地球深部に沈み込む炭酸塩鉱物の分解反応

Fate of carbonates within oceanic plate subducted to the lower mantle

瀬戸 雄介 (Yusuke SETO)*

Considerable amounts of carbonates are introduced deep into the Earth's interior by the subduction of oceanic plates. Here I report on high-pressure and high-temperature experiments involving carbonates and silicates up to 100 GPa and 3200 K, corresponding to depths within the Earth of approximately up to 2200 km. The experiments are intended to represent the decomposition process of carbonates contained within oceanic plates subducted into the lower mantle. In basaltic composition, CaCO_3 (calcite and aragonite), the major carbonate phase in marine sediments, is altered into MgCO_3 (magnesite) via reactions with Mg-bearing silicates under conditions that are 200–300 K colder than the mantle geotherm. With increasing temperature, the magnesite is decomposed into an assemblage of CO_2 -V + perovskite via reactions with SiO_2 . Diffraction experiments for CO_2 -V show that the phase is consistently interpreted in terms of a β -cristobalite structure, which has been indicated by theoretical studies. Furthermore, CO_2 -V itself breaks down to diamond and oxygen under geotherm conditions over 70 GPa, which might imply a possible mechanism for diamond formation in the lower mantle.

Keywords: Carbonate, Carbon dioxide, Diamond, High pressure

I. はじめに

2004 年にマンツルの主要物質である MgSiO_3 ペロブスカイト相 (ブリッジマナイト) が D'' 相領域 (深さ 2700–2900 km) でポストペロブスカイト構造に相転移することが発見され (Murakami *et al.*, 2004), 2010 年には内核領域に存在する固体の金属鉄が六方最密構造を持つことが実験的に証明された (Tateno *et al.*, 2010)。地球深部に関する重大な発見の多くが、日本の若い研究者によって為されたことは誇らしい事実である。現在では、地表から核に至るまで地球を構成する主要な鉱物の結晶構造は解明され、少なくとも相平衡論的な地球内部の全容は明らかになったといえるだろう。さらなる超高静水圧発生技術の探索 (例えば, Sakai *et al.*, 2015) も進んでおり、外惑星や系外惑星の内部といった 1TPa を超える条件への応用が期待される。一方、主要な鉱物の結晶構造が決定されたからといって地球深部の問題が全て解決したわけではない。例えば、岩石の物性は結晶の種類だけでなく粒径や配向性も関係しているし、微量でも流体や揮発性成分が存在すればマンツルのレ

オロジーに大きな影響を与える。これらの複合的な要素によって地球システムは時間的に発展している。このような多成分多相系の複雑な状況を理解するためには、まだまだ再現実験的なアプローチが必要であろう。

炭素は生体構成元素として、あるいは炭酸塩鉱物や二酸化炭素など気圏・岩石圏を構成する元素として、我々を取り巻く環境にさまざまな形態で存在しており、生命圏を含めた地球表層環境に極めて大きな影響を与えている。例えば、地球温暖化問題の原因として考えられている二酸化炭素は、本質的には温暖湿潤な地球環境を維持するために、温室効果ガスの一つとして大切な役割を果たしている。また炭素は一箇所にとどまることがなく、さまざまに形を変えながらマンツルを含めた地球システムを循環している。本稿では、海洋地殻と共に沈み込んだ炭素がどのような運命をたどるかというテーマについて、著者らが取り組んできた拙い研究成果を踏まえつつ紹介したい。

doi: 10.2465/gkk.151215a

(平成 27 年 12 月 15 日受付, 平成 27 年 12 月 19 日受理, 担当編集委員: 木村 眞)

* 神戸大学大学院理学研究科, 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1

* Department of Planetology, Graduate School of Science, Kobe University, Nada, Kobe 657-8501, Japan E-mail: seto@crystal.kobe-u.ac.jp

II. マントルに沈み込む炭酸塩鉱物の分解反応とダイヤモンド生成プロセス

炭素・二酸化炭素・炭酸塩鉱物は、様々な過程を経て地球全体を循環している。時間的・空間的に小さい(短期的)スケールの炭素循環としては生命活動による呼吸・光合成($\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$)があげられる。中期的なスケールとしては地質活動による炭酸塩鉱物の堆積・侵食、大気から海洋への吸収・沈殿($\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$)がある。もっとも長期的・大規模な循環過程としては火成活動として中央海嶺や火山からの噴出によって地表にもたらされる CO_2 ガスや、海洋堆積物中の炭酸塩鉱物が沈み込みによってマントルに導入される過程がある。マントルに導入される二酸化炭素の量は $1.8 \times 10^{12} \text{ mol/year}$ と見積もられており (Sano and Williams, 1996), 間欠的なプレュームの上昇によって再び地表に戻される。このような規模の炭素大循環は地球表層環境に大きな影響を与え、生命の大量絶滅や進化を促してきたと考えられている。

沈み込んだ海洋プレート (Mid Ocean Ridge Basalt: MORB) はマントル遷移層で一旦停留するが、ある程度のサイズ (megacryst) に達するか、鉱物共生が変化すると、さらに下部マントルへ沈み込む (Hirose *et al.*, 1999; Ringwood and Irfune, 1988)。このとき、プレートと共に沈み込んだ炭素 (炭酸塩鉱物) はどうなるのだろうか。海洋堆積物中の主な炭酸塩鉱物は CaCO_3 (霏石や方解石など) である。MORB 組成の岩石と CaCO_3 が共存する場合、3 GPa までの圧力で $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (ドロマイト) あるいは MgCO_3 (マグネサイト) に変化する (Yaxley and Brey, 2004)。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ は 5–8 GPa で再び CaCO_3 と MgCO_3 に分解する (Morlidge *et al.*, 2006; Sato and Katsura, 2001)。 MgCO_3 は、少なくとも単体では下部マントル全域の温度圧力条件で固相として安定であり、130 GPa 以上では相転移するという報告がされている (Isshiki *et al.*, 2004)。したがって下部マントルに達する可能性がある炭酸塩は MgCO_3 だけということになるが、2005 年時点では下部マントル条件でケイ酸塩鉱物との反応を調べた研究例はほとんどなく、どのくらいの深さまで安定であるのか、どのような反応 (分解・溶融) をするのかについては明らかになっていなかった。

筆者は学位取得後の 2005 年から北海道大学の藤野研究室にて、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (LH-DAC) と放射光 X 線回折 (SR-XRD) および分析透過電子顕微鏡 (ATEM) を組み合わせた再現実験的研究によって、このテーマに取り組んだ (Takafuji *et al.*, 2006; Seto *et al.*, 2008a)。学位論文研究で ATEM を使った経験はあったが、LH-DAC と SR-XRD については全くの初心者であり、藤野研究室の皆様に大変なご指導を頂きながらなんとか研究を進めた。試行錯誤しながら、得た結果の抜粋は以下の通りである。下部マントルに相当する圧力 (30–80

GPa) で CaCO_3 と MORB の混合物を加圧し、レーザーで加熱すると、地温勾配より数百度低い条件 ($\sim 2000 \text{ K}$) で CaCO_3 が消滅し、代わりに MgCO_3 が安定な炭酸塩鉱物相となる (Figs. 1a and 1b)。さらにレーザー出力を上げると、温度が不連続的に数百 $\sim$ 千 K 程度上昇する。この不連続的な温度上昇は、試料が部分熔融してレーザーの吸収能が大きく変化したためと考えられる。この試料を透過電子顕微鏡で観察すると、加熱中心部にはダイヤモンドが存在していた (Figs. 1c and 1d)。鏡下で最初にダイヤモンドを見つけた時は、アンプルの先端が欠けて試料に混入したのだと思い、気に留めなかった。ところが、別の試料を見ても、試料の加熱中心部にダイヤモンドは存在し、ブリッジマナイトと密に接して共存しているようである。そこで、次のような一連の反応が起こっているのではないかと考えた。MORB 組成岩石は下部マントル条件で SiO_2 高压相 (スティショバイトなど) が出現するが、 MgCO_3 はこの SiO_2 成分と反応して、 CO_2 が遊離する [$\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3 (\text{bridgmanite}) + \text{CO}_2\text{-V}$]。 $\text{CO}_2\text{-V}$ はクリストバライト構造の二酸化炭素高压相である (次節参照)。さらに高温では、 CO_2 がダイヤモンドと酸素に分解する [$\text{CO}_2\text{-V} \rightarrow \text{C} (\text{diamond}) + \varepsilon\text{-O}_2$]。 $\varepsilon\text{-O}_2$ は酸素の高压相であり (Aka-hama *et al.*, 1995), この分解反応自体は実験的にも報告されていた (Tschauner *et al.*, 2001)。この仮説を検証するため、系を単純化して SiO_2 と MgCO_3 の出発物質を用いた同様の実験を行い、やはり一連の反応が起きてダイヤモ

Fig. 1. TEM images of the reaction products of MORB + CaCO_3 runs recovered from (a), (b) 44 GPa and 1900 K and (c) 42 GPa and 3000 K; (d) is the electron diffraction pattern for the diamond shown in (c). The abbreviations here stand for the following: Bridg, bridgmanite (MgSiO_3 -perovskite); Ca-Pv, CaSiO_3 -perovskite; St, stishovite; CF, CaFe_2O_4 -structured aluminous phase; Mgs, magnesite; Arg, aragonite.

ンドが生成するということを確認した。実験結果をまとめたものを Figure 2 に示した。以上の結果から、海洋地殻と共に沈み込む炭素のホストは最初は CaCO_3 であるが、下部マントルに達するまでに MgCO_3 に変化し、さらに沈み込むと CO_2 を経て C に変化するという結論を得た。すなわち、沈み込んだ炭酸塩鉱物は最終的にダイヤモンドに変わるかも知れないというものである。天然のダイヤモンドの観察によれば、ごくわずかだが下部マントルのリソロジーを反映した包有物を持つものが存在する (Hayman *et al.*, 2005)。このような下部マントルに存在するダイヤモンドの一部は、沈み込んだ炭酸塩鉱物が起源となっているかもしれない。

なお、 CO_2 -V が下部マントル条件で分解するかという問題に関しては、今も議論が続いている。Litasov *et al.* (2011) は CO_2 単体でのラマン分光実験を行い、この分解反応がマントル温度勾配よりも低温で起こるという結果を示した。著者らが報告したよりかなり低い温度である。この場合、マグネサイトが SiO_2 と反応して分解すれば CO_2 -V 相を経ずに直接ダイヤモンドが生成することになる。温度の差こそあれ $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$ の分解を確認した研究 (Tschauer *et al.*, 2001; Seto *et al.*, 2008a; Litasov *et al.*, 2011) がある一方で、Yoo *et al.* (2011) は下部マントル全域で CO_2 は固相として安定であるが、60 GPa より高い圧力では、 i-CO_2 と呼ばれるイオン性二酸化炭素が安定であると述べている。また、Teweldeberhan *et al.* (2013) は第一原理分子動力学計算によって、40 GPa より深い条件では CO_2 -V 相が安定であり、70 GPa, 3000 K というマント

Fig. 2. Experimental conditions and results for the current study. Solid symbols indicate that diamonds are confirmed in the reacted zone. The typical mantle geotherm (broad gray line) and the decomposition boundary of CO_2 by Tschauer *et al.* (2001) (gray dashed line) are also shown. Solid reaction lines are those proposed in the current study.

ル温度勾配よりはるかに高い温度でも、分解は起きないという計算結果を示している。

III. 二酸化炭素の高圧相 CO_2 -V の結晶構造

次に前章で述べた二酸化炭素の高圧相について概説したい。40–60 GPa 以下の二酸化炭素固相は、分子性の性質を保っており、4つの結晶構造 (CO_2 -I, II, III, IV) が知られている。ところが1999年にローレンス・リバモア国立研究所のグループが、40 GPa を超える高圧下では分子性が失われ共有結合が卓越した結晶構造に変化することを報告した (Iota *et al.*, 1999; Yoo *et al.*, 1999)。彼らは 40 GPa, 1800 K で合成した CO_2 に対してラマン分光実験を行い、第二次高調波が発生 (secondary harmonic generation, SHG) することや、C–O–C の対称ストレッチングに由来するラマンピークを検出されることから、この新しい相は CO_4 四面体ユニットの重合体であると主張し CO_2 -V と名付けた (Iota *et al.*, 1999)。さらに引き続いて発表された回折実験の研究によって、 CO_2 -V の結晶構造はシリカの高温多形であるトリディマイト構造 (Fig. 3a) であると報告された (Yoo *et al.*, 1999)。二酸化炭素という極めて身近な物質が実はシリカ鉱物のアナログであるという報告は驚くべき事実であるが、炭素とシリコンが共に s^2p^2 の電子構造を有する 14 族元素であるという点からすれば決して異常な現象ではない。ところで、この結晶構造の報告後、いくつかの理論計算によるエネルギー状態の検討が行われたが、その結論は全てトリディマイト構造を否定するものであり、代わりにトリディマイトよりさらに高温多型である β -クリストバライト構造 (Fig. 3b) が安定であるというものであった (Dong *et al.*, 2000; Holm *et al.*, 2000; Oganov *et al.*, 2008)。ただし、この時点で唯一の実験的研究で

Fig. 3. Two proposed crystal structures for CO_2 -V. (a) Tridymite (space group $P2_12_12_1$). (b) Cristobalite ($I4_2d$). Both structures are made up of a continuous framework of CO_4 carbon-oxygen tetrahedra, with each oxygen being shared between two tetrahedra, giving an overall formula CO_2 . Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.151215a>.

あった Yoo *et al.* (1999) の回折プロファイルは β -クリストバライトのそれとは明らかに異なっており、 CO_2 -V の結晶構造は 2010 年代まで決着がついていなかった。

前章で説明したように、 CO_2 -V は下部マントルで存在するかもしれない結晶相であるため、なんとかこの結晶構造を明らかにしたいと考えた。ところで、通常、常温常圧で気体の試料を DAC に封入する場合は、DAC 全体を耐圧容器に導入し、液相として試料を充填する方法がよく用いられる。筆者らも、まずこの方法試してみたが、 CO_2 流体の反応性は非常に高く、シール材と反応し、さらにその反応物は試料汚染につながるということが分かった。そこで、著者らは低温状態で CO_2 を固体状態で封入することを考えた。液体窒素を入れた容器内にアルミ製のヒートシンクを設置し、ダイヤモンドアンビルセル本体やピンセットなどの治具を間接的に冷やして、試料を CO_2 ドライアイス状態で封入するというものである。稚拙な手作りの装置で試行錯誤の連続だったが、何とか封入したものを加圧し、 CO_2 ガスレーザーで加熱して放射光 X 線回折実験を行った (Seto *et al.*, 2010)。

Figure 4 は 70 GPa における CO_2 -V 相の回折パターンとそのリートベルト解析結果を示している。 CO_2 -V に由来する回折ピークは、Yoo *et al.* (1999) の示したものの(直方晶系 $P2_12_12_1$)と全く異なっており、正方晶系の指数付け ($a = 3.40598 \text{ \AA}$, $c = 5.97159 \text{ \AA}$) が最も適していた。空間群は、非線形結晶であること (= 対称心が存在しない) と、消滅則から $I4_1md$ と $I\bar{4}2d$ の二つに絞られた。後者は理論的に予測された β -クリストバライト構造と一致する。実際にリートベルト解析を行ったところ、 β -クリストバライト構造が観察した回折強度を良く説明することが分かった。ただし、パターンがスポッティなため原子位置の最適化は行なわなかった。また、40 GPa から 100 GPa までの

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of CO_2 -V at 70 GPa. Solid and dashed curves indicate observed and residual of calculated profile of cristobalite-model by Rietveld refinement, respectively.

格子体積の測定から、bulk modulus 体積弾性率は 236(45) GPa と、かなり大きな値を示すことが分かった。先行研究 (Yoo *et al.*, 1999) の結果と大きく異なった理由は明確ではないが、彼らは CO_2 を液相状態で封入しており、その時上述のコンタミネーションが起きたのかもしれない。 CO_2 -V 相はさらに Santoro *et al.* (2012) や Datchi *et al.* (2012) によって追試され、やはり β -クリストバライト構造で説明されている。Datchi *et al.* (2012) は著者らが報告したよりも低い体積弾性率 (136 GPa) を報告している。彼らは、出発物質に He を 1% 程度混ぜることで静水圧性を確保するとともに粒成長を抑制するという巧妙な手法によって、良好な回折パターンを得たようである。

IV. おわりに

本稿では、マントル条件における炭酸塩鉱物および二酸化炭素に関する研究を紹介した。二酸化炭素はもっとも身近で単純な酸化物であるが、まだまだ分かっていないことが多い。特にダイヤモンド分解反応に関する議論はまだ決着しておらず、今後も検証してみたい課題である。

本稿では取り上げなかったが、日本鉱物科学会研究奨励賞の受賞理由の一つに、隕石物質に関する研究が挙げられている。地球深部の研究と隕石の研究は、一見すると全く異なったテーマのようなのだが、微小で貴重な試料を取り扱うという点から見ればとても相性がいい。例えば、収束イオンビーム加工装置によって隕石から特定部位をブロック状に切り出し、SR-XRD 実験をした後、さらに薄膜化して TEM 観察を行うといった筆者らが取り組んできたルーチンは、隕石科学の強力な解析手法となってきた (Seto *et al.*, 2008b; Matsumoto *et al.*, 2014)。また、受賞理由の一つに X 線・電子線結晶学に関連したソフトウェア群の開発も挙げられている。筆者が放射光実験に参加し始めた頃、北大チームのマンパワー不足解消のため、少しでも実験効率を上げようと思案し、いくつかのソフトウェア開発を行った。それらをビームラインの PC に置かせてもらったところ、思いのほか他のユーザーにも好評で、現在も継続的に改良を続けている。自らが怠けようとして始めた仕事が評価されることは大変うれしいことである。詳しくは引用文献 (瀬戸ら, 2010; 瀬戸, 2012) をご覧頂きたい。

謝 辞 日本鉱物科学会研究奨励賞と本稿執筆の機会を与えて頂き、賞選考委員の皆様と編集委員の皆様には深く感謝申し上げます。これまでの研究生活を通じて、温くご指導頂いた先生方、共同研究者の方々、学生の方々には大変お世話になりました。全てのお名前を挙げるには誌面が足りませんが、特に、X 線・電子線結晶学については北村雅夫教授、下林典正教授に、高圧力科学・放射光実験については藤野清志教授、永井隆哉教授、八木健彦教授に、惑星科学・隕石学に関しては留岡和重教授、土山 明教授、富岡尚敬准教授に大変丁寧なご指導を頂きました。格

別の御礼を申し上げます。最後に在学中から現在に至るまで多大なるご支援を頂き、本研究奨励賞の推薦までして頂いた京都大学の三宅 亮准教授に改めて感謝の意を表します。

電子付録 Figure 3 のカラー図は下記の WEB サイトに掲載しています。

<http://doi.org/10.2465/gkk.151215a>

引用文献

- Akahama, Y., Kawamura, H., Hausermann, D., Hanfland, M. and Shimomura, O. (1995): New High-Pressure Structural Transition of Oxygen at 96 GPa Associated with Metallization in a Molecular-Solid. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4690–4693.
- Datchi, F., Mallick, B., Salamat, A. and Ninet, S. (2012): Structure of Polymeric Carbon Dioxide CO₂-V. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 125701–12705.
- Dong, J.J., Tomfohr, J.K., Sankey, O.F., Leinenweber, K., Somayazulu, M. and McMillan, P.F. (2000): Investigation of hardness in tetrahedrally bonded nonmolecular CO₂ solids by density-functional theory. *Phys. Rev. B*, **62**, 14685–14689.
- Hayman, P.C., Kopylova, M.G. and Kaminsky, F.V. (2005): Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **149**, 430–445.
- Hirose, K., Fei, Y.W., Ma, Y.Z. and Mao, H.K. (1999): The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, **397**, 53–56.
- Holm, B., Ahuja, R., Belonoshko, A. and Johansson, B. (2000): Theoretical investigation of high pressure phases of carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1258–1261.
- Iota, V., Yoo, C.S. and Cynn, H. (1999): Quartzlike Carbon Dioxide: An Optically Nonlinear Extended Solid at High Pressures and Temperatures. *Science*, **283**, 1510–1513.
- Isshiki, M., Irifune, T., Hirose, K., Ono, S., Ohishi, Y., Watanuki, T., Nishibori, E., Takata, M. and Sakata, M. (2004): Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*, **427**, 60–63.
- Litasov, K.D., Goncharov, A.F. and Hemley, R.J. (2011): Crossover from melting to dissociation of CO₂ under pressure: Implications for the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **309**, 318–323.
- Matsumoto, M., Tomeoka, K., Seto, Y., Miyake, A. and Sugita, M. (2014): Nepheline and sodalite in the matrix of the Ningqiang carbonaceous chondrite: Implications for formation through parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **126**, 441–454.
- Morlidge, M., Pawley, A. and Droop, G. (2006): Double carbonate breakdown reactions at high pressures: an experimental study in the system CaO–MgO–FeO–MnO–CO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**, 365–373.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N. and Ohishi, Y. (2004): Post-perovskite phase transition in MgSiO₃. *Science*, **304**, 855–858.
- Oganov, A., Ono, S., Ma, Y., Glass, C. and Garcia, A. (2008): Novel high-pressure structures of MgCO₃, CaCO₃ and CO₂ and their role in Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **273**, 38–47.
- Ringwood, A.E. and Irifune, T. (1988): Nature of the 650-Km Seismic Discontinuity – Implications for Mantle Dynamics and Differentiation. *Nature*, **331**, 131–136.
- Sakai, T., Yagi, T., Ohfuji, H., Irifune, T., Ohishi, Y., Hirao, N., Suzuki, Y., Kuroda, Y., Asakawa, T. and Kanemura, T. (2015): High-pressure generation using double stage micro-paired diamond anvils shaped by focused ion beam. *Rev. Sci. Instrum.*, **86**, 033905.
- Sano, Y. and Williams, S.N. (1996): Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2749–2752.
- Santoro, M., Gorelli, F.A., Bini, R., Haines, J., Cambon, O., Levelut, C., Montoya, J.A. and Scandolo, S. (2012): Partially collapsed cristobalite structure in the non molecular phase V in CO₂. *Proceed. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 5176–5179.
- Sato, K. and Katsura, T. (2001): Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite plus magnesite up to 8.5 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 529–534.
- 瀬戸雄介 (2012): 多結晶体からの二次元回折パターン解析手法の開発. 高圧力の科学と技術, **22**, 144–152.
- Seto, Y., Hamane, D., Nagai, T. and Fujino, K. (2008a): Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation. *Phys. Chem. Minerals*, **35**, 223–229.
- 瀬戸雄介, 浜根大輔, 永井隆哉, 佐多永吉 (2010): X線回折実験における統合解析支援ソフトウェアの開発. 高圧力の科学と技術, **20**, 269–276.
- Seto, Y., Nishio-Hamane, D., Nagai, T., Sata, N. and Fujino, K. (2010): Synchrotron X-ray diffraction study for crystal structure of solid carbon dioxide CO₂-V. *J. Phys. Conf. Ser.*, **215**.
- Seto, Y., Sakamoto, N., Fujino, K., Kaito, T., Oikawa, T. and Yurimoto, H. (2008b): Mineralogical characterization of a unique material having heavy oxygen isotope anomaly in matrix of the primitive carbonaceous chondrite Acfer 094. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 2723–2734.
- Takafuji, N., Fujino, K., Nagai, T., Seto, Y. and Hamane, D. (2006): Decarbonation reaction of magnesite in subducting slabs at the lower mantle. *Phys. Chem. Minerals*, **33**, 651–654.
- Tateno, S., Hirose, K., Ohishi, Y. and Tatsumi, Y. (2010): The structure of iron in Earth's inner core. *Science*, **330**, 359–361.
- Teweldeberhan, A.M., Boates, B. and Bonev, S.A. (2013): CO₂ in the mantle: Melting and solid-solid phase boundaries. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **373**, 228–232.
- Tschauner, O., Mao, H.K. and Hemley, R.J. (2001): New transformations of CO₂ at high pressures and temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 075701–075704.
- Yaxley, G.M. and Brey, G.P. (2004): Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **146**, 606–619.
- Yoo, C.S., Cynn, H., Gygi, F., Galli, G., Iota, V., Nicol, M., Carlson, S., Hausermann, D. and Mailhot, C. (1999): Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: “Superhard” polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5527–5530.
- Yoo, C.S., Sengupta, A. and Kim, M. (2011): Carbon Dioxide Carbonates in the Earth's Mantle: Implications to the Deep Carbon Cycle. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11219–11222.