F. Phase relations in  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  systems up to 14 GPa and Si-29 NMR study of the new high-pressure phases: implications to the structure of high-pressure silicate glasses // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 1998. - V. 107. - № 1-3. - P. 9-21.
- Karato S. and Wu P. Rheology of the upper mantle - a synthesis // *Science*. - 1993. - V. 260. - № 5109. - P. 771-778.
- Karato S. Rheology of the Earth's mantle: A historical review // *Gondwana Research*. - 2010. - V. 18. - № - P. 17-45.

- Karato S.I., Paterson M.S. and Fitz Gerald J.D. Rheology of synthetic olivine aggregates - Influence of grain size and water // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*. - 1986. - V. 91. - № B8. - P. 8151-8176.
- Karcz Z., Aharonov E., Ertas D., Polizzotti R. and Scholz C.H. Stability of a sodium chloride indenter contact undergoing pressure solution // *Geology*. - 2006. - V. 34. - № 1. - P. 61-63.
- Karcz Z., Aharonov E., Ertas D., Polizzotti R. and Scholz C.H. Deformation by dissolution and plastic flow of a single crystal sodium chloride indenter: An experimental study under the confocal microscope // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*. - 2008. - V. 113. - № B4. -
- Karki B.B., Bhattarai D., Mookherjee M. and Stixrude L. Visualization-based analysis of structural and dynamical properties of simulated hydrous silicate melt // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2010. - V. 37. - № 2. - P. 103-117.
- Karpinski P.H. Crystallization as a mass-transfer phenomenon // *Chemical Engineering Science*. - 1980. - V. 35. - № 11. - P. 2321-2324.
- Katayama Y., Hattori T., Saitoh H., Ikeda T., Aoki K., Fukui H. and Funakoshi K. Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa // *Physical Review B*. - 2010. - V. 81. - № 1. - P. 014109.
- Katsura T. and Ito E. The system  $Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$  at high pressures and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*. - 1989. - V. 94. - № B11. - P. 15663-15670.
- Katsura T. and Ito E. Melting and subsolidus relations in the  $MgSiO_3$ - $MgCO_3$  system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1990. - V. 99. - № 1-2. - P. 110-117.
- Katsura T., Yamada H., Shinmei T., Kubo A., Ono S., Kanzaki M., Yoneda A., Walter M.J., Ito E., Urakawa S., Funakoshi K. and Utsumi W. Post-spinel transition in  $Mg_2SiO_4$  determined by high P-T in situ X-ray diffractometry //

- Physics of the Earth and Planetary Interiors. - 2003. - V. 136. - № 1-2. - P. 11-24.
- Katsura T., Funakoshi K., Kubo A., Nishiyama N., Tange Y., Sueda Y., Kubo T. and Utsumi W. A large-volume high-pressure and high-temperature apparatus for in situ X-ray observation, 'SPEED-Mk.II' // Physics of the Earth and Planetary Interiors. - 2004a. - V. 143. - № - P. 497-506.
- Katsura T., Yamada H., Nishikawa O., Song M.S., Kubo A., Shinmei T., Yokoshi S., Aizawa Y., Yoshino T., Walter M.J., Ito E. and Funakoshi K. Olivine-wadsleyite transition in the system  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 2004b. - V. 109. - № B2. - P. B02209, doi 10.1029/2003jb002438.
- Katsura T., Shatskiy A., Manthilake 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. - 2009a. - V. 36. - № - P. L11307.
- Katsura T., Yokoshi S., Kawabe K., Shatskiy A., Geeth M.A., Manthilake M., Zhai S., Fukui H., Chamathni H.A., Hegoda I., Yoshino T., Yamazaki D., Matsuzaki T., Yoneda A., Ito E., Sugita M., Tomioka N., Hagiya K., Nozawa A. and Funakoshi K. *P-V-T* relations of the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite determined by in situ X-ray diffraction using a large-volume high-pressure apparatus (vol 36, L01305, 2009) // Geophysical Research Letters. - 2009b. - V. 36. - № -
- Katsura T., Yokoshi S., Kawabe K., Shatskiy A., Manthilake M., Zhai S.M., Fukui H., Hegoda H., Yoshino T., Yamazaki D., Matsuzaki T., Yoneda A., Ito E., Sugita M., Tomioka N., Hagiya K., Nozawa A. and Funakoshi K. *P-V-T* relations of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite determined by in situ X-ray diffraction using a large-volume high-pressure apparatus // Geophysical Research Letters. - 2009c. - V. 36. - № - P. L01305.

- Kawai N. A static high pressure apparatus with tapering multi-pistons forming a sphere I // *Proceedings of the Japan Academy*. - 1966. - V. 42. - № 4. - P. 385-&.
- Kawai N. and Endo S. Generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus // *Review of Scientific Instruments*. - 1970. - V. 41. - № 8. - P. 1178-&.
- Kawai N., Togaya M. and Onodera A. A new device for pressure vessels // *Proceedings of the Japan Academy*. - 1973. - V. 49. - № 8. - P. 623-626.
- Kawazoe T., Ohuchi T., Nishiyama N. and Nishihara Y. Preliminary Deformation Experiment of Ringwoodite at 20 GPa and 1 700 K Using a D-DIA Apparatus // *Journal of Earth Science*. - 2010. - V. 21. - № 5. - P. 517-522.
- Kennedy C.S. and Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // *Journal of Geophysical Research*. - 1976. - V. 81. - № 14. - P. 2467-2470.
- Keppeler H. Water solubility in carbonatite melts // *American Mineralogist*. - 2003. - V. 88. - № 11-12. - P. 1822-1824.
- Keppeler H. and Frost D.J. Introduction to minerals under extreme conditions // *EMU Notes in Mineralogy*. - 2005. - V. 7. - № 1. - P. 1-30.
- Kerrick D.M. and Connolly J.A.D. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle // *Nature*. - 2001a. - V. 411. - № 6835. - P. 293-296.
- Kerrick D.M. and Connolly J.A.D. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2001b. - V. 189. - № 1-2. - P. 19-29.
- King D.S.H., Holtzman B.K. and Kohlstedt D.L. An experimental investigation of the interactions between reaction-driven and stress-driven melt segregation: 1. Application to mantle melt extraction // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. - 2011. - V. 12. - № 12. - P. Q12019.

- King J.H. Choice of materials for use in compressible-gasket high-pressure apparatus // Journal of Scientific Instruments. - 1965. - V. 42. - № - P. 374-380.
- Kingery W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. 1. Theory // Journal of Applied Physics. - 1959. - V. 30. - № 3. - P. 301-306.
- Kiseeva E.S., Litasov K.D., Yaxley G.M., Ohtani E. and Kamenetsky V.S. Melting phase relations of carbonated eclogite at 9-21 GPa and alkali-rich melts in the deep mantle // Journal of Petrology. - 2013. - V. DOI: 10.1093/petrology/egt023. - № -
- Kleebe H.J., Cinibulk M.K., Cannon R.M. and Ruhle M. Statistical Analysis of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride // Journal of the American Ceramic Society. - 1993. - V. 76. - № 8. - P. 1969-1977.
- Klein-BenDavid O., Wirth R. and Navon O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: A close look at diamond-growing fluids // American Mineralogist. - 2006. - V. 91. - № 2-3. - P. 353-365.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. and Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 2007. - V. 71. - № 3. - P. 723-744.
- Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V. and Navon O. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds - a new type of diamond-forming fluid // Lithos. - 2009. - V. 112. - № S2. - P. 648-659.
- Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R. and Cartigny P. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr-Nd-Pb-C-N isotopes and trace elements // Earth and Planetary Science Letters. - 2010. - V. 289. - № 1-2. - P. 123-133.
- Klement W. and Cohen L.H. Solid-solid and solid-liquid transitions in  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  and  $Li_2CO_3$ : Investigations to  $\geq 5$  kbar by differential thermal analysis; thermodynamics and structural correlations // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. - 1975. - V. 79. - № 4. - P. 327-334.

- Kohlstedt D.L. and Holtzman B.K. Shearing Melt Out of the Earth: An Experimentalist's Perspective on the Influence of Deformation on Melt Extraction // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. - 2009. - V. 37. - № - P. 561-593.
- Kondo T., Sawamoto H., Yoneda A., Kato M., Matsumuro A., Yagi T. and Kikegawa T. The use of sintered diamond anvils in the MA8-type high-pressure apparatus // *Pure and Applied Geophysics*. - 1993. - V. 141. - № 2-4. - P. 601-611.
- Kontoyannis C.G. and Vagenas N.V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy // *Analyst*. - 2000. - V. 125. - № 2. - P. 251-255.
- Korsakov A.V. and Hermann J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2006. - V. 241. - № 1-2. - P. 104-118.
- Korsakov A.V., De Gussem K., Zhukov V.P., Perraki M., Vandenabeele P. and Golovin A.V. Aragonite-calcite-dolomite relationships in UHPM polycrystalline carbonate inclusions from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *European Journal of Mineralogy*. - 2009a. - V. 21. - № - P. 1301-1311.
- Korsakov A.V., Golovin A.V., De Gussem K., Sharygin I.S. and Vandenabeele P. First finding of burkeite in melt inclusions in olivine from sheared lherzolite xenoliths // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2009b. - V. 73. - № 3. - P. 424-427.
- Koziol A.M. Experimental determination of siderite stability and application to Martian Meteorite ALH84001 // *American Mineralogist*. - 2004. - V. 89. - № 2-3. - P. 294-300.
- Kraft S., Knittle E. and Williams Q. Carbonate stability in the Earth's mantle: A vibrational spectroscopic study of aragonite and dolomite at high pressures and temperatures // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*. - 1991. - V. 96. - № B11. - P. 17997-18009.

- Kress V.C. and Ghiorso M.S. Multicomponent diffusion in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melts // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1993. - V. 57. - № 18. - P. 4453-4466.
- Kröger C., Illner K.W. and Graeser W. Über die Systeme Alkalioxyd CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. XI. Die Reaktionsdrucke im System K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. - 1943. - V. 251. - № 3. - P. 270-284.
- Kruzhanov V. and Stockhert B. On the kinetics of elementary processes of pressure solution // *Pure and Applied Geophysics*. - 1998. - V. 152. - № 4. - P. 667-683.
- Kubo T., Ohtani E., Kato T., Shinmei T. and Fujino K. Experimental investigation of the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of San Carlos olivine single crystal // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 1998. - V. 26. - № - P. 1-6.
- Kujumzelis T.G. About the Vibrations and the Structure of the XO<sub>3</sub>-Ion // *Zeitschrift Fur Physik*. - 1938. - V. 109. - № 9-10. - P. 586-597.
- Kundu P.K. and Cohen I.M. *Fluid Mechanics* = ed. - San Diego: Academic Press, 2002: p. 730.
- Lambert I.B. and Wyllie P.J. Low-Velocity Zone of the Earth's Mantle: Incipient Melting Caused by Water // *Science*. - 1970. - V. 169. - № 3947. - P. 764-766.
- Lander J.J. Polymorphism and anion rotational disorder in the alkaline earth carbonates // *The Journal of Chemical Physics*. - 1949. - V. 17. - № 10. - P. 892-901.
- Lavina B., Dera P., Downs R.T., Prakapenka V., Rivers M., Sutton S. and Nicol M. Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition // *Geophysical Research Letters*. - 2009. - V. 36. - № 23. - P. L23306.

- Lavina B., Dera P., Downs R.T., Yang W.G., Sinogeikin S., Meng Y., Shen G.Y. and Schiferl D. Structure of siderite  $\text{FeCO}_3$  to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition // *Physical Review B*. - 2010. - V. 82. - № 6. - P. 064110.
- Leger J.M., Tomaszewski P.E., Atouf A. and Pereira A.S. Pressure-induced structural phase-transitions in zirconia under high-pressure // *Physical Review B*. - 1993. - V. 47. - № 21. - P. 14075-14083.
- Lehner F.K. and Bataille J. Nonequilibrium thermodynamics of pressure solution // *Pure and Applied Geophysics*. - 1984. - V. 122. - № 1. - P. 53-85.
- Leinenweber K., Mosenfelder J., Diedrich T., Soignard E., Sharp T.G., Tyburczy J.A. and Wang Y. High-pressure cells for in situ multi-anvil experiments // *High Pressure Research*. - 2006. - V. 26. - № 3. - P. 283-292.
- Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. and Ryabchikov I.D. Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2003. - V. 145. - № 1. - P. 15-24.
- Leshner C.E., Hervig R.L. and Tinker D. Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 1996. - V. 60. - № 3. - P. 405-413.
- Li L., Long H., Raterron P. and Weidner D. Plastic flow of pyrope at mantle pressure and temperature // *American Mineralogist*. - 2006. - V. 91. - № 4. - P. 517-525.
- Liang Y. and Davis A.M. Energetics of multicomponent diffusion in molten  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 2002. - V. 66. - № 4. - P. 635-646.
- Liebermann R.C. and Wang Y. Characterization of sample environment in a uniaxial split-sphere apparatus // *High-pressure research: Application to Earth and Planetary Sciences* / Syuno Y. and Manghnani M.H. - Tokyo: TERRAPUB, 1992. - - pp. 19-31.

- Liebske C. Mantle-Melting at High Pressure-Experimental Constraints on Magma Ocean Differentiation [Book Section] // Von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften / ed. Seifert F. - Bayreuth: Universität Bayreuth, 2005: Vol. Doktors der Naturwissenschaften.
- Lin C.-C. and Liu L.-g. High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates // *Physics and chemistry of minerals*. - 1997. - V. 24. - № 2. - P. 149-157.
- Litasov K.D., Fei Y.W., Ohtani E., Kuribayashi T. and Funakoshi K. Thermal equation of state of magnesite to 32 GPa and 2073 K // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2008. - V. 168. - № 3-4. - P. 191-203.
- Litasov K.D. and Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> to the lower mantle depths // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2009. - V. 177. - № 1-2. - P. 46-58.
- 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. - № 5. - P. 053513-053513-7.
- 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*. - 2013a. - V. 224. - № - P. 83-87.
- Litasov K.D., Shatskiy A. and Ohtani E. Earth's Mantle Melting in the Presence of C–O–H–Bearing Fluid // *Physics and chemistry of the deep Earth* / Karato S. John Wiley & Sons, Ltd. , 2013b. - V. DOI: 10.1002/9781118529492.ch2. - pp. 38-65.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. and Yaxley G.M. The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*. - 2013c. - V. 41. - № 1. - P. 79-82.

- Liteanu E. and Spiers C.J. Influence of pore fluid salt content on compaction creep of calcite aggregates in the presence of supercritical CO<sub>2</sub> // *Chemical Geology*. - 2009. - V. 265. - № 1-2. - P. 134-147.
- Litvin Y.A., Chudinovskikh L.T., Saporin G.V., Obyden S.K., Chukichev M.V. and Vavilov V.S. Diamonds of new alkaline carbonate–graphite HP syntheses: SEM morphology, CCL-SEM and CL spectroscopy studies // *Diamond and related materials*. - 1999. - V. 8. - № 2. - P. 267-272.
- Liu Q. and Lange R.A. New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO<sub>3</sub> component // *Mineralogy and Petrology*. - 2003. - V. 146. - № - P. 370-381.
- Liu Q., Tenner T.J. and Lange R.A. Do carbonate liquids become denser than silicate liquids at pressure? Constraints from the fusion curve of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to 3.2 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2006. - V. 153. - № - P. 55-66.
- Lloyd E.C., Johnson D.P. and Hutton U.O. Dual-wedge high-pressure apparatus [Patent]: 1963.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N. and Sobolev N.V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *European Journal of Mineralogy*. - 2008. - V. 20. - № 3. - P. 317-331.
- Long H.B., Weidner D.J., Li L., Chen J.H. and Wang L.P. Deformation of olivine at subduction zone conditions determined from in situ measurements with synchrotron radiation // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2011. - V. 186. - № 1-2. - P. 23-35.
- Luth R.W. Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5 to 17 GPa // *American Mineralogist*. - 1997. - V. 82. - № 11. - P. 1198-1209.
- Luth R.W. Experimental study of the CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub> system at 3-8 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2006. - V. 151. - № 2. - P. 141-157.

- Maciel A. and Ryan J.F. Observation of coupled amplitude modes in the Raman spectrum of incommensurate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // Journal of Physics C-Solid State Physics. - 1981. - V. 14. - № 18. - P. L509-L514.
- Malinovskii I.Y., Shurin Y.I. and Ran E.N. // Phase transformation at high pressures and high temperatures: Applications to geophysical and petrological problems / . - .
- Markov S.Z. and Shulgina M.P. Transformation in Solid State in the System Potassium Carbonate-Sodium Carbonate // Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk. - 1940. - V. 5. - № - P. 691-702.
- Matsuzaki T., Hagiya K., Shatskiy A., Katsura T. and Matsui M. Crystal structure of anhydrous phase X,  $\text{K}_{1.93}(\text{Mg}_{2.02}\text{Cr}_{0.02})\text{Si}_{2.00}\text{O}_7$  // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. - 2010. - V. 105. - № 6. - P. 303-308.
- Mattila A., Pylkkänen T., Rueff J., Huotari S., Vanko G., Hanfland M., Lehtinen M. and Hämäläinen K. Pressure induced magnetic transition in siderite  $\text{FeCO}_3$  studied by x-ray emission spectroscopy // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2007. - V. 19. - № 38. - P. 386206.
- McDade P. and Harris J.W. Syngenetic inclusion bearing diamonds from the Letseng-la-Terai, Lesotho // the VIIth International Kimberlite Conference / ed. Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D. et al. -: Red Roof Design. - Vol. 2. - pp. 557–565.
- McDonough W.F. Compositional model for the Earth's core // Treatise on Geochemistry / Holland H.D. and Turekian K.K. Oxford: Elsevier – Pergamon., 2003. - V. 2. - pp. 547-568.
- McKenzie D. The extraction of magma from the crust and mantle // Earth and Planetary Science Letters. - 1985. - V. 74. - № 1. - P. 81-91.
- McKie D. and Frankis E.J. Nyerereite: A New Volcanic Carbonate Mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania // Zeitschrift Fur Kristallographie. - 1977. - V. 145. - № 1-2. - P. 73-95.

- McKie D. Subsolidus phase relations in the system  $K_2Ca(CO_3)_2$ - $Na_2Mg(CO_3)_2$  at 1 kbar: The fairchildite<sub>ss</sub>-buetschliite-eitelite eutectoid // *American Mineralogist*. - 1990. - V. 75. - № 9-10. - P. 1147-1150.
- Meekes H., Rasing T., Wyder P., Janner A. and Janssen T. Raman and infrared spectra of the incommensurate crystal  $Na_2CO_3$  // *Physical Review B*. - 1986. - V. 34. - № 6. - P. 4240-4254.
- Mei S., Bai W., Hiraga T. and Kohlstedt D.L. Influence of melt on the creep behavior of olivine-basalt aggregates under hydrous conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2002. - V. 201. - № 3-4. - P. 491-507.
- Mellot-Draznieks C., Girard S., Ferey G., Schon J.C., Cancarevic Z. and Jansen M. Computational design and prediction of interesting not-yet-synthesized structures of inorganic materials by using building unit concepts // *Chemistry-a European Journal*. - 2002. - V. 8. - № 18. - P. 4103-4113.
- Menzies M. and Chazot G. Fluid processes in diamond to spinel facies shallow mantle // *Journal of Geodynamics*. - 1995. - V. 20. - № 4. - P. 387-415.
- Merlini M., Crichton W.A., Hanfland M., Gemmi M., Muller H., Kuppenko I. and Dubrovinsky L. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. - 2012a. - V. 109. - № 34. - P. 13509-13514.
- Merlini M., Hanfland M. and Crichton W.A.  $CaCO_3$  -III and  $CaCO_3$  -VI, high-pressure polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth's mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2012b. - V. 333-334. - № - P. 265-271.
- Meyer H.O.A. Genesis of diamond: a mantle saga // *American Mineralogist*. - 1985. - V. 70. - № 3-4. - P. 344-355.
- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A. Connectivity of aqueous fluid in the Earth's upper mantle // *Geophysical Research Letters*. - 1998. - V. 25. - № 8. - P. 1233-1236.

- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A. Response to the comment by R. Stalder on "Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle" // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 2004. - V. 68. - № 4. - P. 929-930.
- Mikhno A.O. and Korsakov A.V. K<sub>2</sub>O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system // *Gondwana Research*. - 2013. - V. 23. - № 3. - P. 920-930.
- Mills R. and Spedding P.L. An interpretation of concentration dependence of mobilities in fused carbonate mixtures // *Journal of Physical Chemistry*. - 1966. - V. 70. - № 12. - P. 4077-4079.
- Minarik W.G. and Watson E.B. Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1995. - V. 133. - № 3-4. - P. 423-437.
- Mirinskiy D.S., Varchenko A.A., Shestopalov V.O. and Tonkova E.A. Synthesis of metastable phases under ultrahigh pressure and high temperature (apparatus construction and method development) (in Russian) [Report]. - Novosibirsk, 1963.
- Mirwald P.W. A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1976. - V. 59. - № 1. - P. 33-40.
- Mitchell R.H. and Kjarsgaard B.A. Experimental studies of the system Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub> at 0-1 GPa: Implications for the differentiation and low-temperature crystallization of natrocarbonatite // *Journal of Petrology*. - 2011. - V. 52. - № 7-8. - P. 1265-1280.
- Mookherjee M., Stixrude L. and Karki B. Hydrous silicate melt at high pressure // *Nature*. - 2008. - V. 452. - № 7190. - P. 983-986.
- Morlidge M., Pawley A. and Droop G. Double carbonate breakdown reactions at high pressures: an experimental study in the system CaO-MgO-FeO-MnO-CO<sub>2</sub> //

- Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2006. - V. 152. - № 3. - P. 365-373.
- Moss W.C. and Goettel K.A. Finite element design of diamond anvils // Appl. Phys. Lett. - 1987. - V. 50. - № - P. 25-27.
- Murakami T., Wallis S., Enami M. and Kagi H. Forearc diamond from Japan // Geology. - 2008. - V. 36. - № 3. - P. 219-222.
- Nagai T., Ishido T., Seto Y., Nishio-Hamane D., Sata N. and Fujino K. Pressure-induced spin transition in FeCO<sub>3</sub>-siderite studied by X-ray diffraction measurements // Journal of Physics: Conference Series. - 2010. - V. 215. - № - P. 012002.
- Navon O. High internal pressure in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // Nature. - 1991. - V. 353. - № 6346. - P. 746-748.
- Newton R.C. and Manning C.E. Thermodynamics of SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid near the upper critical end point from quartz solubility measurements at 10 kbar // Earth and Planetary Science Letters. - 2008. - V. 274. - № - P. 241-249.
- Niggli P. Gleichgewichte zwischen TiO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, sowie SiO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in Alkali-, Kalk-Alkali und Alkali-Aluminatschmelzen // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. - 1916. - V. 98. - № 1. - P. 241-326.
- Nishiyama N., Wang Y., Sanehira T., Irifune T. and Rivers M.L. Development of the Multi-anvil Assembly 6-6 for DIA and D-DIA type high-pressure apparatuses // High Pressure Research. - 2008. - V. 28. - № 3. - P. 307-314.
- Oganov A.R., Ono S., Ma Y., Glass C.W. and Garcia A. Novel high-pressure structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. - 2008. - V. 273. - № - P. 38-47.
- Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S., Ito E. and Navrotsky A. Stability of monoclinic and orthorhombic zirconia - studies by high-pressure phase-equilibria and calorimetry // Journal of the American Ceramic Society. - 1991. - V. 74. - № 3. - P. 505-509.

- Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T., Funakoshi K., Utsumi W., Irifune T., Kuroda K. and Kikegawa T. Phase relations and equations of state of  $ZrO_2$  under high temperature and high pressure // *Physical Review B*. - 2001. - V. 63. - № 17. -
- Ohtaka O., Andrault D., Bouvier P., Schultz E. and Mezouar M. Phase relations and equation of state of  $ZrO_2$  to 100 GPa // *Journal of Applied Crystallography*. - 2005. - V. 38. - № - P. 727-733.
- Ohtani E., Kagawa N., Shimomura O., Togaya M., Suito K., Onodera A., Sawamoto H., Yoneda M., Tanaka S., Utsumi W., Ito E., Matsumuro A. and Kikegawa T. High-pressure generation by a multiple anvil system with sintered diamond anvils // *Review of Scientific Instruments*. - 1989. - V. 60. - № 5. - P. 922-925.
- Ohtani E., Kagawa N. and Fujino K. Stability of majorite  $(Mg, Fe)SiO_3$  at high pressures and 1800 °C // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1991. - V. 102. - № 2. - P. 158-166.
- Ohuchi T., Kawazoe T., Nishiyama N., Yu N. and Irifune T. Technical development of simple shear deformation experiments using a deformation-DIA apparatus // *Journal of Earth Science*. - 2010. - V. 21. - № 5. - P. 523-531.
- Okai B. and Yoshimoto J. Shear strength of pyrophyllite up to 80 kbar // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 1971. - V. 10. - № 4. - P. 534-535.
- Okay A.I. Petrology of a diamond and coesite-bearing metamorphic terrain: Dabie Shan, China // *European Journal of Mineralogy*. - 1993. - V. 5. - № 4. - P. 659-675.
- Ono S., Katsura T., Ito E., Kanzaki M., Yoneda A., Walter M.J., Urakawa S., Utsumi W. and Funakoshi K. In situ observation of ilmenite-perovskite phase transition in  $MgSiO_3$  using synchrotron radiation // *Geophysical Research Letters*. - 2001. - V. 28. - № 5. - P. 835-838.

- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. and Tsuchiya J. Post-aragonite phase transformation in  $\text{CaCO}_3$  at 40 GPa // *American Mineralogist*. - 2005a. - V. 90. - № 4. - P. 667-671.
- Ono S., Shirasaka M., Kikegawa T. and Ohishi Y. A new high-pressure phase of strontium carbonate // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2005b. - V. 32. - № 1. - P. 8-12.
- Ono S. New high-pressure phases in  $\text{BaCO}_3$  // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2007a. - V. 34. - № 4. - P. 215-221.
- Ono S. High-pressure phase transformation in  $\text{MnCO}_3$ : a synchrotron XRD study // *Mineralogical Magazine*. - 2007b. - V. 71. - № 1. - P. 105-111.
- Ono S., Kikegawa T. and Ohishi Y. High-pressure transition of  $\text{CaCO}_3$  // *American Mineralogist*. - 2007. - V. 92. - № 7. - P. 1246-1249.
- Ono S., Kikegawa T. and Higo Y. In situ observation of a garnet/perovskite transition in  $\text{CaGeO}_3$  // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2011. - V. 38. - № - P. 735-740.
- Onodera A. and Ohtani A. Fixed points for pressure calibration above 100 kbars related to semiconductor-metal transitions // *Journal of Applied Physics*. - 1980. - V. 51. - № 5. - P. 2581-2585.
- Onodera A., Suito K. and Kawai N. Semi-sintered oxides for pressure-transmitting media // *Journal of Applied Physics*. - 1980. - V. 51. - № 1. - P. 315-318.
- Osako M., Ito E. and Yoneda A. Simultaneous measurements of thermal conductivity and thermal diffusivity for garnet and olivine under high pressure // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2004. - V. 143. - № - P. 311-320.
- Osugi J., Shimizu K., Inoue K. and Yasunami K. A compact cubic anvil high pressure apparatus // *Review of Physical Chemistry of Japan*. - 1964. - V. 34. - № 1. - P. 1-6.
- Pabst A. The crystallography and structure of eitelite,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  // *American Mineralogist*. - 1973. - V. 58. - № 3-4. - P. 211-217.

- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Shatsky A.F. and Sobolev N.V. The diamond growth from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solvent-catalysts at  $P=7$  GPa and  $T=1700-1750$  °C // *Diamond and Related Materials*. - 1999a. - V. 8. - № 6. - P. 1118-1124.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. and Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*. - 1999b. - V. 400. - № 6743. - P. 417-418.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. and Khokhryakov A.F. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*. - 2002a. - V. 60. - № 3-4. - P. 145-159.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. and Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *American Mineralogist*. - 2002b. - V. 87. - № 7. - P. 1009-1013.
- Palme H. and O'Naill H.S.C. Cosmochemical estimates of mantle composition // *Treatise on geochemistry* / Davis A.M., Holland H.D. and Turekian K.K. Elsevier, 2003. - V. 1. - pp.
- Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V. and Sokol A.G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. - 2007. - V. 104. - № 22. - P. 9122-9127.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N. and Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Crystal Growth & Design*. - 2010. - V. 10. - № 7. - P. 3169-3175.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N. and Sobolev N.V. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. - 2013. - V. 110. - № 51. - P. 20408-20413.

- Parsons R.A., Nimmo F., Hustoft J.W., Holtzman B.K. and Kohlstedt D.L. An experimental and numerical study of surface tension-driven melt flow // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2008. - V. 267. - № 3-4. - P. 548-557.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O. and Barton Jr J.M. Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*. - 2002. - V. 60. - № 3. - P. 89-111.
- Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindi R. and Hoinkes G. Raman microspectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2006. - V. 31. - № 3-4. - P. 672-685.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. and Nekrasov A.N. Experimental study of the interdiffusion of major components in model melts on the andesite-basalt-H<sub>2</sub>O join at high pressures // *Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN*. - 2009. - V. 1(27). - № - P. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/geomaterial-6e.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geomaterial-6e.pdf).
- Phillips D., Harris J.W. and Viljoen K.S. Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley, South Africa // *Lithos*. - 2004. - V. 77. - № 1. - P. 155-179.
- Ragone S.E., Datta R.K., Roy D.M. and Tuttle O.F. The System Potassium Carbonate-Magnesium Carbonate // *Journal of Physical Chemistry*. - 1966. - V. 70. - № 10. - P. 3360-3361.
- Raj R. and Chyung C.K. Solution-precipitation creep in glass ceramics // *Acta Metallurgica*. - 1981. - V. 29. - № 1. - P. 159-166.
- Raj R. Creep in Polycrystalline Aggregates by Matter Transport Through a Liquid Phase // *Journal of Geophysical Research*. - 1982. - V. 87. - № NB6. - P. 4731-4739.

- Rapoport E. and Pistorius C.W.F.T. Orthorhombic - disordered rhombohedral transition in  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{BaCO}_3$  to 40 kilobars // *Journal of Geophysical Research*. - 1967. - V. 72. - № 24. - P. 6353-6357.
- Redfern S., Salje E. and Navrotsky A. High-temperature enthalpy at the orientational order-disorder transition in calcite: implications for the calcite/aragonite phase equilibrium // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1989. - V. 101. - № 4. - P. 479-484.
- Reisman A. Reactions of the group-VB pentoxides with alkali oxides and carbonates. IX. A DTA study of alkali metal carbonates // *Journal of the American Chemical Society*. - 1958. - V. 80. - № 14. - P. 3558-3561.
- Reisman A. Heterogeneous Equilibria in the System  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // *Journal of the American Chemical Society*. - 1959. - V. 81. - № 4. - P. 807-811.
- Ricoult D.L. and Kohlstedt D.L. Structural width of low-angle grain boundaries in olivine // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 1983. - V. 9. - № 3-4. - P. 133-138.
- Riley G.N., Kohlstedt D.L. and Richter F.M. Melt migration in a silicate liquid-olivine system - an experimental test of compaction theory // *Geophysical Research Letters*. - 1990. - V. 17. - № 12. - P. 2101-2104.
- Riley G.N. and Kohlstedt D.L. Kinetics of melt migration in upper mantle-type rocks // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1991. - V. 105. - № 4. - P. 500-521.
- Ringwood A., Reid A. and Wadsley A. High-pressure  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , an aluminosilicate with sixfold coordination // *Acta Crystallographica*. - 1967. - V. 23. - № 6. - P. 1093-1095.
- Rosenberg P.E. Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  // *American Journal of Science*. - 1963. - V. 261. - № 7. - P. 683-689.
- Rosenberg P.E. Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  between 350° and 550°C // *The American Mineralogist*. - 1967. - V. 52. - № 5-6. - P. 787-796.

- Rubie D.C. Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments // *Phase Transitions*. - 1999. - V. 68. - № 3. - P. 431-451.
- Rutt H. and Nicola J. Raman spectra of carbonates of calcite structure // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. - 1974. - V. 7. - № 24. - P. 4522.
- Rutter E.H. Kinetics of rock deformation by pressure solution // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. - 1976. - V. 283. - № 1312. - P. 203-219.
- Rutter E.H. Pressure solution in nature, theory and experiment // *Journal of the Geological Society*. - 1983. - V. 140. - № SEP. - P. 725-740.
- Sahin O., Ozdemir M., Kendirci H. and Bulutcu A.N. Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program // *Journal of Crystal Growth*. - 2000a. - V. 219. - № 1-2. - P. 75-82.
- Sahin O., Sayan P. and Bulutcu A.N. Application of genetic algorithm for determination of mass transfer coefficients // *Journal of Crystal Growth*. - 2000b. - V. 216. - № 1-4. - P. 475-482.
- Sakamaki T., Ohtani E., Urakawa S., Terasaki H. and Katayama Y. Density of carbonated peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method // *American Mineralogist*. - 2011. - V. 96. - № - P. 553-557.
- Sangwal K. Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: Recent observations and their interpretations // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. - 1998. - V. 36. - № 3. - P. 163-248.
- Santillan J., Catalli K. and Williams Q. An infrared study of carbon-oxygen bonding in magnesite to 60 GPa // *American Mineralogist*. - 2005. - V. 90. - № 10. - P. 1669-1673.
- Santillán J., Williams Q. and Knittle E. Dolomite - II: A high - pressure polymorph of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  // *Geophysical research letters*. - 2003. - V. 30. - № 2. - P. 1054.

- Santillán J. and Williams Q. A high-pressure infrared and X-ray study of FeCO<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub>: comparison with CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-dolomite // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2004a. - V. 143-144. - № - P. 291-304.
- Santillán J. and Williams Q. A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the post-aragonite phase transition in CaCO<sub>3</sub> // *American Mineralogist*. - 2004b. - V. 89. - № 8-9. - P. 1348-1352.
- Sato K., Katsura T. and Ito E. Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: implication for mantle metasomatism // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1997. - V. 146. - № 3. - P. 511-526.
- Sato T. and Suda J. Temperature dependence of the linewidth of the first-order Raman spectra for aragonite crystal // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1996. - V. 65. - № 2. - P. 482-488.
- Scheetz B.E. and White W.B. Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates // *American Mineralogist*. - 1977a. - V. 62. - № 1-2. - P. 36-50.
- Scheetz B.E. and White W.B. Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates // *American Mineralogist*. - 1977b. - V. 62. - № - P. 36-50.
- Schenk O. and Urai J.L. The migration of fluid-filled grain boundaries in recrystallizing synthetic bischofite: first results of in-situ high-pressure, high-temperature deformation experiments in transmitted light // *Journal of Metamorphic Geology*. - 2005. - V. 23. - № 8. - P. 695-709.
- Schenk O., Urai J.L. and Evans B. The effect of water on recrystallization behavior and grain boundary morphology in calcite-observations of natural marble mylonites // *Journal of Structural Geology*. - 2005. - V. 27. - № 10. - P. 1856-1872.
- Schertl H.-P. and Sobolev N. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: "Type locality" of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // *Journal of Asian Earth Sciences*. - 2013. - V. 63. - № - P. 5-38.
- Schiano P., Provost A., Clocchiatti R. and Faure F. Transcrystalline melt migration and Earth's mantle // *Science*. - 2006. - V. 314. - № 5801. - P. 970-974.

- Schneide S.J. and Levin E.M. Polymorphism of  $K_2CO_3$  // Journal of the American Ceramic Society. - 1973. - V. 56. - № 4. - P. 218-219.
- Schrauder M. and Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 1994. - V. 58. - № 2. - P. 761-771.
- Searle M., Hacker B.R. and Bilham R. The Hindu Kush Seismic Zone as a Paradigm for the Creation of Ultrahigh - Pressure Diamond - and Coesite - Bearing Continental Rocks // The Journal of Geology. - 2001. - V. 109. - № 2. - P. 143-153.
- Seto Y., Nishio-Hamane D., Nagai T. and Sata N. Development of a Software Suite on X-ray Diffraction Experiments // The Review of High Pressure Science and Technology. - 2010. - V. 20. - № 269-276. -
- Sgualdino G., Vaccari G., Mantovani G. and Aquilano D. Implications of crystal growth theories for mass crystallization: Application to crystallization of sucrose // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. - 1996. - V. 32. - № 4. - P. 225-245.
- Sharma S.K. and Simons B. Raman study of  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  glasses // Carnegie Inst Washington Yearb. - 1980. - V. 79. - № - P. 322-326.
- Sharygin I.S., Golovin A.V. and Pokhilenko N.P. Melt pockets in sheared garnet lherzolite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia) // 9<sup>th</sup> International Kimberlite Conference /. -. - pp. Extended Abstract No. 9IKC-A-00213.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Korsakov A.V. and Pokhilenko N.P. Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia) – a new locality and host rock type // European Journal of Mineralogy. - 2013. - V. 25. - № - P. 825-834.
- 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. - № 10. - P. 1744-1749.
- 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. - № 8-9. - P. 1130-1136.
- 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. - № 2. - P. 023907.
- 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*. - 2010a. - V. 30. - № 3. - P. 443-450.
- 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*. - 2010b. - V. 95. - № 1. - P. 135-143.
- 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*. - 2011a. - V. 96. - № 4. - P. 541-548.
- 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*. - 2011b. - V. 189. - № 1-2. - P. 92-108.
- 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  at 6 GPa and the stability of  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  in the upper mantle // *American Mineralogist*. - 2013a. - V. 98. - № 11-12. - P. 2172-2182.

- 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*. - 2013b. - V. 225. - № - P. 1-11.
- 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*. - 2013c. - V. 98. - № 8-9. - P. 1593-1603.
- 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*. - 2013d. - V. 98. - № 11-12. - P. 2164-2171.
- 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*. - 2014a. - V. 99. - № 4. - P. 773-785.
- Shatskiy A., Borzdov Y.M., Litasov K.D., Sharygin I.S., Palyanov Y.N. and Ohtani E. Phase relationships in the system  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  at 6 GPa and 900-1450°C // *American Mineralogist*. - 2014b. - V. - № - P. Under review.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Ohtani E., Borzdov Y.M. and Palyanov Y.N. The systems  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$  and  $MgCO_3$ - $FeCO_3$  at 6 GPa and their relation to the ternary system  $K_2CO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  // *European Journal of Mineralogy*. - 2014c. - V. - № - P. Under review.
- Shatskiy A., Ohtani E., Litasov K.D., Borzdov Y.M. and Palyanov Y.N. The system  $Na_2CO_3$ - $FeCO_3$  at 6 GPa and its relation to the system  $Na_2CO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$  // *American Mineralogist*. - 2014d. - V. - № - P. Under review.

- Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D. and Mityukhin S. Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*. - 2008. - V. 105. - № 3-4. - P. 289-300.
- Shatsky V.S., Sobolev N.V. and Vavilov M.A. Diamond-bearing metamorphic rocks from the Kokchetav massif (Northern Kazakhstan) // *Ultrahigh Pressure Metamorphism* / Coleman R.G. and Wang X. Cambridge University Press, 1995. - - pp. 427-455.
- Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L. and Kalinina V.V. Diamondiferous subcontinental lithospheric mantle of the northeastern Siberian Craton: Evidence from mineral inclusions in alluvial diamonds // *Gondwana Research*. - 2014. - V. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2014.03.018>. - № -
- Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J. and Keppler H. Carbon solubility in mantle minerals // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2006. - V. 245. - № 3-4. - P. 730-742.
- Shimojuku A., Kubo T., Ohtani E., Nakamura T., Okazaki R., Dohmen R. and Chakraborty S. Si and O diffusion in (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> wadsleyite and ringwoodite and its implications for the rheology of the mantle transition zone // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2009. - V. 284. - № 1. - P. 103-112.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V. and Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev Mineral Geochem* / 2013. - V. 75. - pp. 355-421.
- Simons B. and Sharma S.K. Structures of glasses in the system K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> // *EOS*. - 1982. - V. 63. - № - P. 469-470.
- Smith A.D. and Lewis C. The planet beyond the plume hypothesis // *Earth-Science Reviews*. - 1999. - V. 48. - № 3. - P. 135-182.
- Sobolev N.V. Deep Seated Inclusions in Kimberlites and the Problem of the Composition of the Upper Mantle = ed. English translation by Brown D.A.e.b.B., F. R. . - Washington, D.C.: AGU, 1977: p. 304.

- Sobolev N.V. and Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*. - 1990. - V. 343. - № 6260. - P. 742-746.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G. and Botkunov A.I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*. - 1997. - V. 39. - № 3-4. - P. 135-157.
- Sobolev N.V., Schertl H.-P., Neuser R.D. and Shatsky V.S. Relict unusually low iron pyrope-grossular garnets in UHPM calc-silicate rocks of the Kokchetav Massif, Kazakhstan // *International Geology Review*. - 2007. - V. 49. - № 8. - P. 717-731.
- Sokol A.G., Tomilenko A.A., Pal'yanov Y.N., Borzdov Y.M., Pal'yanova G.A. and Khokhryakov A.F. Fluid regime of diamond crystallisation in carbonate-carbon systems // *European Journal of Mineralogy*. - 2000. - V. 12. - № 2. - P. 367-375.
- Sokol A.G., Pal'yanov Y.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F. and Borzdov Y.M. Diamond and graphite crystallization from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions // *Diamond and Related Materials*. - 2001. - V. 10. - № 12. - P. 2131-2136.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N. and Surovtsev N.V. Incongruent melting of gallium nitride at 7.5 GPa // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - V. 16. - № 3. - P. 431-434.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Litasov K.D. and Polovinka M.P. Effect of oxygen fugacity on the H<sub>2</sub>O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 2010. - V. 74. - № 8. - P. 4793-4806.
- Spedding P.L. and Mills R. Trace-ion diffusion in molten alkali carbonates // *Journal of the Electrochemical Society*. - 1965. - V. 112. - № 6. - P. 594-599.

- Spedding P.L. and Mills R. Tracer diffusion measurements in mixtures of molten alkali carbonates // *Journal of the Electrochemical Society*. - 1966. - V. 113. - № 6. - P. 599-603.
- Spivak A.V., Litvin Y.A., Ovsyannikov S.V., Dubrovinskaia N.A. and Dubrovinsky L.S. Stability and breakdown of  $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$  melt associated with formation of  $^{13}\text{C}$ -diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2012. - V. 191. - № - P. 102-106.
- Stachel T., Harris J.W. and Brey G.P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1998. - V. 132. - № 1. - P. 34-47.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. and Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2000. - V. 140. - № 1. - P. 16-27.
- Stachel T. and Harris J.W. Formation of diamond in the Earth's mantle // *Journal of Physics-Condensed Matter*. - 2009. - V. 21. - № 36. -
- Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B. and Gunther D. High pressure fluids in the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  under upper mantle conditions // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2001. - V. 140. - № 5. - P. 607-618.
- Steinberger B. and Antretter M. Conduit diameter and buoyant rising speed of mantle plumes: Implications for the motion of hot spots and shape of plume conduits // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. - 2006. - V. 7. - № 11. - P. Q11018.
- Stevenson D.J. On the role of surface-tension in the migration of melts and fluids // *Geophysical Research Letters*. - 1986. - V. 13. - № 11. - P. 1149-1152.
- Stewart A.J., van Westrenen W., Schmidt M.W. and Melekhova E. Effect of gasketing and assembly design: a novel 10/3.5mm multi-anvil assembly reaching perovskite pressures // *High Pressure Research*. - 2006. - V. 26. - № 3. - P. 293-299.
- Stewart A.J., Schmidt M.W., van Westrenen W. and Liebske C. Mars: A new core-crystallization regime // *Science*. - 2007. - V. 316. - № 5829. - P. 1323-1325.

- Stoyanov E., Haussermann U. and Leinenweber K. Large-volume multianvil cells designed for chemical synthesis at high pressures // High Pressure Research. - 2010. - V. 30. - № 1. - P. 175-189.
- Strong H.M. and Hanneman R.E. Crystallization of diamond and graphite // Journal of Chemical Physics. - 1967. - V. 46. - № 9. - P. 3668-&.
- Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakurai N., Kobayashi M., Onodera A., Shimomura O. and Kikegawa T. Phase relations of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature // American Mineralogist. - 2001. - V. 86. - № 9. - P. 997-1002.
- Sumiya H. and Irifune T. Microstructure and Mechanical Properties of High-Hardness Nano-Polycrystalline Diamonds // SEI Technical Review. - 2008. - V. 66. - № - P. 85-92.
- Suyama R., Ashida T. and Kume S. Synthesis of the orthorombic phase of ZrO<sub>2</sub> // Journal of the American Ceramic Society. - 1985. - V. 68. - № 12. - P. C314-C315.
- Swainson I.P., Dove M.T. and Harris M.J. Neutron powder diffraction study of the ferroelastic phase transition and lattice melting in sodium carbonate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // Journal of Physics-Condensed Matter. - 1995. - V. 7. - № 23. - P. 4395-4417.
- Tada R. and Siever R. Experimental knife-edge pressure solution of halite // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 1986. - V. 50. - № 1. - P. 29-36.
- Tada R., Maliva R. and Siever R. A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 1987. - V. 51. - № 9. - P. 2295-2301.
- Takei Y. Effect of pore geometry on V-P/V-S: From equilibrium geometry to crack // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 2002. - V. 107. - № B2. -
- Tange Y., Irifune T. and Funakoshi K. Pressure generation to 80 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils // High Pressure Research. - 2008. - V. 28. - № 3. - P. 245-254.

- Taniguchi T., Shimomura O. and Yamaoka S. Characteristics of boron epoxy-resin as a gasket for pressure generation in the 20 GPa region // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. - 1993. - V. 32. - № 9A. - P. 4012-4018.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R. and Milledge H.J. Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite-K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> systems at high pressure of 9–10 GPa region // Journal of Materials Research. - 1996. - V. 11. - № - P. 2622-2632.
- Tao R., Fei Y. and Zhang L. Experimental determination of siderite stability at high pressure // American Mineralogist. - 2013. - V. 98. - № 8-9. - P. 1565-1572.
- Taylor L.A., Keller R.A., Snyder G.A., Wang W.Y., Carlson W.D., Hauri E.H., McCandless T., Kim K.R., Sobolev N.V. and Bezborodov S.M. Diamonds and their mineral inclusions, and what they tell us: A detailed "pull-apart" of a diamondiferous eclogite // International Geology Review. - 2000. - V. 42. - № 11. - P. 959-983.
- Taylor W.R. and Green D.H. Measurement of reduced peridotite C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle // Nature. - 1988. - V. 332. - № 6162. - P. 349-352.
- Tegge-Schuring A.S. Cation Diffusion in Silicate Melts [Book Section] // Ph.D. thesis. - Hannover: Hannover University, 2003: Vol. Ph.D.
- Tiller W.A. Migration of a liquid zone through a solid. 2 // Journal of Applied Physics. - 1963. - V. 34. - № 9. - P. 2763-&.
- Tinker D. and Lesher C.E. Self diffusion of Si and O in dacitic liquid at high pressures // American Mineralogist. - 2001. - V. 86. - № 1-2. - P. 1-13.
- Tinker D., Lesher C.E. and Hutcheon I.D. Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 2003. - V. 67. - № 1. - P. 133-142.
- Tissen J. and Janssen G.J.M. Molecular-dynamics simulation of molten alkali carbonates // Molecular Physics. - 1990. - V. 71. - № 2. - P. 413-426.

- Tomlinson E., De Schrijver I., De Corte K., Jones A.P., Moens L. and Vanhaecke F. Trace element compositions of submicroscopic inclusions in coated diamond: A tool for understanding diamond petrogenesis // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 2005. - V. 69. - № 19. - P. 4719-4732.
- Tomlinson E.L., Jones A.P. and Harris J.W. Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2006. - V. 250. - № 3-4. - P. 581-595.
- Tomlinson E.L. and Muller W. A snapshot of mantle metasomatism: Trace element analysis of coexisting fluid (LA-ICP-MS) and silicate (SIMS) inclusions in fibrous diamonds // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2009. - V. 279. - № 3-4. - P. 362-372.
- Toramaru A. and Fujii N. Connectivity of melt phase in a partially molten peridotite // *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*. - 1986. - V. 91. - № B9. - P. 9239-9252.
- Townsend J.P., Chang Y.-Y., Lou X., Merino M., Kirklin S.J., Doak J.W., Issa A., Wolverton C., Tkachev S.N. and Dera P. Stability and equation of state of post-aragonite BaCO<sub>3</sub> // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2013. - V. 40. - № 5. - P. 447-453.
- Trønnes R.G. and Frost D.J. Peridotite melting and mineral–melt partitioning of major and minor elements at 22–24.5 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2002. - V. 197. - № 1. - P. 117-131.
- Ulmer P. and Sweeney R.J. Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. - 2002. - V. 66. - № 12. - P. 2139-2153.
- Urai J.L. Water assisted dynamic recrystallization and weakening in polycrystalline bischofite // *Tectonophysics*. - 1983. - V. 96. - № 1-2. - P. 125-157.
- Urai J.L. Water-enhanced dynamic recrystallization and solution transfer in experimentally deformed carnallite // *Tectonophysics*. - 1985. - V. 120. - № 3-4. - P. 285-317.

- Urai J.L., Spiers C.J., Zwart H.J. and Lister G.S. Weakening of rock salt by water during long-term creep // *Nature*. - 1986. - V. 324. - № 6097. - P. 554-557.
- Urai J.L. Development of microstructure during deformation of carnallite and bischofite in transmitted light // *Tectonophysics*. - 1987. - V. 135. - № 1-3. - P. 251-263.
- Urai J.L., Spiers C.J., Peach C.J., Franssen R. and Liezenberg J.L. Deformation mechanisms operating in naturally deformed halite rocks as deduced from microstructural investigations // *Geologie En Mijnbouw*. - 1987. - V. 66. - № 2. - P. 165-176.
- Urakawa S., Kondo T., Igawa N., Shimomura O. and Ohno H. Synchrotron radiation study on the high-pressure and high-temperature phase relations of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  // *Physics and chemistry of minerals*. - 1994. - V. 21. - № 6. - P. 387-391.
- Utsumi W., Funakoshi K., Urakawa S., Yamakata M., Tsiji K., Konishi H. and Shimomura O. SPring-8 beamlines for high pressure science with multi-anvil apparatus // *Rev. High Pressure Sci Technol*. - 1998. - V. 7. - № - P. 1484-1486.
- van Keken P., Yuen D.A. and van den Berg A. Pulsating diapiric flows: Consequences of vertical variations in mantle creep laws // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1992. - V. 112. - № 1. - P. 179-194.
- van Thienen P., van den Berg A.P., de Smet J.H., van Hunen J. and Drury M.R. Interaction between small-scale mantle diapirs and a continental root // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. - 2003. - V. 4. - № -
- Von Platen B. A multiple piston, high pressure, high temperature apparatus // *Modern very high pressure techniques* / Wentorf R.H. - London: Butterworths, 1962. - - pp. 118-136.
- Wakatsuki M. A simple method of selecting materials for compressible gasket // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 1965. - V. 4. - № 7. - P. 540-&

- Wakatsuki M., Ichinose K. and Aoki T. Characteristics of link-type cubic anvil, high pressure-high temperature apparatus // Japanese Journal of Applied Physics. - 1971. - V. 10. - № 3. - P. 357-&.
- Wakatsuki M., Aoki T. and Ichinose K. Notes on compressible gasket and Bridgman-anvil type high pressure apparatus // Japanese Journal of Applied Physics. - 1972. - V. 11. - № 4. - P. 578-&.
- Walter M.J., Thibault Y., Wei K. and Luth R.W. Characterizing experimental pressure and temperature conditions in multi-anvil apparatus // Canadian Journal of Physics. - 1995. - V. 73. - № 5-6. - P. 273-286.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B. and Gobbo L. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // Nature. - 2008. - V. 454. - № 7204. - P. 622-630.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A. and DeleDuboi M.L. Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // Earth and Planetary Science Letters. - 1996. - V. 141. - № 1-4. - P. 293-306.
- Wang Y.B., Hilairet N. and Dera P. Recent Advances in High Pressure and Temperature Rheological Studies // Journal of Earth Science. - 2010. - V. 21. - № 5. - P. 495-516.
- Wark D.A., Williams C.A., Watson E.B. and Price J.D. Reassessment of pore shapes in microstructurally equilibrated rocks, with implications for permeability of the upper mantle // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 2003. - V. 108. - № B1. -
- Wark D.A. and Watson E.B. Interdiffusion of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in metamorphic fluids at similar to 490 to 690 °C and 1 GPa // Geochimica Et Cosmochimica Acta. - 2004. - V. 68. - № 12. - P. 2693-2698.
- Watson E.B. Melt infiltration and magma evolution // Geology. - 1982. - V. 10. - № 5. - P. 236-240.

- Watson E.B. and Brenan J.M. Experimentally-determined wetting characteristics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1987. - V. 85. - № 4. - P. 497-515.
- Watson E.B., Brenan J.M. and Baker D.R. Distribution of fluids in the continental mantle // *Continental mantle: Oxford Monographs on Geology and Geophysics* / Menzies M.A. 1990. - V. 16. - pp. 111-125.
- Watson E.B. and Wark D.A. Diffusion of dissolved SiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O at 1 GPa, with implications for mass transport in the crust and upper mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 1997. - V. 130. - № 1. - P. 66-80.
- Watson E.B. and Baxter E.F. Diffusion in solid-Earth systems // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2007. - V. 253. - № 3-4. - P. 307-327.
- Weidner J.R. Equilibria in the system Fe-C-O; Part I, Siderite-magnetite-carbon-vapor equilibrium from 500 to 10,000 bars // *American Journal of Science*. - 1972. - V. 272. - № 8. - P. 735-751.
- Weidner J.R. Iron-oxide magmas in the system Fe-C-O // *The Canadian Mineralogist*. - 1982. - V. 20. - № 4. - P. 555-566.
- Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W. and Navon O. A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // *Lithos*. - 2009. - V. 112. - № S2. - P. 660-674.
- Wentorf R.H. Some Studies of Diamond Growth Rates // *Journal of Physical Chemistry*. - 1971. - V. 75. - № 12. - P. 1833-1837.
- Weyl P.K. Pressure solution and the force of crystallization - a phenomenological theory // *Journal of Geophysical Research*. - 1959. - V. 64. - № 11. - P. 2001-2025.
- White W.B. The carbonate minerals // *The Infrared Spectra of the Minerals, Mineralogical Society Monograph* / Farmer V.C. - London: Mineralogical Society, 1974. - - pp. 227-284.

- Whitman W.G. Elimination of salt from sea-water ice // American Journal of Science. - 1926. - V. 11. - № 62. - P. 126-132.
- Wilcox W.R. Movement of liquid inclusions by centrifugation // Journal of Crystal Growth. - 1971. - V. 13. - № MAY. - P. 787-&.
- Wilcox W.R. Movement of liquid inclusions by centrifugation // Journal of Crystal Growth. - 1972. - V. 13/14. - № - P. 787-789.
- Wilcox W.R. Transport phenomena in crystal growth from solution // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. - 1993. - V. 26. - № - P. 153-194.
- Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S. and Schreiber A. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil // Earth and Planetary Science Letters. - 2009. - V. 286. - № 1-2. - P. 292-303.
- Wyllie P.J. and Tuttle O.F. The system CaO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O and the origin of carbonatites // Journal of Petrology. - 1960. - V. 1. - № 1. - P. 1-46.
- Wyllie P.J. Phase equilibria in system CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and related systems, with Implications for crystal growth of calcite and apatite // Journal of the American Ceramic Society. - 1967. - V. 50. - № 1. - P. 43-46.
- Wyllie P.J. and Boettcher A.I. Liquidus phase relationships in the system CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O to 40 kilobars pressure with petrological applications // American Journal of Science. - 1969. - V. 267. - № 4. - P. 489-508.
- Wyllie P.J. and Ryabchikov I.D. Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // Journal of Petrology. - 2000. - V. 41. - № 7. - P. 1195-1206.
- Xu S., Okay A.I., Shouyuan J., Sengor A.M.C., Wen S., Yican L. and Laili J. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting // Science, New Series. - 1992. - V. 256. - № 5053. - P. 80-82.
- Xu Y.S., Shankland T.J., Linhardt S., Rubie D.C., Langenhorst F. and Klasinski K. Thermal diffusivity and conductivity of olivine, wadsleyite and ringwoodite to

- 20 GPa and 1373 K // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2004. - V. 143. - № - P. 321-336.
- Yamazaki D., Kato T., Yurimoto H., Ohtani E. and Toriumi M. Silicon self-diffusion in MgSiO<sub>3</sub> perovskite at 25 GPa // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. - 2000. - V. 119. - № 3-4. - P. 299-309.
- Yamazaki D. and Karato S.-i. Some mineral physics constraints on the rheology and geothermal structure of Earth's lower mantle // *American Mineralogist*. - 2001. - V. 86. - № 4. - P. 385-391.
- Yasuda A., Fujii T. and Kurita K. Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*. - 1994. - V. 99. - № B5. - P. 9401-9414.
- Yaxley G.M., Crawford A.J. and Green D.H. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia // *Earth and Planetary Science Letters*. - 1991. - V. 107. - № 2. - P. 305-317.
- Yaxley G.M. and Brey G.P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. - 2004. - V. 146. - № 5. - P. 606-619.
- Yoneda A., Kato M., Kozuki Y., Sawamoto H., Kumazawa M. and Makino R. The use of sandwich-type composite metal gaskets in an MA8 type apparatus to generate 15 GPa in a 1.8 cm<sup>3</sup> sample volume // *High Temperatures-High Pressures*. - 1986. - V. 18. - № - P. 301-310.
- Yoshino T., Matsuzaki T., Yamashita S. and Katsura T. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere // *Nature*. - 2006. - V. 443. - № 7114. - P. 973-976.
- Yoshino T., Yu N. and Karato S. Complete wetting of olivine grain boundaries by a hydrous melt near the mantle transition zone // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2007. - V. 256. - № 3-4. - P. 466-472.

- 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. - № 1-2. - P. 291-300.
- Yoshino T., Laumonier M., McIsaac E. and Katsura T. Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2010. - V. 295. - № 3-4. - P. 593-602.
- Zaitsev A.N. and Chakhmouradian A.R. Calcite - amphibole - clinopyroxene rock from the Afrikanda Complex, Kola Peninsula, Russia: Mineralogy and a possible link to carbonatites. II. Oxysalt minerals // *Canadian Mineralogist*. - 2002. - V. 40. - № - P. 103-120.
- Zaitsev A.N. and Keller J. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania // *Lithos*. - 2006. - V. 91. - № 1-4. - P. 191-207.
- Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H. and Shatsky V.S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // *Chemical Geology*. - 2007. - V. 240. - № 1-2. - P. 151-162.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L. and Kagi H. Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*. - 2009. - V. 112. - № S2. - P. 638-647.
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S. and Ragozin A.L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // *Chemical Geology*. - 2014. - V. 363. - № - P. 114-124.
- Zerr A., Diegeler A. and Boehler R. Solidus of Earth's Deep Mantle // *Science*. - 1998. - V. 281. - № 5374. - P. 243-246.

- Zhai S., Ito E. and Yoneda A. Effects of pre-heated pyrophyllite gaskets on high-pressure generation in the Kawai-type multi-anvil experiments // High Pressure Research. - 2008. - V. 28. - № - P. 265-271.
- Zhang J., Li B., Utsumi W. and Liebermann R.C. In situ X-ray observations of the coesite stishovite transition: Reversed phase boundary and kinetics // Physics and Chemistry of Minerals. - 1996. - V. 23. - № 1. - P. 1-10.
- Zhang J.Z., Liebermann R.C., Gasparik T., Herzberg C.T. and Fei Y.W. Melting and subsolidus relations of SiO<sub>2</sub> at 9-14 GPa // Journal of Geophysical Research-Solid Earth. - 1993. - V. 98. - № B11. - P. 19785-19793.
- Zhang X., Spiers C.J. and Peach C.J. Effects of pore fluid flow and chemistry on compaction creep of calcite by pressure solution at 150 degrees C // Geofluids. - 2011. - V. 11. - № 1. - P. 108-122.
- Zhang Y.X., Walker D. and Lesher C.E. Diffusive crystal dissolution // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1989. - V. 102. - № 4. - P. 492-513.
- Zotov N. and Keppler H. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures // Chemical Geology. - 2002. - V. 184. - № - P. 71-82.