

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ, СОПРЯЖЕННЫХ С ОБРАЗОВАНИЕМ Mg, Fe-ГРАНАТОВ И CO₂-ФЛЮИДА ПРИ МАНТИЙНЫХ *P, T*-ПАРАМЕТРАХ

Ю.В. Баталева¹, И.Д. Новоселов^{1,2}, А.Н. Крук¹, О.В. Фурман^{1,2}, В.Н. Реутский¹, Ю.Н. Пальянов^{1,2}

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

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

Впервые проведено экспериментальное моделирование реакций декарбонизации при мантийно-коровых взаимодействиях, сопряженных с образованием Mg, Fe-гранатов и CO₂-флюида, в широком интервале давлений и температур верхней мантии. Экспериментальные исследования проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) в системах MgCO₃—Al₂O₃—SiO₂ и (Mg, Fe)CO₃—Al₂O₃—SiO₂ в интервалах давлений 3.0—7.5 ГПа и температур 950—1450 °C (*t* = 10—60 ч). В экспериментах использована специально сконструированная буферированная ячейка высокого давления с гематитовым контейнером, предотвращающим диффузию водорода в платиновую ампулу. Экспериментально установлено, что в системе MgCO₃—SiO₂—Al₂O₃ декарбонизация по схематической реакции MgCO₃ + SiO₂ + Al₂O₃ → Mg₃Al₂Si₃O₁₂ + CO₂ происходит при 1100 ± 20 °C (3.0 ГПа), 1150 ± 20 °C (6.3 ГПа) и 1400 ± 20 °C (7.5 ГПа). В системе (Mg, Fe)CO₃—Al₂O₃—SiO₂ реакция (Mg, Fe)CO₃ + SiO₂ + Al₂O₃ → (Mg, Fe)₃Al₂Si₃O₁₂ + CO₂ реализуется при 1000 ± 20 °C (3.0 ГПа), 1150 ± 20 °C (6.3 ГПа) и 1400 ± 20 °C (7.5 ГПа). В результате рамановской спектроскопической характеристики полученных гранатов определено положение основных мод *R*, *v*₂ и *v*₁ в пиропе — 364, 562, 924—925 см⁻¹ и пиропе-альмандине — 350—351, 556—558 и 918—919 см⁻¹. С применением метода масс-спектрометрии продемонстрирована эффективная работа гематитового контейнера и установлено, что во всех экспериментах состав флюида соответствовал чистому CO₂. Выполнена экспериментальная реконструкция положения кривых декарбонизации, приводящих к формированию CO₂-флюида в ассоциации с пиропом и пироп-альмандином в *P, T*-координатах, проведено их сопоставление с положением расчетных кривых и предшествующих экспериментальных данных. Установлено, что экспериментально воспроизведенные линии реакций с образованием ассоциаций пироп + CO₂ или пироп-альмандин + CO₂ сдвинуты в область более низких температур на 50—150 °C относительно расчетных. При рассмотрении полученных результатов применительно к устойчивости природных карбонатов различного состава при высоких давлениях и температурах установлено, что на глубинах ~90—190 км Mg, Fe-карбонаты вступают в реакции декарбонизации при температурах 1000—1250 °C, а на глубинах ~225 км — при 1400 °C.

Декарбонизация, CO₂-флюид, мантийные карбонаты, гранат, высокобарический эксперимент, экспериментальное моделирование.

EXPERIMENTAL MODELING OF DECARBONATION REACTIONS RESULTING IN Mg, Fe-GARNETS AND CO₂ FLUID AT THE MANTLE *P-T* PARAMETERS

Yu.V. Bataleva, I.D. Novoselov, A.N. Kruk, O.V. Furman, V.N. Reutsky, and Yu.N. Palyanov

Experimental modeling of decarbonation reactions with the formation of Mg, Fe-garnets and CO₂ fluid during mantle–crust interactions was carried out in a wide range of the upper-mantle pressures and temperatures. Experimental studies were performed in the MgCO₃—Al₂O₃—SiO₂ and (Mg, Fe)CO₃—Al₂O₃—SiO₂ systems in the pressure range 3.0–7.5 GPa and temperature range 950–1450 °C (*t* = 10–60 h), using a multianvil high-pressure apparatus of the «split-sphere» type (BARS). Experiments were carried out with a specially designed high-pressure buffered cell with a hematite container that prevents the diffusion of hydrogen into a Pt-capsule with a sample. It has been experimentally established that in the MgCO₃—Al₂O₃—SiO₂ system decarbonation occurs by the schematic reaction MgCO₃ + SiO₂ + Al₂O₃ → Mg₃Al₂Si₃O₁₂ + CO₂ at 1100 ± 20 °C (3.0 GPa), 1150 ± 20 °C (6.3 GPa), and 1400 ± 20 °C (7.5 GPa) and in the (Mg, Fe)CO₃—Al₂O₃—SiO₂ system, by the reaction (Mg, Fe)CO₃ + SiO₂ + Al₂O₃ → (Mg, Fe)₃Al₂Si₃O₁₂ + CO₂ at 1000 ± 20 °C (3.0 GPa), 1150 ± 20 °C (6.3 GPa), and 1400 ± 20 °C (7.5 GPa). Based on Raman spectroscopic characterization of the synthesized garnets, the position of the main modes *R*, *v*₂, and *v*₁ in the pyrope has been determined to be 364, 562, and 924–925 cm⁻¹, respectively, and that in pyrope-almandine, 350–351, 556–558, and 918–919 cm⁻¹. The effectiveness of the hematite container was demonstrated by means of mass spectrometry analysis. It has been found that the fluid composition corresponded to pure CO₂ in all experiments. The *P-T* positions of decarbonation curves leading to the formation of a CO₂ fluid in assemblage with pyrope and pyrope-almandine have been experimentally reconstructed and compared with the previous calculation and experimental data. It has been established that the experimentally reproduced reaction lines with the formation of pyrope + CO₂ or pyrope-almandine + CO₂ as-

semblages are shifted to lower temperatures by 50–150 °C relative to the calculated ones. When considering the obtained results with regard to the stability of natural carbonates of various compositions in subduction settings, it has been found that at depths of ~90–190 km Mg,Fe-carbonates react with oxides in the temperature range 1000–1250 °C, and at depths of ~225 km, at 1400 °C.

Decarbonation, CO₂ fluid, mantle carbonates, garnet, high-pressure experiment, experimental modeling

ВВЕДЕНИЕ

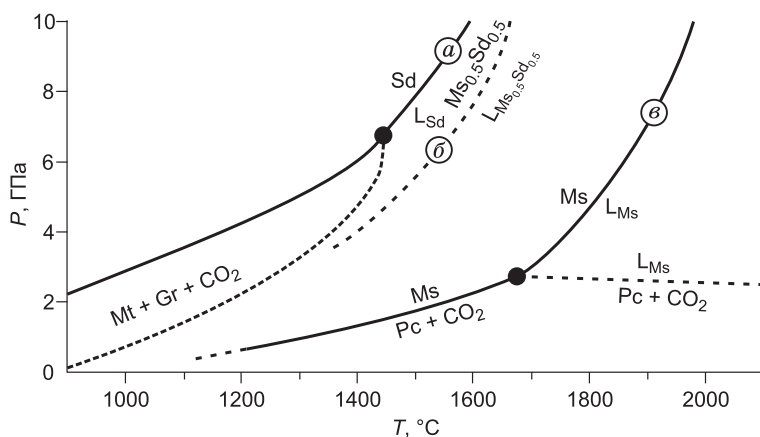
Исследования условий устойчивости природных карбонатов и особенностей генерации CO₂-флюида при мантийно-коровом взаимодействии являются критически важными для реконструкции процессов глобального углеродного цикла, включая мантийный метасоматоз, природное алмазообразование, а также формирование и эволюцию карбонатизированных эклогитов и перидотитов [Luth, 1999; Shirey et al., 2013; Plank, Manning, 2019; Stagno et al., 2019]. На сегодняшний день установлено, что карбонаты способны погружаться на глубины более 600 км [Shirey et al., 2013], при этом они являются термодинамически стабильными при *P, T*-параметрах нижней мантии [Oganov et al., 2013]. Непосредственным подтверждением присутствия карбонатов в мантийных породах являются их многочисленные находки во включениях в алмазах [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Bulanova, 1995; Wang et al., 1996; Sobolev et al., 1997; Stachel et al., 1998; Izraeli et al., 2001; Brenker et al., 2007; Kaminsky et al., 2013].

Ключевыми факторами, определяющими стабильность карбонатов в мантии, являются давление, температура, фугитивность кислорода и состав окружающей среды. Их вариации могут приводить к фазовым переходам и изменениям в структуре карбонатов [Luth, 1999; Stagno et al., 2019], частичному плавлению (рис. 1) [Dasgupta, Hirschmann, 2010; Jones et al., 2013; Шацкий и др., 2015], разложению (распаду) карбонатов [Morlidge et al., 2006; Jones et al., 2013; Шацкий и др., 2015] или различным реакциям с участием карбонатов. Последние включают алмазообразующие редокс-реакции между карбонатами и резко восстановленными фазами (металлическое железо, карбиды, сульфиды, восстановленные флюиды и расплавы) [Gunn, Luth, 2006; Palyanov et al., 2007, 2013; Bataleva et al., 2016] и реакции декарбонатизации, происходящие при взаимодействии карбонатов с силикатами и/или оксидами, и приводящие к формированию CO₂-флюида и кристаллизации новообразованных силикатов.

Декарбонатизация является одним из наиболее распространенных флюидогенерирующих процессов, происходящих при взаимодействии субдуцируемого материала погружающейся плиты (слэба) с мантийными силикатами или оксидами и определяющих устойчивость карбонатов в различных средах. В зависимости от состава карбонатов, а также вмещающих пород, *P, T*-параметры декарбонатизации могут варьировать в очень широком диапазоне. Например, субдуцируемые MgCO₃ и CaCO₃ могут быть термодинамически устойчивы до глубин нижней мантии [Brenker et al., 2007; Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2012; Oganov et al., 2013], в то время как введение в них примесей железа или марганца, так же как и присутствие оксидных минералов во вмещающих породах, может снижать температуру начала реакций декарбонатизации на несколько сотен градусов и 1–2 ГПа [Berman, 1991; Martin, Hammouda, 2011]. Помимо генерации CO₂-флюида, реализация реакций декарбонатизации в зонах взаимодействия мантийного клина со слэбом приводит к формированию различных мантийных силикатов — оливина, пироксенов и граната, составы которых зависят от химических особенностей участвующих в реакции субдуцируемых карбонатов и вмещающих пород.

Рис. 1. Экспериментально определенные *P, T*-параметры плавления и разложения магнезиально-железистых карбонатов, по данным [Tao et al., 2013; Kang et al., 2015] (сидерит (а)), по [Kang et al., 2016] (твердый раствор сидерит-магнезит (б)) и по [Katsuro, Ito, 1990] (магнезит (в)).

Sd — сидерит, L_{Sd} — расплав FeCO₃, Mt — магнетит, Gr — графит, Ms — магнезит, Per — периклаз, L_{Ms} — расплав MgCO₃, Ms_{0,5}Sd_{0,5} — твердый раствор магнезит-сидерит в пропорции 50/50, L_{Ms0,5Sd0,5} — расплав Mg_{0,5}Fe_{0,5}CO₃.



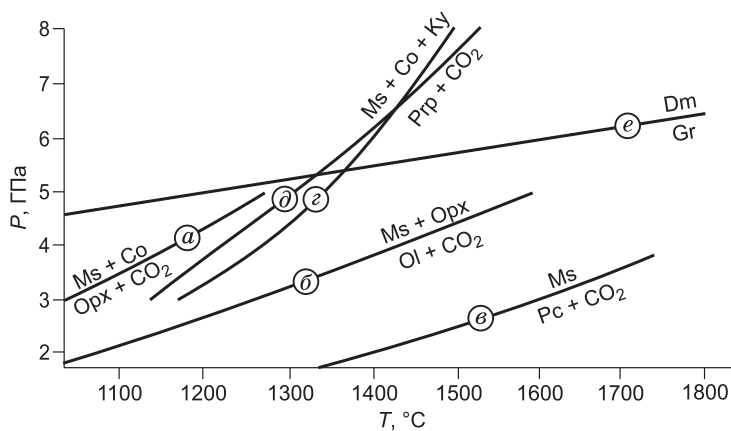
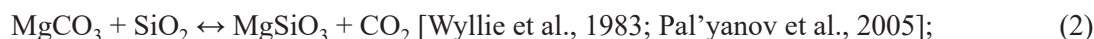
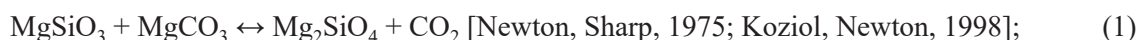


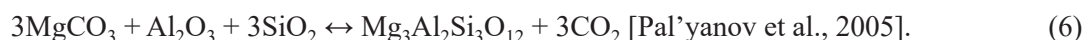
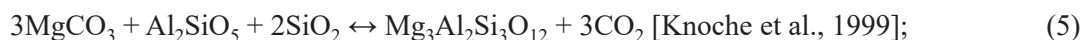
Рис. 2. *P,T*-диаграмма с экспериментально определенными реакциями декарбонизации,

сопряженными с образованием CO_2 -флюида и (а) ортопироксена [Wyllie, 1979; Eggler, 1978; Wyllie et al., 1983; Pal'yanov et al., 2005], (б) оливина [Newton, Sharp, 1975; Koziol, Newton, 1998], (в) периклаза [Шацкий и др., 2015] и (г) граната [Knoche et al., 1999], а также расчетное положение реакции $\text{Ms} + \text{Co} + \text{Ky} = \text{Prp} + \text{CO}_2$ [Knoche et al., 1999] (д). Линия прямого перехода графит—алмаз (е) приведена по данным [Kennedy, Kennedy, 1976]. Ms — магнетит, Pc — периклаз, Opx — ортопироксен (энстатит), Ol — оливин (форстерит), Co — коцит, Ky — кианит, Prp — пироп, Dm — алмаз, Gr — графит.

В большинстве опубликованных экспериментальных работ моделирование реакций декарбонизации проведено в карбонатно-оксидных и карбонатно-силикатных системах с образованием форстерита, диоксида, энстатита, а также ассоциации форстерит + диоксид (рис. 2):



Однако экспериментальные исследования в карбонатно-оксидных и карбонатно-силикатных системах, направленные на определение параметров образования ассоциации гранат + CO_2 при мантийных *P,T*-параметрах, крайне ограничены. Экспериментально определены только параметры декарбонизации в системе $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$ с образованием пироба по реакциям:



При этом реакции декарбонизации с образованием железистых или магнезиально-железистых силикатов экспериментально практически не изучены, однако их теоретическое положение рассчитано в работах [Verma, 1991; Огасавара и др., 1997].

Таким образом, представляется актуальным определить *P,T*-области устойчивости природных Mg, Fe-карбонатов в ассоциации с оксидами, провести экспериментальное моделирование реакций декарбонизации, сопряженных с образованием гранатов, характерных для мантийных ассоциаций (пироба и пироба-альмандина) и формированием CO_2 -флюида, а также определить положение соответствующих кривых декарбонизации в широком интервале давлений и температур верхней мантии.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика высокobarических, высокотемпературных экспериментов. Экспериментальное моделирование реакций декарбонизации, сопряженных с образованием Mg, Fe-гранатов и CO_2 -флюида, выполнено в системах $\text{MgCO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2010, 2017] при давлениях 3.0, 6.3 и 7.5 ГПа в интервале темпе-

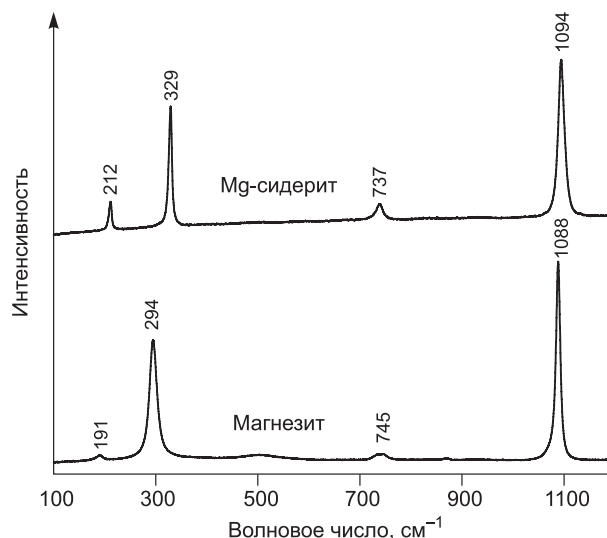


Рис. 3. Рамановские спектры исходных природных магнетита и магнезиосидерита.

Таблица 1.

Навески исходных реагентов

Система	P, ГПа	Навески, мг			
		Ms	MgSd	SiO ₂	Al ₂ O ₃
MgCO ₃ —SiO ₂ —Al ₂ O ₃	3.0	4.8	—	3.3	1.9
	6.3	4.8	—	3.3	1.9
	7.5	3.8	—	2.7	1.5
(Mg,Fe)CO ₃ —SiO ₂ —Al ₂ O ₃	3.0	0.9	4.3	3.1	1.8
	6.3	0.9	4.3	3.1	1.8
	7.5	0.7	3.4	2.4	1.4

Примечание. Ms — природный магнетит, MgSd — магнезиосидерит.

ратур 950—1450 °C (с шагом 100 °C) и длительностях от 10 до 60 ч. В качестве исходных реагентов использовали природные карбонаты — магнетит Mg_{0.93}Ca_{0.06}Fe_{0.01}CO₃ (Сатка, Челябинская область, Россия) и магнезиосидерит Fe_{0.6}Mg_{0.37}Ca_{0.02}Mn_{0.01}CO₃ (Сан-Пьер-де-Мезаж, Франция) (рис. 3), а также синтетические оксиды — SiO₂ и Al₂O₃ (99.99 % чистоты). Перед проведением экспериментов реагенты были истерты в порошки, тщательно смешаны и затем просушивались при температуре 200 °C более 24 ч. Навески исходных реагентов приведены в табл. 1. Составы систем были подобраны стехиометрично из расчета, что при полном протекании реакции декарбонатизации по схеме: $3\text{Me}^{2+}\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Me}_3^{2+}\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3 + 3\text{CO}_2$ все реагенты будут израсходованы без остатка.

Методические особенности сборки, схемы ячейки высокого давления, а также данные по особенностям калибровки опубликованы ранее [Palyanov, Sokol, 2009; Sokol et al., 2015a,б]. Учитывая предшествующий опыт экспериментальных исследований в карбонатно-оксидных средах [Pal'yanov et al., 2002, 2005], сопряженных с генерацией флюида в исходно твердофазной матрице, в качестве материала реакционных ампул была выбрана платина. Объем реакционных ампул подобран таким образом, чтобы обеспечить проведение комплекса необходимых аналитических исследований с учетом размеров ячейки высокого давления. Внутренний размер Pt-ампул для экспериментов при 3.0 и 6.3 ГПа составил 1.5 мм (диаметр) при длине 6 мм, а при 7.5 ГПа — 1.5 мм при длине 4 мм.

В методике высокотемпературных высокобарических экспериментов известна проблема диффузии водорода через детали ячейки и стенки реакционных ампул [Boettcher et al., 1973; Luth, 1989], результатом которой является существенное понижение фугитивности кислорода в реакционном объеме, приводящее к смещению кривых декарбонатизации (рис. 4, а). В настоящем исследовании для предотвращения влияния диффузии водорода на ход эксперимента использовали специально сконструирован-

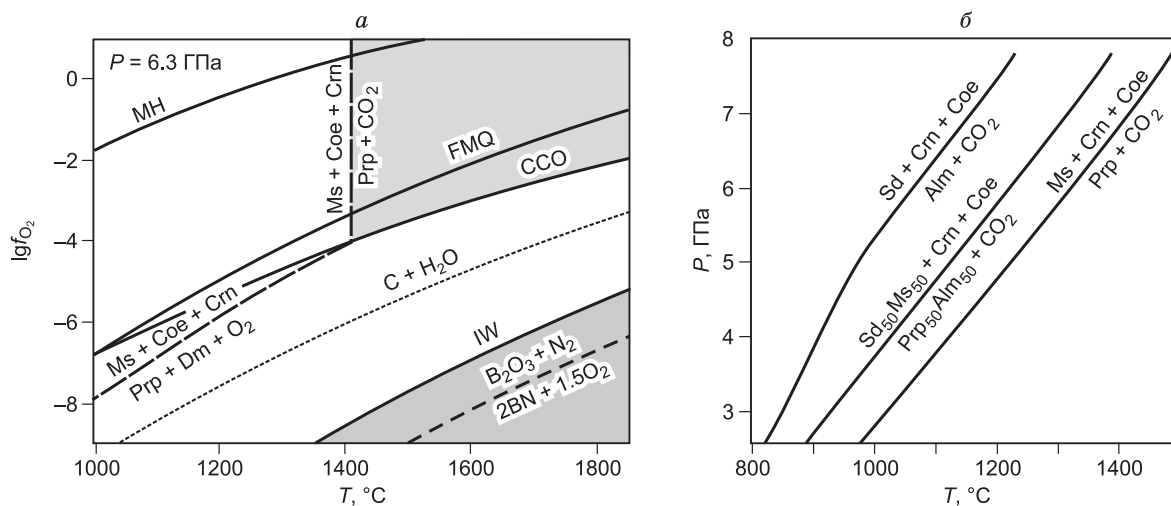


Рис. 4. T— f_{O_2} диаграмма (а) с линиями буферных равновесий, по данным [Robie et al., 1978; Wendlandt et al., 1982; Holland, Powell, 1990], а также реакцией декарбонатизации [Bataleva et al., 2012], и P,T-диаграмма (б) с рассчитанными теоретическими положениями реакций декарбонатизации с образованием пирропа, альмандина и пироп-альмандина [Berman, 1991; Огасавара и др., 1997].

МН (магнетит-гематит), FMQ (фаялит-магнетит-кварц), IW (железо-вюстит), CCO — буферные равновесия; Ms — магнетит, Coe — коэсит, Crn — корунд, Prp — пироп, Mgt — магнетит, Ru — рутил, Ilm — ильменит, Dm — алмаз.

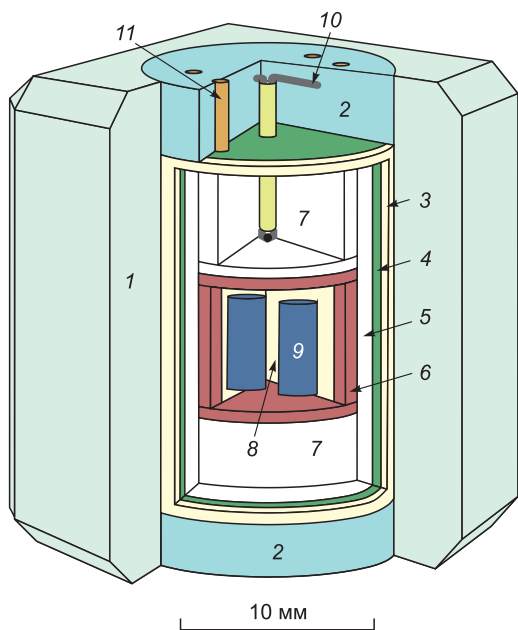


Рис. 5. Схематическое изображение ячейки высокого давления:

1 — ZrO_2 ; 2 — тальковая керамика; 3 — CsCl; 4 — графитовый нагреватель; 5 — MgO; 6 — гематитовый контейнер; 7 — ZrO_2 ; 8 — CsCl; 9 — платиновые ампулы; 10 — термопара PtRh₆/PtRh₃₀; 11 — молибденовые тоководы.

ную ячейку высокого давления с гематитовым контейнером (буфером) [Sokol et al., 2015б] (рис. 5). Время эффективной работы этого контейнера при температурах ниже 1200 °С составляет не менее 150 ч, а при 1500 °С — около 5 ч. Длительность экспериментов для каждой температуры подобрана исходя из времени эффективной работы гематитового контейнера. После экспериментов проводились контрольные исследования химического состава гематитового буферного контейнера. Во всех случаях вещество буферного контейнера было представлено гематитом и магнетитом (\pm вюститом), что свидетельствует об эффективной работе гематитового контейнера на всем протяжении экспериментов. Необходимо отметить, что предыдущие эксперименты по декарбонизации с образованием граната [Knoche et al., 1999] были выполнены с использованием нитрида бора в качестве элемента ячейки, который резко понижает фугитивность кислорода в образцах (см. рис. 4, а) [Wendlandt et al., 1982; Luth, 1989] и не позволяет адекватно интерпретировать полученные результаты.

Оптимальные P, T -параметры экспериментов для обеих систем подобраны на основании опубликованных данных термодинамических и термохимических расчетов, а также результатов экспериментов [Berman, 1991; Огасавара и др., 1997; Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005]. Теоретическое положение кривых декарбонизации с образованием алмадина, пироп-алмадина и пироба, рассчитанные в настоящей работе, приведены на рис. 4, б.

Аналитические исследования. Полученные после экспериментов образцы пропитывали эпокси-дной смолой, распиливали и шлифовали. Фазовый и химический составы образцов, а также фазовые взаимоотношения изучены методами оптической (Carl Zeiss Axio Imager 2), электронной сканирующей микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (TESCAN MIRA 3 LMU). Съемка силикатных фаз осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, времени счета 10 с на каждой аналитической линии и диаметре зонда из пучка электронов 2—3 мкм. Изучение особенностей структуры полученных кристаллов граната выполнено методом рамановской спектроскопии (спектрометр Jobin Yvon LabRAM HR800, оснащенный стереомикроскопом Olympus BX41). В качестве источника возбуждения использовали He-Cd лазер с длиной волны 325 нм. Для контроля эффективности гематитового буфера состав флюидной фазы качественно определяли методом масс-спектрометрии. Для этого платиновую ампулу после эксперимента помещали в вакуумное устройство, соединенное с системой ввода пробы в масс-спектрометр Delta V Advantage и оснащенное специальным механизмом для прокалывания проб. После предварительной откачки устройства с образцом до давления $2.7 \cdot 10^{-2}$ мбар, гарантирующей отсутствие атмосферных газов в устройстве, ампулу прокалывали и выделяющийся при комнатной температуре газ запускали в анализатор масс-спектрометра. Аналитические исследования выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ЦКП СО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Параметры и результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2. Химические составы полученных минеральных фаз приведены в таблицах 3 и 4. На основании разработанного ранее подхода и опубликованных результатов [Knoche et al., 1999] в качестве важнейшего критерия прохождения реакции декарбонизации рассматривалось появление в реакционном объеме граната и CO_2 -флюида, сопровождающееся или снижением количества карбоната, или его полным расходом. Необходимо подчеркнуть, что частичное сохранение карбоната и оксидов в образцах является следствием неполного прохождения реакции декарбонизации за время эффективной работы гематитового контейнера (буфера).

Система $MgCO_3-SiO_2-Al_2O_3$. Экспериментальные исследования в системе $MgCO_3-SiO_2-Al_2O_3$ проведены в интервалах температур 1050—1150 °С (3.0 ГПа), 1100—1400 °С (6.3 ГПа) и 1150—

Таблица 2.

Параметры и результаты проведенных экспериментов

№ эксперимента	Система	<i>P</i> , ГПа	<i>T</i> , °С	<i>t</i> , ч	Полученные минеральные фазы	Состав флюида*
1738-М	MgCO ₃ —SiO ₂ —Al ₂ O ₃	3.0	1050	60	Ms, Crn, Coe, Ky	—
2122-М	»	3.0	1150	60	Prp, Ky, Crn, Ms, Coe	CO ₂
2117-М	»	6.3	1100	40	Ms, Crn, Coe, Ky	—
2119-М	»	6.3	1200	40	»	—
2115-М	»	6.3	1300	20	Prp, Coe, Ky, Crn, Ms	CO ₂
2113-М	»	6.3	1400	10	»	н.а.
2134-М	»	7.5	1150	60	Mgs, Coe, Ky	—
2139-М	»	7.5	1350	20	Ky, Coe, Crn, Ms	—
2140-М	»	7.5	1450	10	Prp, Coe, Ky, Crn, Ms	CO ₂
1744-MF	(Mg,Fe)CO ₃ —SiO ₂ —Al ₂ O ₃	3.0	950	60	Ky, Ms, Fms, MgSd, Coe	—
1738-MF	»	3.0	1050	60	Prp-Alm, Coe, Ky, Crn, Carb	CO ₂
2117-MF	»	6.3	1100	40	Ky, Carb, Coe	—
2119-MF	»	6.3	1200	40	Prp-Alm, Ky, Carb, Crn	CO ₂
2134-MF	»	7.5	1150	60	Carb, Crn, Coe, Ky	—
2136-MF	»	7.5	1250	40	»	—
2141-MF	»	7.5	1350	20	»	—
2144-MF	»	7.5	1450	10	Prp-Alm, Ky, Carb, Crn	CO ₂

Примечание. Ms — магнезит, Fms — ферромагнезит, Carb — Mg,Fe-карбонат переменного состава, MgSd — магнезиосидерит, Coe — коэсит, Crn — корунд, Ky — кианит, Prp — пироповый гранат, Alm — альмандиновый гранат. н.а. — не анализировалось.

* Определен методом масс-спектрометрии.

1450 °С (7.5 ГПа). Продемонстрировано, что в данной системе декарбонатизация происходит при 1100 ± 20 °С (3.0 ГПа) 1150 ± 20 °С (6.3 ГПа) и 1400 ± 20 °С (7.5 ГПа). При температурах ниже прохождения реакций декарбонатизации полученные образцы представлены перекристаллизованными магнезитом и оксидами, а также небольшим количеством новообразованного кианита (рис. 6, *a*). Формирование кианита установлено локально, на контактах корунда и коэсита. При температурах выше реакции декарбонатизации (см. рис. 6, *b—d*) в образцах происходит образование поликристаллических агрегатов пироба, кианита и перекристаллизованных исходных веществ. Корунд, кианит и пироб образуют зональные агрегаты округлой формы. В центральной части этих агрегатов находится корунд в окружении кристаллов кианита, а гранат формирует каймы в периферической части. В структуре образцов повсеместно наблюдаются флюидные полости. Состав полученного граната во всех экспериментах отвечает формуле Mg_{2.8–2.9}Ca_{0.05–0.12}Fe_{0.05–0.09}Al_{1.95}Si_{3.03}O₁₂. С повышением давления в синтезированных гранатах возрастает количество формульных единиц кремния от 3.03 при 6.3 ГПа до 3.05 при 7.5 ГПа (при пересчете на 12 формульных единиц кислорода). Совместно с этим наблюдается возрастание дефицита катионов алюминия в октаэдрической позиции: от 1.95 (6.3 ГПа) до 1.94 (7.5 ГПа). На основании этих фактов можно сказать, что полученный гранат содержит майджоритовый компонент, доля которого увеличивается с повышением давления от 2.5 до 3 мол. %. В рамановских спектрах полученного пироба основными модами являются 364, 562, 924—925 см⁻¹ (рис. 7, *a*; табл. 5).

Система (Mg, Fe)CO₃—SiO₂—Al₂O₃. Экспериментальные исследования в системе (Mg, Fe)CO₃—SiO₂—Al₂O₃ проведены в интервалах температур 950—1050 °С (3.0 ГПа) 1100—1200 °С (6.3 ГПа) и 1150—1450 °С (7.5 ГПа). Экспериментально продемонстрировано, что в данной системе декарбонатизация происходит при 1000 ± 20 °С (3.0 ГПа), 1150 ± 20 °С (6.3 ГПа), и 1400 ± 20 °С (7.5 ГПа). При температурах ниже реализации реакций декарбонатизации полученные образцы представлены ассоциацией магнезиально-железистых карбонатов различного состава (магнезита, ферромагнезита, магнезиосидерита (см. табл. 4)), перекристаллизованных исходных оксидов и новообразованного кианита (рис. 8, *a—e*). При температурах начала реакций декарбонатизации и выше в образцах установлено формирование пироп-альмандинового граната и кианита, а также перекристаллизованных исходных оксидов и Mg, Fe-карбонатов (см. рис. 8, *e—e*). Как и в системе MgCO₃—SiO₂—Al₂O₃, корунд, кианит и пироб образуют зональные агрегаты. В образцах установлено большое количество флюидных полостей. Состав полученного пироп-альмандина соответствует формулам (Fe_{1.83}Mg_{0.94}Ca_{0.17})Al₂[SiO₄]₃ (3.0 ГПа), (Fe_{1.84}Mg_{1.01}Ca_{0.15}Mn_{0.05})Al_{1.97}[SiO₄]₃ (6.3 ГПа) и (Fe_{1.86}Mg_{1.03}Ca_{0.11}Mn_{0.05})Al_{1.94}[Si_{3.02}O₁₂] (7.5 ГПа). С повышением давления в составе гранатов отмечается возрастание количества формульных единиц кремния — от 3.0

Таблица 3. Составы минеральных фаз, полученных в системе $MgCO_3-SiO_2-Al_2O_3$

№ экс-перимента	P, ГПа	T, °C	Фаза	Массовые концентрации, мас. %							n(O)	Формульные единицы							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	CO ₂ *	Сумма		Si	Al	Fe	Mg	Ca	C*	Σкат	
1738	3.0	1050	Ms	—	—	0.5 ₍₁₎	44.0 ₍₃₎	0.8 ₍₆₎	54 ₍₂₎	100.0	3	—	—	—	0.95 ₍₁₎	0.02 ₍₁₎	1.02 ₍₁₎	1.99	
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	0	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	—	1.00
2122		1150	Grt	44.4 ₍₃₎	24.7 ₍₃₎	0.29 ₍₉₎	28 ₍₁₎	3 ₍₁₎	—	99.6	12	3.01 ₍₁₎	1.97 ₍₁₎	—	2.81 ₍₉₎	0.20 ₍₈₎	—	8.00	
			Ky	34 ₍₁₎	66 ₍₂₎	—	—	—	—	100.0	5	0.88 ₍₈₎	2.2 ₍₁₎	—	—	—	—	—	3.04
			Ms	—	—	0.5 ₍₁₎	44.1 ₍₇₎	0.9 ₍₅₎	54 ₍₂₎	100.0	3	—	—	—	0.95 ₍₁₎	0.02 ₍₁₎	1.02 ₍₁₎	1.99	
			Crn	—	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	100.0	3	—	2.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	2.00
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	—	1.00
2117	6.3	1100	Ky	36.0 ₍₃₎	63.8 ₍₅₎	—	—	0.2 ₍₁₎	—	100.2	5	1.00 ₍₀₎	2.00 ₍₀₎	—	—	—	—	3.01	
			Ms	—	—	0.5 ₍₀₎	42 ₍₁₎	1.2 ₍₈₎	55.1 ₍₁₎	100.0	3	—	—	0.01 ₍₀₎	0.88 ₍₂₎	0.02 ₍₁₎	1.01 ₍₀₎	1.96	
			Coe	100	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00	—	—	—	—	—	3.00	
2119		1200	Ky	35 ₍₂₎	61 ₍₄₎	—	—	—	—	99.3	5	0.98 ₍₆₎	2.0 ₍₁₎	—	—	—	—	3.03	
			Ms	—	—	0.7 ₍₃₎	43.5 ₍₃₎	0.5 ₍₁₎	55.3 ₍₁₎	100.0	3	—	—	0.01 ₍₀₎	0.90 ₍₁₎	0.01 ₍₀₎	1.04 ₍₁₎	1.96	
			Coe	100 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	3.00	
2115		1300	Grt	44.4 ₍₂₎	24.2 ₍₂₎	1.6 ₍₃₎	27.5 ₍₁₎	1.7 ₍₃₎	—	99.5	12	3.03 ₍₁₎	1.95 ₍₂₎	0.09 ₍₂₎	2.80 ₍₁₎	0.12 ₍₂₎	—	8.00	
			Ky	35.9 ₍₈₎	63.6 ₍₆₎	—	—	—	—	99.5	5	0.98 ₍₂₎	2.04 ₍₂₎	—	—	—	—	3.01	
			Crn	—	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	100.0	3	—	2.00	—	—	—	—	2.01	
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	1.00	
			Ms	—	—	0.6 ₍₄₎	43.4 ₍₃₎	1.2 ₍₅₎	54.8 ₍₂₎	100.0	3	—	—	0.01 ₍₀₎	0.90 ₍₁₎	0.02 ₍₁₎	1.01 ₍₀₎	1.96	
2113		1400	Grt	45.0 ₍₄₎	24.4 ₍₄₎	0.4 ₍₁₎	24.5 ₍₂₎	1.9 ₍₂₎	—	100.2	12	3.03 ₍₁₎	1.94 ₍₂₎	0.02 ₍₁₎	2.86 ₍₂₎	0.14 ₍₂₎	—	8.02	
			Ky	35 ₍₂₎	64 ₍₁₎	—	—	—	—	99.4	5	0.96 ₍₃₎	2.05 ₍₃₎	—	—	—	—	3.02	
			Crn	—	99 ₍₁₎	—	—	—	—	99.4	3	—	1.99 ₍₁₎	—	—	—	—	1.98	
			Ms	—	—	0.5 ₍₁₎	43.2 ₍₄₎	1.4 ₍₄₎	55.0 ₍₄₎	100.0	3	—	—	—	0.97 ₍₁₎	0.02 ₍₁₎	1.03 ₍₂₎	1.97	
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	1.00	
2134	7.5	1150	Ms	—	—	0.62 ₍₅₎	47 ₍₂₎	2.1 ₍₆₎	51 ₍₂₎	100.0	3	—	—	0.01 ₍₀₎	0.98 ₍₆₎	0.03 ₍₁₎	0.98 ₍₂₎	2.01	
			Ky	37.9 ₍₀₎	61.8 ₍₀₎	—	—	0.3 ₍₀₎	—	100.0	5	1.02 ₍₀₎	1.97 ₍₀₎	—	—	0.01 ₍₀₎	—	3.00	
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	1.00	
2139		1350	Ky	35 ₍₂₎	65 ₍₂₎	—	—	—	—	99.4	5	0.94 ₍₆₎	2.08 ₍₈₎	—	—	—	—	3.02	
			Ms	—	—	0.8 ₍₃₎	43 ₍₂₎	1.2 ₍₇₎	54 ₍₂₎	100.0	3	—	—	0.01 ₍₀₎	0.91 ₍₄₎	0.02 ₍₁₎	1.03 ₍₂₎	1.96	
			Crn	—	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	100.0	3	—	2.00 ₍₀₎	—	—	—	—	2.00	
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1.00 ₍₀₎	—	—	—	—	—	1.00	
2140		1450	Grt	45.0 ₍₁₎	24.5 ₍₃₎	0.6 ₍₁₎	28.1 ₍₃₎	1.5 ₍₁₎	—	99.6	12	3.05 ₍₀₎	1.94 ₍₁₎	0.03 ₍₀₎	2.86 ₍₂₎	0.11 ₍₁₎	—	7.97	
			Ky	37 ₍₃₎	62 ₍₃₎	—	—	—	—	99.5	5	1.01 ₍₇₎	2.0 ₍₁₎	—	—	—	—	3.01	
			Crn	—	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	100.0	3	—	2.00 ₍₀₎	—	—	—	—	2.00	
			Coe	100.0 ₍₀₎	—	—	—	—	—	100.0	2	1 ₍₀₎	—	—	—	—	—	1.00	
			Ms	—	—	0.4 ₍₁₎	43.3 ₍₇₎	1.2 ₍₁₎	55.0 ₍₆₎	100.0	3	—	—	0.01 ₍₀₎	0.89 ₍₀₎	0.02 ₍₀₎	1.04 ₍₁₎	1.96	

Примечание. Ms — магнетит, Coe — коэсит, Crn — корунд, Ky — кианит, Grt — пироповый гранат.

* Рассчитано из дефицита сумм.

(6.3 ГПа) до 3.03 (7.5 ГПа), сопровождающееся повышением дефицита катионов Al в октаэдрической позиции: от 1.97 (6.3 ГПа) до 1.94 (7.5 ГПа). На основании этих данных установлено, что доля майджитового компонента в синтезированных гранатах увеличивается с повышением давления от 0 до ~3 мол. %. Однако необходимо отметить, что дефицит алюминия в гранатах данной системы может быть вызван также вхождением трехвалентного железа. Рамановские спектры пироп-альмандина характеризуются наиболее интенсивными модами 350—351, 556—558 и 918—919 см⁻¹ (см. рис. 7, б; табл. 5).

Образование CO₂-флюида. Как показано выше, в системах $MgCO_3-SiO_2-Al_2O_3$ и $(Mg, Fe)CO_3-SiO_2-Al_2O_3$ при температурах, превышающих температуры начала декарбонатизации, в образцах установлено образование флюидных полостей (рис. 6, e; 8, д, e), сформированных в результате обособления CO₂-флюида. Размер полостей составляет от 10 до 300 мкм. Необходимо отметить, что на стенках некоторых флюидных полостей обнаружены кристаллы коэсита с собственной огранкой (см.

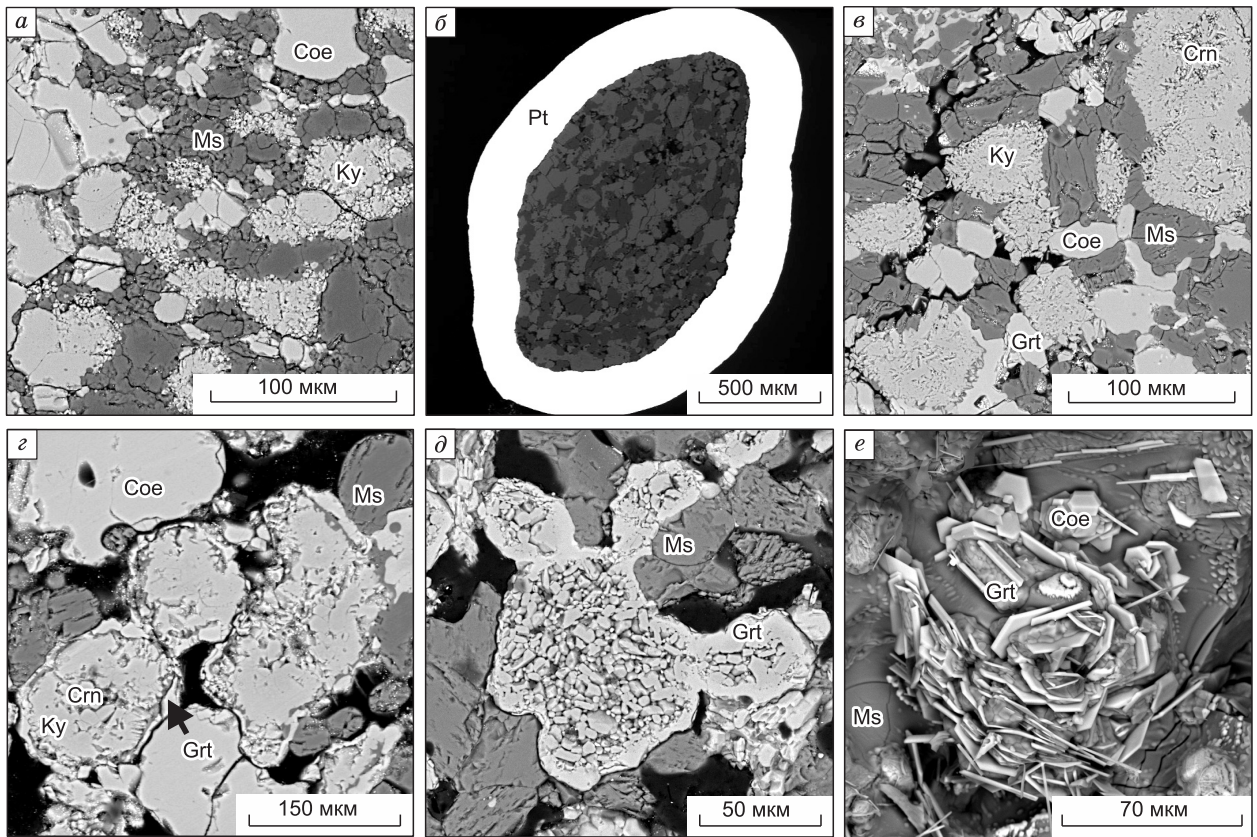


Рис. 6. РЭМ-микрофотографии пришлифованных фрагментов (*a—д*) и сколов (*e*) образцов, полученных в системе $\text{MgCO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$:

a — поликристаллический агрегат новообразованного кианита и перекристаллизованных коэзита и магнезита (6.3 ГПа, 1100 °С); *б* — платиновая ампула с образцом после эксперимента при 1150 °С и 3.0 ГПа; *в* — поликристаллический агрегат новообразованных граната и кианита и перекристаллизованных исходных оксидов и магнезита (1150 °С и 3.0 ГПа); *г*, *д* — кристаллы и каймы из граната (1400 °С, 6.3 ГПа); *е* — кристаллы коэзита и граната на стенке флюидной полости (1400 °С, 6.3 ГПа); Ms — магнезит, Coe — коэзит, Cm — корунд, Ky — кианит, Grt — пироповый гранат.

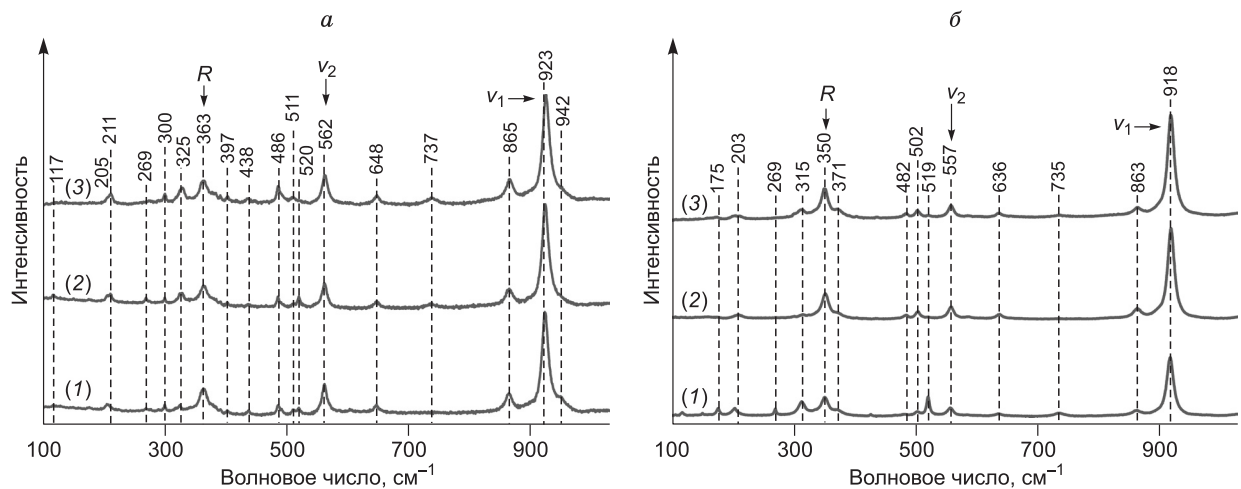


Рис. 7. Представительные рамановские спектры.

a — пироп: 1, 2 — эксп. № 2113-М, 3 — № 2140-М и *б* — пироп-альмандина: 1, 2 — эксп. № 1738-МФ, 3 — № 2119-МФ.

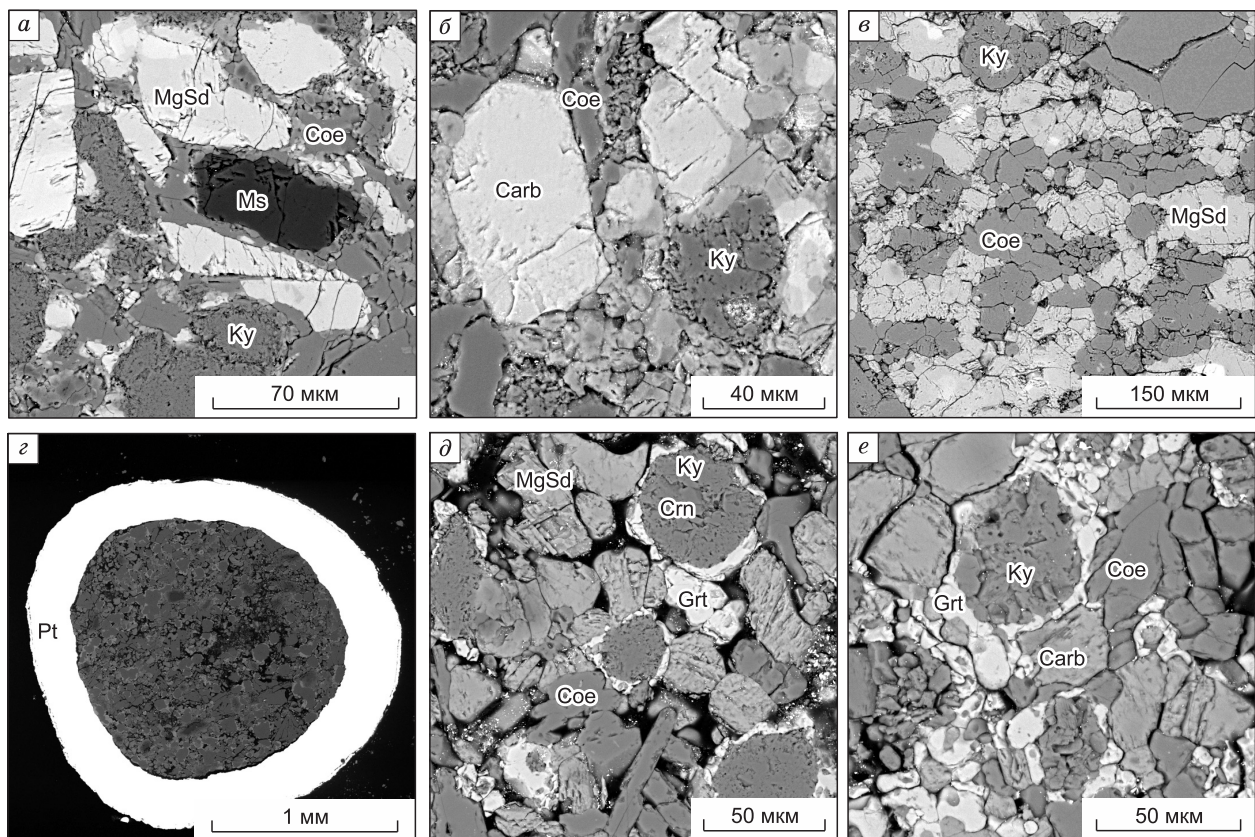


Рис. 8. РЭМ-микрофотографии шлифованных фрагментов образцов, полученных в системе $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$:

a–в — поликристаллический агрегат новообразованного кианита и перекристаллизованных коэзита и карбонатов (*a* — 3.0 ГПа, 950 °С; *б* — 6.3 ГПа, 1100 °С; *в* — 7.5 ГПа, 1250 °С); *з* — платиновая ампула с образцом после эксперимента при 1050 °С и 3.0 ГПа; *д* — поликристаллический агрегат новообразованных граната и кианита и перекристаллизованных исходных оксидов и магнезисидерита (1050 °С, 3.0 ГПа); *е* — кристаллы и каймы из граната (1400 °С, 7.5 ГПа); Ms — магнезит, Carb — Mg, Fe-карбонат переменного состава, MgSd — магнезисидерит, Coe — коэзит, Crn — корунд, Ky — кианит, Grt — пироп-альмандиновый гранат.

рис. 6, е). В предшествующих исследованиях, в процессе которых экспериментально воспроизводились реакции декарбонатизации [Palyanov et al., 2007; Bataleva et al., 2016], продемонстрировано, что CO_2 -флюид при мантийных давлениях и температурах способен растворять и транспортировать оксиды, карбонаты и силикаты. В настоящем исследовании в ряде экспериментов осуществлен контроль состава флюида в полученных образцах методом масс-спектрометрии. В ходе исследования сканирование диапазона масс от 12 до 46 а.е.м. выявило наличие пиков на массах 44, 45 и 46, которые отвечают исключительно CO_2 (сигналы на других массах не превышали фоновых значений). Таким образом, установлено, что во всех образцах как в относительно низко-, так и в высокотемпературных состав флюида отвечал чистому CO_2 , без примесей водорода или H_2O . Эти данные свидетельствуют об эффективной работе гематитового буфера и адекватных результатах экспериментов.

ДИСКУССИЯ

Особенности полученных Mg, Fe-гранатов. В настоящее время существует большое количество исследований гранатосодержащих мантийных пород. Наиболее подробно изучены гранаты из ксенолитов кимберлитов, Mg-обогащенных перидотитов, Fe-обогащенных перидотитов и пироксенитов, эклогитов, мегакритов и включений в алмазе P- и E-типов [Соболев, 1969; Sobolev, 1970, 1977; Sobolev et al., 1973, 1998, 2016, 2019; Gurney, Switzer, 1973; Gurney et al., 1979, 1991; Gurney, Harte, 1980; Harris, 1987, 1992; Meyer, 1987; Harte, Hawkesworth, 1989; Boyd et al., 1993; Griffin et al., 1999; Kopylova et al., 1999; Pearson et al., 2003; Kalugina, Zedgenizov, 2019]. При этом гарцбургитовые и эклогитовые гранаты часто находятся в ассоциации с алмазом [Sobolev et al., 1973, 1998; Похиленко и др., 1993]. Полученные нами гранаты по содержаниям Me^{2+} наиболее близки к пиропам и пироп-альмандинам Fe-обогащенных

Таблица 5.

Рамановские спектроскопические характеристики полученных Mg, Fe-гранатов

№ эксперимента	P, ГПа	T, °C	Фаза	Рамановские спектроскопические характеристики (волновое число, см ⁻¹)																	
				R(SiO ₄) ⁴⁺																	
				(Si-O) _{вал} , ν ₁																	
				(Si-O) _{деф} , ν ₂																	
2140-M	7.5	1450	Ptp	116	176	211	273	300	328	364	403	437	486	510	520	562	647	866	925	1061	
2113-M	6.3	1400	»	116	173	205	277	300	325	364	403	438	486	511	520	562	648	864	924	1061	
2113-M	6.3	1400	»	118	144	178	211	269	300	364	398	438	486	520	562	648	865	925	1061	—	
2119-MF	6.3	1200	Ptp-Alm	—	174	205	—	—	312	350	371	—	485	502	—	558	637	736	863	918	1047
1738-MF	3.0	1050	»	117	150	176	203	269	313	350	—	426	482	—	520	556	636	736	864	918	1045
1738-MF	3.0	1050	»	105	—	209	—	—	315	351	—	490	503	—	—	557	638	—	863	919	1047
Ptp*	—	—	Ptp	135	—	211	284	—	344	364	375	—	—	—	525	563	626	871	—	—	1066
Alm*	—	—	Alm	171	216	256	—	—	314	342	370	—	475	500	521	581	630	863	916	—	1038

Примечание. Ptp — пироп, Alm — альмандин.

* По данным [Kolesov, Geiger, 1998].

перидотитов и пироксенитов, а также карбонатизированных эклогитов.

Методом рамановской спектроскопии проведена характеристика полученных кристаллов пироба и пироп-альмандина, а также сравнительное изучение данных гранатов (см. рис. 7, табл. 5). Сопоставление полученных спектров между собой, а также сравнение с имеющимися литературными данными позволило выявить ключевые спектроскопические характеристики гранатов, полученных в результате реакций декарбонатизации при мантийных давлениях и температурах. Основной характеристикой КР-спектров природных пироба и альмандина являются моды вблизи 350, 550 и 900 см⁻¹, относящиеся к либрационным (R(SiO₄)⁴⁺), собственным деформационным ((Si-O)_{деф}, ν₂) и валентным ((Si-O)_{вал}, ν₁) колебаниям SiO₄-тетраэдра соответственно [Kolesov, Geiger, 1998]. В частности, рамановские спектры химически чистого пироба демонстрируют наиболее интенсивные пики 364, 563, 928 см⁻¹, а для альмандина характерными являются пики 342, 556 и 916 см⁻¹ [Kolesov, Geiger, 1998]. В настоящем исследовании экспериментально установлено, что наиболее интенсивными пиками в спектрах пироба, образующегося в результате реакций декарбонатизации, являются 364, 562, 924—925 см⁻¹, а в спектрах пироп-альмандина — 350—351, 556—558 и 918—919 см⁻¹ (см. табл. 5).

В работах [Kolesov, Geiger, 1998; Kalugina, Zedgenizov, 2019] продемонстрировано, что для твердых растворов граната характерны последовательные односторонние сдвиги основных мод при увеличении концентрации одного из миналов. В полученном нами пироп-альмандине установлены сдвиги мод R, ν₂ и ν₁ в более высокочастотную область относительно пироба на 13—14, 4—6 и 6 см⁻¹ соответственно. В качестве второстепенных мод, характерных для пироба, образующегося в результате реакций декарбонатизации и не установленных в рамановских спектрах химически чистого пироба, следует отметить второстепенные пики 116—118, 144, 173—178, 269—277, 300, 325—328, 398—403 и 647 см⁻¹. Для пироп-альмандина таковыми являются пики 117, 150, 350, 426 и 736 см⁻¹. При сопоставлении рамановских характеристик полученных пироба и пироп-альмандина с включениями в алмазах различных парагенезисов [Kalugina, Zedgenizov, 2019] наибольшее сходство установлено с гранатами E-типа, с основными модами в интервалах 355.9—361.2 см⁻¹ для R, 554.5—558.7 см⁻¹ для ν₂ и 907.5—918.1 см⁻¹ для ν₁.

Реконструкция реакций декарбонатизации с образованием ассоциации Mg, Fe-гранат + CO₂ в P,T-поле. По современным представлениям, в условиях субдукции корового материала на большие глубины, окисленный слэб является источником карбонатов, карбонатных расплавов и CO₂-флюида [Plank, Manning, 2019]. Информация об условиях формирования CO₂-флюида очень важна, так как его присутствие даже в небольшом количестве может приводить к резким изменениям параметров плавления и инициированию мантийных метасоматических процессов [Кадик, Луканин, 1986; Pal'yanov et al., 2000; Foley, 2010; Perchuk et al., 2019]. Именно в условиях субдукции наиболее характерными являются реакции декарбонатизации, осуществляемые при взаимодействии карбонатного мате-

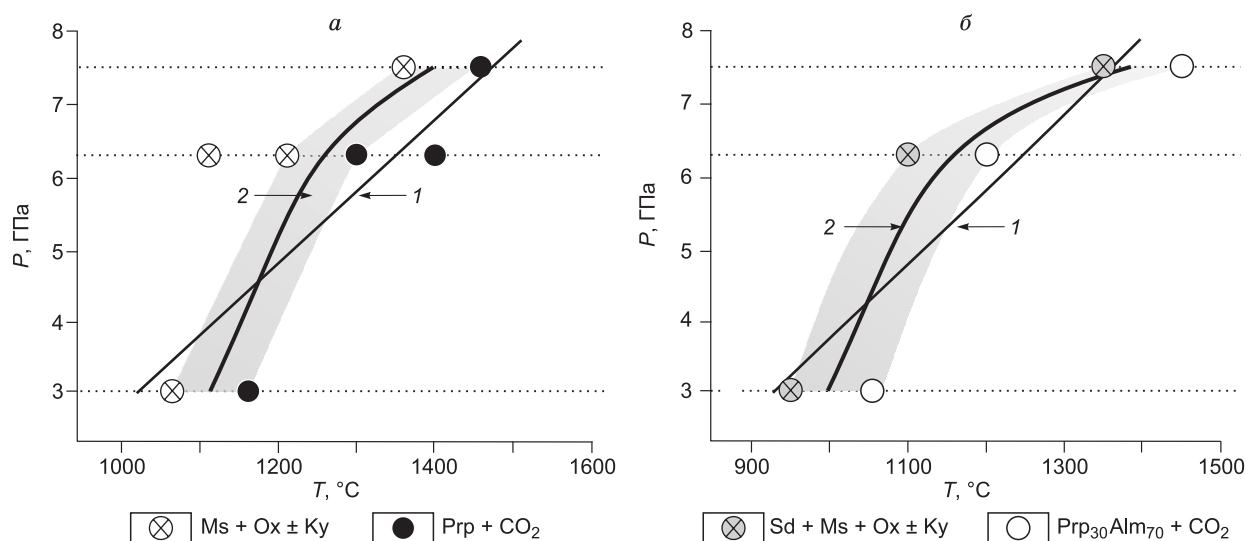


Рис. 9. P, T -диаграммы с теоретически рассчитанными (1) и экспериментально определенными (2) в настоящей работе реакциями декарбонатизации, сопряженными с образованием CO_2 -флюида и (а) пиропита и (б) пироп-альмандин.

Ms — магнетит, Ox — оксиды (корунд \pm коэсит), Ky — кианит, Prp — пироп, Alm — альмандин.

риала с мантийными оксидами или силикатами. Однако субдуцируемые Mg-Ca карбонаты могут быть устойчивы до глубин нижней мантии [Brenker et al., 2007; Boulard et al., 2011; Merlini et al., 2012; Oganov et al., 2013]. Как показано в работах [Berman, 1991; Martin, Hammouda, 2011; Bataleva et al., 2016], присутствие железа может существенно снижать температуру начала реакций декарбонатизации и запускать процессы образования CO_2 -флюида и железистых силикатов. В настоящем исследовании продемонстрировано, что магнезиосидерит при давлениях 3.0 и 6.3 ГПа вступает в реакции декарбонатизации при температурах на 100 °C ниже, чем магнетит, а при давлении 7.5 ГПа параметры декарбонатизации с участием Mg и Mg, Fe-карбонатов практически идентичны. Таким образом, при рассмотрении полученных результатов применительно к устойчивости природных карбонатов различного состава в условиях субдукции установлено, что на глубинах ~90—190 км Mg, Fe-карбонаты вступают в реакции с оксидами при температуре 1000—1250 °C, а на глубинах ~225 км — при 1400 °C.

В результате детального изучения полученных экспериментальных данных выполнена реконструкция положения кривых декарбонатизации, приводящих к формированию CO_2 -флюида в ассоциации с пиропом (рис. 9, а) и пироп-альмандином (см. рис. 9, б), в P, T -поле. Сопоставление положения расчетных кривых декарбонатизации и результатов экспериментов продемонстрировало, что экспериментально воспроизведенные линии реакций преимущественно сдвинуты в область более низких температур относительно расчетных, а в некоторых случаях — практически совпадают с ними. Разница расчетных и экспериментально определенных температур декарбонатизации для системы $\text{MgCO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ может составлять 50—150 °C, а для системы $(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ — от 0 до 100 °C.

Экспериментально определенные конкретные температуры устойчивости карбонатно-оксидных ассоциаций и граничные условия кристаллизации Mg, Fe, Ca, Mn-гранатов в P, T -поле позволяют понять условия генерации флюида в исходно твердофазной матрице, а также оценить P, T -области устойчивости природных Mg, Fe-карбонатов в ассоциации с оксидами. При сопоставлении имеющихся данных по температурам плавления природного магнетита и магнезиосидерита ($\text{Sd}_{50}\text{Mg}_{50}$) (см. рис. 1) [Tao et al., 2013; Шацкий и др., 2015; Kang et al., 2016; Shatskiy et al., 2018] с температурами декарбонатизации Mg, Fe-карбонатно-оксидных ассоциаций установлены следующие закономерности. Магнетит вступает в реакции декарбонатизации при температурах на 400 °C (3.0 ГПа), 650 °C (6.3 ГПа) и 500 °C (7.5 ГПа) ниже температур его плавления. Реализация реакций декарбонатизации с участием магнезиосидерита происходит при температурах на 300 °C (3.0 ГПа), 450 °C (6.3 ГПа) и 200 °C (7.5 ГПа) ниже температур его плавления. Таким образом, полученные данные демонстрируют, что реакции декарбонатизации могут приводить к формированию CO_2 -флюида — одного из мощнейших метасоматических агентов — при температурах, на сотни градусов ниже температур образования карбонатных расплавов, что является критически важной информацией в рамках комплексной проблемы реконструкции процессов флюидно-го режима, глобального углеродного цикла и мантийного метасоматоза в условиях субдукции.

ВЫВОДЫ

Проведено экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации сопряженных с образованием магнезиально-железистых гранатов и CO_2 -флюида при P, T -параметрах верхней мантии. В экспериментальном исследовании с применением специально разработанной ячейки высокого давления с гематитовым контейнером, предотвращающим диффузию водорода в образец, установлено, что в системе $\text{MgCO}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ декарбонатизация происходит при 1100 ± 20 °C (3.0 ГПа), 1150 ± 20 °C (6.3 ГПа) и 1400 ± 20 °C (7.5 ГПа), а в системе $(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ — при 1000 ± 20 °C (3.0 ГПа), 1150 ± 20 °C (6.3 ГПа) и 1400 ± 20 °C (7.5 ГПа).

С применением метода масс-спектрометрии продемонстрирована эффективная работа гематитового контейнера и установлено, что во всех экспериментах состав флюида соответствовал чистому CO_2 .

Выполнена рамановская спектроскопическая характеристика полученных гранатов и определено положение основных мод R , ν_2 и ν_1 в пиропе — 364, 562, 924—925 cm^{-1} , и пироп-альмандине — 350—351, 556—558 и 918—919 cm^{-1} .

Проведена экспериментальная реконструкция положения кривых декарбонатизации, приводящих к формированию CO_2 -флюида в ассоциации с пиропом и пироп-альмандином в P, T -поле. Установлено, что экспериментально определенные линии реакции с образованием ассоциации пироп + CO_2 или пироп-альмандин + CO_2 находятся на 50—150 °C ниже расчетных. Полученные результаты свидетельствуют, что природные Mg, Fe -карбонаты в условиях субдукции на глубинах ~90 км Mg, Fe -карбонаты вступают в реакции с оксидами в интервале температур 1000—1100 °C, ~190 км — 1150—1250 °C, а на глубинах ~225 км — при 1400 °C.

Авторы статьи выражают благодарность А.Г. Соколу за консультации по проведению высокобарических, высокотемпературных экспериментов с применением гематитового буферного контейнера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-35-20016), а также в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Буланова Г.П., Павлова Л.А. Ассоциация магнетитового перидотита в алмазе из трубки «Мир» // Докл. АН СССР, 1987, т. 295, № 6, с. 1452—1456.

Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М., Наука, 1986, 97 с.

Огасавара И., Лиу Дж., Джанг Р.Ю. Термодинамический расчет $\log f_{\text{O}_2}$ — TP соотношений устойчивости алмазосодержащих ассоциаций в модельной системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—C—O}_2\text{—H}_2\text{O}$ // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 546—557.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Бойд Ф.Р., Пирсон Д.Дж., Шимизу Н. Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема их происхождения // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (1), с. 71—84.

Соболев В.С., Соболев Н.В. Новые свидетельства погружения эколгитизированных пород земной коры на большие глубины // Докл. АН СССР, 1980, № 250, с. 683—685.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 1, с. 162—165.

Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Пальянов Ю.Н. Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при P - T параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 149—187.

Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Palyanova G.A. Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: implications for mantle metasomatism and diamond formation // Lithos, 2012, v. 128—131, p. 113—125.

Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Synthesis of diamonds with mineral, fluid and melt inclusions // Lithos, 2016, v. 265, p. 292—303.

Berman R.G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications // Can. Mineral., 1991, v. 29, p. 833—855.

Boettcher A.L., Mysen B.O., Allen J.C. Techniques for the control of water fugacity and oxygen fugacity for experimentation in solid-media high-pressure apparatus // J. Geophys. Res., 1973, v. 80 (26), p. 5898—5901.

Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.-L., Perrillat J.-P., Guyot F., Fiquet G. New host for carbon in the deep Earth // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2011, v. 10 (13), p. 5184—5187.

Boyd F.R., Pearson D.G., Nixon P.H., Mertzman S.A. Low Ca garnet harzburgites from southern Africa: Their relation to craton structure and diamond crystallization // Contrib. Mineral. Petrol., 1993, v. 113 (3), p. 352—366.

- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F.** Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260, p. 1—9.
- Bulanova G.P.** The formation of diamond // *J. Geochim. Expl.*, 1995, v. 53, p. 2—23.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.** The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 298, p. 1—13.
- Eggler D.H.** The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O—CaO—Al₂O₃—MgO—SiO₂—CO₂ to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite—H₂O—CO₂ system // *Am. J. Sci.*, 1978, v. 278, p. 305—343.
- Foley S.F.** A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // *J. Petrol.*, 2010, v. 52 (7—8), p. 1363—1391.
- Griffin W.L., Fisher N.I., Friedman J., Ryan C.G., O'Reilly S.Y.** Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle: I. Compositional systematics and relations to tectonic setting // *J. Petrol.*, 1999, v. 40, p. 679—704.
- Gunn S.C., Luth R.W.** Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature // *Am. Mineral.*, 2006, v. 91, p. 1110—1116.
- Gurney J.J., Switzer G.S.** The discovery of garnets closely related to diamonds in the Finsch pipe, South Africa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1973, v. 39 (2), p. 103—116.
- Gurney J.J., Harte B.** Chemical variations in upper mantle nodules from southern African kimberlites // *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1980, A297, p. 273—293.
- Gurney J.J., Jacob W.R.O., Dawson J.B.** Megacrysts from the Monastery kimberlite pipe, South Africa / Eds. F.R. Boyd, H.O.A. Meyer // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry*, 1979, v. 1, p. 222—243. Washington, DC, American Geophysical Union.
- Gurney J.J., Moore R.O., Otter M.L., Kirkley M.B., Hops J.J., McCandless T.E.** Southern African kimberlites and their xenoliths / Eds. A.B. Kampunzu, R.T. Lubala // *Magmatism in extensional structural settings*. Berlin, Springer, 1991, p. 495—536.
- Harris J.W.** Recent physical, chemical and isotopic research of diamond / Ed. P.H. Nixon // *Mantle xenoliths*. Chichester, Wiley, 1987, p. 477—500.
- Harris J.W.** Diamond geology / Ed. J.E. Field // *The properties of natural and synthetic diamond*. London, Academic Press, 1992, p. 345—393.
- Harte B., Hawkesworth C.J.** Mantle domains and mantle xenoliths / Ed. J. Ross // *Kimberlites and related rocks*. Geological Society of Australia, Special Publication, 1989, v. 2, № 14, p. 649—686.
- Holland T.J.B., Powell L.** An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: K₂O—Na₂O—CaO—MgO—FeO—Fe₂O₃—Al₂O₃—TiO₂—SiO₂—C—H₂—O₂ // *J. Metamorph. Geol.*, 1990, v. 8, p. 89—124.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 1—10.
- Jones A., Genge M., Carmody L.** Carbonate melts and carbonatites // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2013, v. 75 (1), p. 289—322.
- Kalugina A.D., Zedgenizov D.A.** Raman discrimination of garnet inclusions in Siberian diamonds // *J. Raman Spectrosc.*, 2019, p. 1—7.
- Kaminsky F., Wirth R., Schreiber B.** Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: New minerals in the carbonate-halide association // *Can. Mineral.*, 2013, v. 51, p. 669—688.
- Kang N., Schmidt M.W., Poli S., Franzolin E., Connolly J.A.D.** Melting of siderite to 20 GPa and thermodynamic properties of FeCO₃-melt // *Chem. Geol.*, 2015, v. 400, p. 34—43.
- Kang N., Schmidt M.W., Poli S., Connolly J.A.D., Franzolin E.** Melting relations in the system FeCO₃—MgCO₃ and thermodynamic modelling of Fe—Mg carbonate melts // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2016, v. 171 (8—9), Article 74.
- Katsura T., Ito E.** Melting and subsolidus relations in the MgSiO₃—MgCO₃ system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, v. 99, p. 110—117.
- Kennedy C.S., Kennedy G.C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, p. 2467—2470.
- Knoche R., Sweeney R.J., Luth R.W.** Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet // *Contrib. Miner. Petrol.*, 1999, v. 135 (4), p. 332—339.
- Kolesov B., Geiger C.** Raman spectra of silicate garnets // *Phys. Chem. Mineral.*, 1998, v. 25, p. 142—151.
- Kopylova M.G., Russell J.K., Cookenboo H.** Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jericho kimberlite: Implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave craton, northern Canada // *J. Petrol.*, 1999, v. 40, p. 79—104.

- Koziol A.M., Newton R.C.** Experimental determination of the reaction: Magnesite + enstatite = forsterite + CO₂ in the ranges 6—25 kbar and 700—1100 °C // *Am. Mineral.*, 1998, v. 83, p. 213—219.
- Luth R.W.** Natural versus experimental control of oxidation state: Effects on the composition and speciation of C—O—H fluids // *Am. Mineral.*, 1989, v. 74, p. 50—57.
- Luth R.W.** Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO₂ to 6 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1995, v. 122 (1—2), p. 152—158.
- Luth R.W.** Carbon and carbonates in mantle // Y. Fei, M.C. Bertka, B.O. Mysen // *Mantle petrology: Field observation and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd*. The Geochemical Society, Special Publication, 1999, № 6, p. 297—316.
- Martin A.M., Hammouda T.** Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite + coesite between 4.25 and 6 GPa — a potential mechanism for diamond formation during subduction // *Eur. J. Mineral.*, 2011, v. 23, p. 5—16.
- Merlini M., Crichton W.A., Hanfland M., Gemmi M., Müller H., Kuppenko I., Dubrovinsky L.** Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2012, v. 109 (34), p. 13509—13514.
- Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond / Ed. H. Nixon Peter // *Mantle xenoliths*. Chichester, Wiley, 1987, p. 501—523.
- Morlidge M., Pawley A., Droop G.** Double carbonate breakdown reactions at high pressures: An experimental study in the system CaO—MgO—FeO—MnO—CO₂ // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2006, v. 152 (3), p. 365—373.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
- Newton R.C., Sharp W.E.** Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, v. 26, p. 239—244.
- Oganov A.R., Hemley R.J., Hazen R.M., Jones A.P.** Structure, bonding and mineralogy of carbon at extreme conditions // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2013, v. 75 (1), p. 47—77.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 690—700.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Pal'yanova G.A., Borzdov Y.M., Sobolev N.V.** Diamond and graphite crystallization in COH fluid at *PT* parameters of the natural diamond formation // *Dokl. Earth Sci.*, 2000, v. 375, p. 1395—1398.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V.** Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Eur. J. Mineral.*, 2005, v. 17, p. 207—214.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N.** Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260 (1—2), p. 242—256.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G.** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, 2010, № 10, p. 3169—3175.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.** Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2013, v. 110 (51), p. 20408—20413.
- Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M.** High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts // *CrystEngComm*, 2017, v. 19, № 31, p. 4459—4475.
- Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B.** Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds // *Treatise on geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, *Geochem.*, 2003, v. 2, p. 171—275.
- Perchuk A.L., Serdyuk A.A., Zinovieva N.G.** Subduction sediment-lherzolite interaction at 2.9 GPa: Effects of metasomatism and partial melting // *Petrology*, 2019, № 27 (5), p. 467—488.
- Plank T., Manning C.E.** Subducting carbon // *Nature*, 2019, № 574, p. 343—352.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R.** Geological Survey Bulletin 1452. Washington, United States Government Printing Office, 1978.
- Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.
- Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Minin D.A., Chanyshev A.D., Litasov K.D.** Revision of the CaCO₃—MgCO₃ phase diagram at 3 and 6 GPa // *Am. Mineral.*, 2018, № 103, p. 441—452.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2013, № 75, p. 355—421.

- Sobolev N.V.** Eclogites and pyrope peridotites from the kimberlites of Yakutia // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1970, № 3, p. 398—404.
- Sobolev N.V.** The deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. Washington, Am. Geophys. Union, 1977, 279 p.
- Sobolev N.V., Lavrent'yev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V.** Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their paragenesis // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1973, v. 40 (1), p. 39—52.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.
- Sobolev N.V., Snyder G.A., Taylor L.A., Keller R.A., Yefimova E.S., Sobolev V.N., Shimizu N.** Extreme chemical diversity in the mantle during eclogitic diamond formation: Evidence from 35 garnet and 5 pyroxene inclusions in single diamond // *Int. Geol. Rev.*, 1998, v. 40, p. 567—578.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Reutsky V.N.** Polycrystalline diamond aggregates from the Mir kimberlite pipe, Yakutia: Evidence for mantle metasomatism // *Lithos*, 2016, v. 265, p. 257—26.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S.** Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, v. 266, p. 197—219.
- Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F.** High-temperature calibration of a multi-anvil high pressure apparatus // *High Pressure Res.*, 2015a, v. 35 (2), p. 139—147.
- Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N.** Composition of primary kimberlite magma: constraints from melting and diamond dissolution experiments // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2015b, v. 170 (3), Article 26.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.** Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1998, v. 132 (1), p. 34—47.
- Stagno V.** Carbon, carbides, carbonates and carbonatitic melts in the Earth's interior // *J. Geol. Soc.*, 2019, v. 176, p. 375—387.
- Tao R., Fei Y., Zhang L.** Experimental determination of siderite stability at high pressure // *Am. Mineral.*, 2013, v. 98, p. 1565—1572.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., DeleDuboi M.L.** Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 141 (1—4), p. 293—306.
- Wendlandt R.F., Huebner S.J., Harrison W.J.** The redox potential of boron nitride and implications for its use as a crucible material in experimental petrology // *Am. Mineral.*, 1982, v. 67 (1—2), p. 170—174.
- Wyllie P.J.** Magmas and volatile components // *Am. Mineral.*, 1979, v. 64, p. 469—500.
- Wyllie P.J., Huang W.-L., Otto J., Byrnes A.P.** Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO—MgO—SiO₂—CO₂ to 30 kbar // *Tectonophysics*, 1983, v. 100 (1—3), p. 359—388.

*Поступила в редакцию
22 января 2020 г.*