## ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ (ВЕСЭМПГ-2018)







00 500 600

Москва, 18-19 апреля 2018 г.

#### РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Отделение наук о Земле

#### Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

## труды

## ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

### (ВЕСЭМПГ-2018)

Москва, 18-19 апреля 2018 г.



#### УДК552.113, 552.18

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 25 - 45 ГПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИЖНЕМАНТИЙНОГО ФЕРРОБРИДЖМЕНИТА (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> В АЛМАЗНОЙ ЯЧЕЙКЕ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ Спивак А.В.<sup>1</sup>, Захарченко Е.С.<sup>1</sup>, Лиманов Е.В.<sup>1</sup>, Булатов К.М.<sup>2</sup>, Быков А.А.<sup>3</sup>, Исмаилова Л.С.<sup>4</sup>, Зинин П.В.<sup>2</sup>, Сафонов О.Г.<sup>1</sup>, Литвин Ю.А.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН),<sup>2</sup>Научнотехнологический центр уникального приборостроения РАН (НТЦ УП РАН), <sup>3</sup>Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт (НИУ МЭИ), <sup>4</sup>Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» (spivak@iem.ac.ru)

# INVESTIGATION AT 25 - 45 GPa OF SOLID SOLUTIONS OF THE LOWERMANTLE FERROBRIDGMANITE (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> IN A DIAMOND ANVIL CELL WITH LASER HEATING Spivak A.V.<sup>1</sup>, Zakharchenko E.S.<sup>1</sup>, Limanov E.V.<sup>1</sup>, Bulatov K.M.<sup>2</sup>, Bykov A.A.<sup>3</sup>, Ismailova L.S.<sup>4</sup>, Zinin P.V.<sup>2</sup>, Safonov O.G.<sup>1</sup>, Litvin Yu.A.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), <sup>2</sup>Russian Academy of Sciences Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation (STC UI RAS), <sup>3</sup>National Research University Moscow Power Engineering Institute (NRU MPEI), <sup>4</sup>Skolkovo Institute of science and technology (Skoltech) (spivak@iem.ac.ru)

**Abstract.** We report Raman spectroscopic and microprobe studies of solid solutions of  $MgSiO_3$ -FeSiO<sub>3</sub> system obtained in DAC with laser heating at 25-40 GPa. The studies are aimed at determining the solubility limit of iron component of FeSiO<sub>3</sub> in ferrobridgmanite, when a peritectic reaction must be initiated.

## Keywords: Bridgmanite, lower mantle, ultrabasic-basic evolution, peritectic reaction, physical and chemical experiment, high pressures, diamond anvil cell, laser heating

Бриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> со структурой перовскита (Tschauner, at al 2014) обоснован как один из главных минералов нижней мантии на глубинах более 660 км (>24 ГПа) (Ringwood, 1975). Он также обнаруживается среди парагенных включений в нижнемантийных алмазах (Kaminsky, 2017). В процессах магматической эволюции вещества нижней мантии ферробриджменит в перитектической реакции с расплавом разлагается с образованием магнезиовюстита и стишовита (эффект стишовитового парадокса) (Litvin et al., 2016). По ранним экспериментальным данным ферробриджменит (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> может включать в себя до 5-10 мол.% FeSiO<sub>3</sub> компонента в своем составе при РТ условиях верхней части нижней мантии (Wood and Rubie, 1996; Katsura and Ito, 1996). Предварительные экспериментальные и расчетные данные показали возможную зависимость растворимости железистого компонента от давления (Irifune, 2007; Tange, 2009). Кристаллохимия и стабильность ферробриджменита при высоких давлениях и температур имеют решающее значение для понимания структуры, динамики и эволюции магматизма нашей планеты. Условия стабильности и реакционного взаимодействия минералов с расплавами нижней мантии важны для понимания процессов алмазообразования на таких глубинах Земли. Изучение основных минеральных компонентов нижней мантии стало возможно с применением ячеек высокого давления с алмазными наковальнями с лазерным нагревом с использованием Раман- и рентгенспектроскопии, при этом исследования нижнемантийного ферробриджменита приобрели наиболее актуальное значение. Цель данной работы - целенаправленное исследование предельного состава ограниченного твердого раствора ферробриджменита

Экспериментальные исследования растворимости железистого компонента FeSiO<sub>3</sub> в твердых растворах фееробриджманита (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> выполнялись при давлении 25-45 ГПа, что соответствует условиям стабильности бриджменита. Эксперименты выполнены с использованием ячейки с алмазными наковальнями (diamond anvil cell – DAC) и лазерным нагревом (LH-DAC) 1700-2000 °C в ИЭМ РАН и НТЦ УП РАН. Стартовыми материалами служили гомогенизированные смеси гелей Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в соотношениях 70/30, 80/20 и 90/10 мас.%. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Стартовый образец помещался в отверстие диаметром 100-120 мкм в рениевой прокладке между слоями соли NaCl. Re-прокладка зажималась между алмазными наковальнями с рабочими поверхностями 300-250 мкм.

Нагрев образца производился сфокусированным непрерывным лазерным излучением с длиной волны 1.064 мкм (Nd:YAG лазер) мощностью от 10 до 100 Вт. Излучение вводится через площадки наковален, диаметр лазерного пучка на поверхности образца возможно сфокусировать в пределах от 5 до 100 мкм. Лазерный нагрев основан на принципе поглощения инфракрасного света лазера в образце после того, как свет проходит через один из алмазов в наковальне.



Рис. 1. Установка LH-DAC

Рис. 2. Изображение распределения температуры в объеме образца во время лазерного нагрева

Установка LH-DAC (рис.1) состоит из (1) системы крепления ячейки высокого давления с возможностью дистанционного перемещения образца по трем координатным осям *хуz*,

(2) оптической системы для получения изображения образца в DAC и (3) системы управления лазерным излучением для нагрева образца. Для нагрева образца используется волоконный непрерывный лазер с длинной волны излучения 1.064 мкм (Nd:YAG волоконный лазер фирмы IPG Photonics). Излучение от лазера отражается от зеркал М1, М2, М3 (зеркала на отражение в диапазоне 1047 - 1064 нм, 45°). Зеркала используются для пространственного выравнивания ИК излучения лазера. Система формирования изображения с большим увеличением основана на объективе Obj (10x, M, Plan Apo, L, NA = 0,28, f = 20 мм, объектив с коррекцией бесконечности Mitutoyo, США) с непрерывной коррекцией длинного рабочего расстояния и на узкополосном источнике света LS (600-660 нм.). Для точного управления формой и размером пятна нагрева лазера используется pi-shaper (Prakapenka et al., 2008), расположенный между зеркалами M2 и M3. Излучение от образца направлено через оптический путь через зеркало МЗ. Система получения и обработки изображений состоит из: перестраиваемого двойного акустооптического фильтра (TAOF) (Machikhin et al., 2015), позволяющего производить мультиспектральную съемку образца в диапазоне от 590 нм до 1000 нм с шириной полосы пропускания 2 нм.; камеры C (Allied Vision Mako G-030B), эта камера позволяет работатьсо скоростью 300 кадров в секунду с разрешением 644 (H) × 484 (V) пикселей; длиннофокусной линзы L (f = 500 мм), используемой для фокусировки излучения от образца на детектор камеры. Так же перед акустооптическим фильтром предусмотрено дихроическое зеркало D (1047 - 1064 нм), которое не пропускает спектр лазера. При данном методе оценки температуры погрешность составляет ± 50°C. Продолжительность нагрева - около 5 мин. Осуществляется локальный нагрев участков образца диаметром ~ 50 мкм, а области, не затронутые лазерным лучом, удобны для сравнения измененных участков с исходными. Давление в образце определяется по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером ~5 мкм располагается внутри образца.

Экспериментальные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в Институте экспериментальной минералогии РАН.

Раман-спектры экспериментальных образцов измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой в ИЭМ РАН.

Таблица 1. Условия	и результаты	экспериментов	по изучению	твердых р	астворов	нижнеманти	ийного
ферробриджменита (	Mg,Fe)SiO <sub>3</sub>						

			стартовый	фазовая
№ обр.	Р, ГПа	T, °C	состав	ассоциация*
			$(Mg_2SiO_4)_{70}$	
M7F3-1	40	2000	$(Fe_2SiO_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
			$(Mg_2SiO_4)_{70}$	
M7F3-2	32	1800	$(Fe_2SiO_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
			$(Mg_2SiO_4)_{70}$	
M7F3-3	45	1800	$(Fe_2SiO_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
			$(Mg_2SiO_4)_{70}$	
M7F3-4	28	1900	$(Fe_2SiO_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
			$(Mg_2SiO_4)_{80}$	
M8F2-1	37	1700	$(Fe_2SiO_4)_{20}$	FBrd
			$(Mg_2SiO_4)_{80}$	
M8F2-2	30	2000	$(Fe_2SiO_4)_{20}$	FBrd+Sti+MWus
			$(Mg_2SiO_4)_{80}$	
M8F2-3	29	2000	$(Fe_2SiO_4)_{20}$	FBrd+Sti+MWus
			$(Mg_2SiO_4)_{90}$	
M9F1-1	35	1800	$(Fe_2SiO_4)_{10}$	FBrd
			$(Mg_2SiO_4)_{90}$	
M9F1-2	29	1800	$(Fe_2SiO_4)_{10}$	FBrd

\* - экспериментальные результаты по данным Раман-спектроскопии и микрозондового анализа



Рис. 3. Субсолидусная схема - диаграмма MgSiO<sub>3</sub> — FeSiO<sub>3</sub> с нанесенной предварительной границей (пунктирная линия) - кривой растворимости железистого компонента FeSiO<sub>3</sub> в ферробриджмените.

По предварительным экспериментальным данным ряд твердых растворов (MgSiO<sub>3</sub> • FeSiO<sub>3</sub>)<sub>ss</sub> при давлениях 28-40 ГПа ограничивается ~20 мас.% железистого компонента. Подтверждается зависимость растворимости железистого компонента от давления. Предел растворимости железистого компонента от давления. Предел растворимости железистого компонента FeSiO<sub>3</sub> в ферробриджмените соответствует составу ферробриджменита в перитектической ассоциации в системе MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> ферробриджменит + стишовит + магнезиовюстит + расплав, которая была доказана при давлениях 24-26 ГПа (Litvin et al., 2016). Данный физико-химический механизм контролирует субсолидусные ассоциации системы MgSiO<sub>3</sub> – FeSiO<sub>3</sub> в особенности границы между субсолидусными фазовыми полями ферробриджменит/ ферробриджменит + стишовит + магнезиовюстит. На рис. 3. нанесена пунктирной линией граница между двумя фазовыми полями ферробриджменит/ферробриджменит + стишовит + которая является и кривой растворимости компонента FeSiO<sub>3</sub> в ферробриджменит.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-05-00850 и МД-3464.2017.5, а также программы РАН І.П.08.

#### Литература

- Irifune T., Tsuchiya T. (2007) Phase transitions and mineralogy of the lower mantle D. Price (Ed.), Treatise on Geophysics. 2. 33–62.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure. Springer. 331 p.
- Katsura T. E. Ito (1996) Determination of Fe-Mg partitioning between perovskite and magnesiowu. stite, Geophys. Res. Lett., 23, 2005 2008.
- Litvin Y.A, Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016a) Magmatic evolution of the material of the Earth's lower mantle: stishovite paradox and origin of superdeep diamonds (experiments at 24-26 GPa). Geochem Internat 54(11):938-947.
- Machikhin A.S., Zinin P.V., Shurygin A.V. (2015) Acousto-optic Imaging System for In-situ Measurement of the High Temperature Distribution in Micron-size Specimens. Physics Procedia,70, p. 733.
- Prakapenka V.B., Kubo A., Kuznetsov A., Laskin A., Shkurikhin O., et al. (2008) Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium. High Pres. Res., 28(3), p. 225.
- Ringwood, A.E. (1975). Composition and Petrology of the Earth's Mantle. New York Toronto, McGraw-Hill. 618 p.
- Tange Y., Takahashi E., Nishihara Y., Funakoshi K, Sata N. (2009) Phase relations in the system MgO– FeO–SiO2 to 50 GPa and 2000°C: An application of experimental techniques using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. J. Geophys. Res. 114, B02214.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V., Rossman G.R. (2014) Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. Science. 346. 6213. 1100-1102.
- Wood, B. J., and Rubie D.C., (1996), The effect of alumina on phase transformations at the 660kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments, Science, 273, 1522 – 1524.