Tohoku University Global COE Program "Global Education and Research Center for Earth and Planetary Dynamics"

Плавление щелочных карбонатитов в мантии Земли по результатам экспериментов при давлениях до 21 ГПа

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Е.

Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева, г.Новосибирск Университет Тохоку, Сэндай, Япония Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск



Современные проблемы геохимии, Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск 23 октября 2012 г.

# Минералогия мантии



# Кимберлиты - карбонатиты



Mitchell 2005, Canad. Mineral.

К – кимберлиты (гр.1) О – оранжеиты (гр.2 - слюдяные) М – мелилититы Н – нефелиниты

Все эти типы пород включая лампроиты и карбонатиты связаны с CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в источнике в различных пропорциях

Кимберлиты и карбонатиты = H<sub>2</sub>O-недосыщенные

# Субдукционные плиты



# РТ-профили в мантии



Геотермы субдукции по породам метаморфических комплексов соответствуют горячим современным слэбам (напр. Dobretsov et al., 2001, 2010; Peacock, Wang, 1999; Korsakov, Hermann, 2006).

5

# РТ-профили субдукции



Модельные (van Keken et al., 2002): Dashed – 20 Ма плита, Bold – 100 Ма плита, Black and Grey – поверхность слэба, Red and Pink – Мохо слэба. По природным слэбам (Peacock and Wang, 1999, Science).

*РТ*-параметры древних зон субдукции (эклогиты, гранулиты, глаукофановые сланцы) (Maruyama and Liou, 2005).

Зеленая линия – солидус мокрого базальта

# Мантийные РТ-профили



Средняя мантийная адиабата – MORB с *Тр* = 1315°C <sub>7</sub> РТ-профили субдукции (1-3 для стагнирующих слэбов. 2а-3а для слэбов в ниж.м.)

# Эклогит – СО<sub>2</sub>



#### Dasgupta et al. 2004

Солидус карбонатсодержащего эклогита зависит от состава системы, в частности от содержания щелочей и доминантной карбонатной фазы (магнезит, арагонит, доломит)

# Плавление карбонатсодержащих перидотитов и эклогитов

ELSEVIER

Earth and Planetary Science Letters 227 (2004) 73-85

www.elsevier.com/locate/epsl

nature

Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions

Rajdeep Dasgupta\*, Marc M. Hirschmann, Anthony C. Withers

Vol 440|30 March 2006|doi:10.1038/nature04612



# Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide

Rajdeep Dasgupta<sup>1</sup> & Marc M. Hirschmann<sup>1</sup>

Chemical Geology 262 (2009) 17-28



Во всех статьях отмечается дефицит Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в измеренных составах расплавов, а также и в субсолидусных ассоциациях

Следовательно, солидусы систем не установлены! Речь может идти только о видимых или мнимых солидусах.

Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle

Sujoy Ghosh <sup>a,\*</sup>, Eiji Ohtani <sup>a</sup>, Konstantin D. Litasov <sup>b,c</sup>, Hidenori Terasaki <sup>a</sup>

#### Фазовые соотношения в модельных карбонатитовых системах

Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle

Konstantin D. Litasov<sup>1,2</sup>, Anton Shatskiy<sup>1,2</sup>, Eiji Ohtani<sup>1</sup>, Gregory M. Yaxley<sup>3</sup>

Geology, 2013, #1 in press

# Цель работы – показать истинные солидусы карбонатсодержащих систем в мантии







## Состав исходных смесей

	Na	Κ	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	3.17	2.57	12.73	6.39	10.24	8.16	1.15	2.62
TiO <sub>2</sub>			0.52	0.72	1.05	1.04	0.60	0.69	0.29	0.10
$AI_2O_3$			2.10	0.38	3.48	1.53	2.20	1.56	0.16	0.11
$Cr_2O_3$			0.24		0.21		0.32	0.08		0.05
FeO	4.0	4.0	4.96	4.54	5.52	5.99	4.02	4.07	13.74	4.13
MnO				0.16					0.08	0.21
MgO	14.0	20.2	15.17	15.12	16.79	15.24	16.26	13.93	14.03	16.53
CaO	27.0	20.2	22.59	21.60	18.63	21.40	20.46	21.91	26.06	20.10
Na <sub>2</sub> O	7.0	2.0	5.40	4.93	4.44	5.01	0.40	2.10	2.76	3.28
K <sub>2</sub> O	2.0	7.0	0.38	7.01	2.13	2.20	4.04	5.35	1.00	7.52
$P_2O_5$			0.52		0.41	0.74	0.44			
CO <sub>2</sub>	42.0	42.6		40.31	34.60		41.00		40.70	40.80
H <sub>2</sub> O				2.66	0.85		2.12			
Total	100.0	100.0	55.1	100.0	100.0	59.5	100.0	57.9	100.0	95.5

1 – Карбонатитовый расплав из амфиболового перидотита при 2.5-3.0 ГПа и 1000°С (Wallace&Green,1988).

2 – Карбонатитовый раплав из флогопитового перидотита при 3 ГПа и 1100°С (Thibault et al., 1992).

- 7 10% плавления карбонатсодержащего эклогита при 8.5 ГПа и 1280°С (Dasgupta et al., 2004).
- 8 ~5% плавления карбонатсодержащего перидотита при 20 ГПа и 1400°С (К. Litasov).

#### Методика эксперимента

Давление = 3-21 GPa

Температура = 750–1400°С



Spirit-3000 т многопуансонный пресс в университете Тохоку



Пуансоны первой ступени в прессе типа DIA



Ячейка высокого давления для экспериментов при 3-7 ГПа (TEL 12.0 мм)



Твердосплавные пуансоны второй ступени с ячейкой



#### Результаты экспериментов при 3 ГПа и 750°С



# **Na-карбонатит**

Доломит Na-арагонит Na $_2$ Mg $_2$ (CO $_3$ ) $_3$ (черные зерна) Клинопироксен

## К-карбонатит

Доломит Магнезит  $K_2Mg(CO_3)_2$  $K_2Ca_4(CO_3)_5$  (светлые зерна) Si-расплав



## Результаты экспериментов при 6.5 ГПа и 1000 °С



# Результаты экспериментов при 15-21 ГПа

#### К-карбонатит 15 ГПа. 1200°С



Ассоциация ниже солидуса при 21 ГПа

 $\frac{\text{Na-система}}{\text{K}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5}$ Na-арагонит Магнезит Са-перовскит <u>К-система</u>  $K_2Ca_4(CO_3)_5$   $K_2Mg(CO_3)_2$ Магнезит Са-перовскит

#### К-карбонатит 21 ГПа, 1300°С



#### Nа-карбонатит 21 ГПа, 1200°С



#### Состав карбонатов и экспериментальных расплавов



Изгиб тренда расплавов связан с началом плавления доломита / магнезита Nа-арагонит по составу близок к фазе  $(K, Na)_2 Ca_4 (CO_3)_5$ **N** и **K** – стартовые составы

#### Рамановские спектры двойных карбонатов



# Солидусы и стабильность карбонатов в Na- и Kкарбонатитах



Красные = Na-карбонатит Синие = К-карбонатит Показана стабильность Na-арагонита и новых двойных карбонатов.

# Солидусы и стабильность карбонатов в Na- и Kкарбонатитах



Перидотит и эклогит ниже 10 ГПа по Dasgupta and Hirschmann 2004 CMP and 2006 Nature Перидотит и эклогит без  $K_2O$  при 10-30 ГПа по Litasov and Ohtani 2009 PEPI and 2010 EPSL

# Субдукция углерода ниже уровня островных дуг



Три сценария субдукции CO<sub>2</sub> (углерода) и H<sub>2</sub>O:

1) Нет H<sub>2</sub>O - Нет CO<sub>2</sub> (в особенности, древняя субдукция)
2) Нет / мало H<sub>2</sub>O – много CO<sub>2</sub>
3) H<sub>2</sub>O в перидотите –CO<sub>2</sub> в океанической коре.

Температура плит уменьшается от (1) к (3).

fO<sub>2</sub> вдоль геотермы щита для гранатового перидотита с 2% Fe<sup>3+</sup>/∑Fe.

Ni-metal – линия осаждения свободного металла (Ni мол % в FeNi-сплаве):

 $Ni_2SiO_4 = 2 Ni + SiO_2 + O_2$ Оливин Сплав Ортопироксен FeNi-сплав может быть стабилен в нижней части верхней мантии за счет диспропорционирования Fe<sup>2+</sup> на Fe<sup>3+</sup> в гранате и Fe<sup>0</sup> (Rohrbach et al., 2007, Nature)



# Стабильность углеродсодержащих фаз в зависимости от fO<sub>2</sub>



#### Редокс-плавление/затвердевание карбонатов в мантии



Субдукция плит приводит к редокс-затвердеванию и восстановлению карбонатов и формированию участков, обогащенных алмазами. В свою очередь, эти участи попадая в зону влияния восходящих потоков, являются источником углерода для легкоплавких флюидов. Расплав не может проникать и передвигаться по восстановленной мантии пока она не потеряет контроль со стороны свободного металла и не окислится до уровня 23 контроля со стороны Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> -отношения на глубине около 250 км.

# Модель карбонатитового диапира



При подъеме карбонатитовго диапира через восстановленную мантию с глубины 660 км до 250 км восстановление карбоната в первом диапире составляет около 30% (при содержании *C*(Fe<sup>0</sup>) = 0.1 мас.%

24

▶ Моделирование субдукции показывает, что дегидратация слэбов происходит более эффективно, чем их декарбонатизация. От 20 до 75% CO<sub>2</sub> транспортируется ниже уровня островодужного вулканизма. Соответственно, верхняя часть (1-5 км) многих слэбов содержат до 1-2 мас.% CO<sub>2</sub> на уровне 300-400 км.

Исследование фазовых соотношений В щелочесодержащих карбонатитах при 3-21 ГПа давлениях определить потенциальные позволило солидусы карбонатсодержащих перидотитов и эклогитов. Солидусы Na- и К-карбонатитовых систем выполаживаются при давлениях выше 10 ГПа. Установлено несколько  $K_2Mg(CO_3)_2$ стабильных двойных карбонатов, наиболее важным является температурная стабильность которого увеличивается с давлением.

Выполаживание солидусов карбонатсодержащих перидотитов и эклогитов при давлениях 6-10 ГПа должно вызывать плавление карбонатов, включая арагонит и частично магнезит, на уровне переходного слоя мантии. Это приводит к формированию карбонатитовых диапиров. Такие химические диапиры способны проникать сквозь переходный слой и верхнюю мантию, вызывать плавление в основании литосферы и магматизм на поверхности. • END

# Summary 2

- Solidi of carbonated peridotite and eclogite have much gentler slopes at 10-32 GPa than at lower pressures and are located close to average mantle geotherm. Peridotite and eclogite have nearly similar storage capacity to be the host for carbonates in the deep mantle.
- Minor addition of alkalis and K<sub>2</sub>O in particular reduces solidus for 300-500°C at 20 GPa.
- Solidus for peridotite H<sub>2</sub>O can be variable depending on the H<sub>2</sub>O content in the system. Partial melting at 410 km occurs if H<sub>2</sub>O content in the system is above about 0.1 wt.%.
- Stable alkali carbonates were found in Na- and K-bearing carbonatite systems at pressures 3-21 GPa. Solidi are flat above 10 GPa. K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> becomes increasingly stable with pressure.

Для выяснения роли водорода и углерода в глубинных частях Земли необходимы экспериментальные исследования при высоких давлениях систем перидотитового и эклогитового состава в равновесии с С-О-Н флюидом в интервале значений fO<sub>2</sub>.

Перидотит и эклогит с CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O исследованы достаточно надежно с помощью многопуансонной техники до давлений 30 ГПа. Системы с CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O не исследованы при давлении выше 5 ГПа. Системы с восстановленным C-O-H флюидом (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>) не исследованы при давлениях выше 6 ГПа.

Изучение сложных систем с летучими компонентами является технически сложной задачей, так как требует использования метода двойной капсулы в малом объеме экспериментальной ячейки. Некоторые простые системы могут быть использованы вместо сложных на первом этапе.

Одним из основных вопросов, который можно рассмотреть в простых системах карбонат-силикат и карбонат-металл, является субдукция карбонатов в мантию и их реакции с силикатами и фазами железа (Fe, FeS, FeSi) в восстановительной обстановке.



# Субдукция карбонатов





# Субдукция карбонатов

Количество CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в составе метабазальта вдоль трех субдукционных геотерм. Показана возможность эффективной субдукция карбонатов в глубинные части мантии ниже уровня островодужного вулканизма *(Kerrick and Connolly, 2001, EPSL)* 



2-3 мас.% СО<sub>2</sub> могут переноситься в мантию измененными базальтами СОХ. Н<sub>2</sub>О субдуцируется гораздо хуже (!)



Реакции карбонатов с железом

# Древняя субдукция



- 1) Докембрийская субдукция, 2.8 0.7 млрд. лет (Brown et al., 2006)
- 2) Барбертон, Юж. Африка 3.2 млрд. лет (Moyen et al., 2006)
- 3) Исуа, Гренландия 3.8 млрд. лет (Komiya et al., 2002)
- 4) Джэк Хиллс, Австралия > 4.0 млрд. лет (Hopkins et al., 2008)

# СО<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O практически не возвращались в мантию при субдукции в докембрийское время

# Последующая судьба карбонатов в мантии



- 1. Плавление в островодужной обстановке
- 2. Глубинное плавление при пересечении мантийной геотермы
- 3. Восстановление при реакции с мантийными породами
- 4. Самовосстановление за счет диспропорционирования железа в силикатах
- 5. Погружение вплоть до уровня нижней мантии и границы с ядром

