

## ЭВОЛЮЦИЯ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ МАНТИИ: ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ РИНГВУДИТА $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 20 ГПа)

© 2019 г. А. В. Спивак<sup>а,\*</sup>, Ю. А. Литвин<sup>а</sup>, Е. С. Захарченко<sup>а</sup>,  
Д. А. Симонова<sup>б</sup>, Л. С. Дубровинский<sup>б,\*\*</sup>

<sup>а</sup> Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН  
Россия, 142432 Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4

<sup>б</sup> Баварский институт геохимии и геофизики, Университет Байройта  
Германия, D-95440 Байройт

e-mail: \*spivak@iem.ac.ru; \*\*Leonid.Dubrovinsky@edu-ubayreuth.de

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 21.03.2019 г.

Принята к публикации 24.03.2019 г.

Раскрыта перитектическая реакция рингвудита  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  и силикат-карбонатного расплава с образованием магнезиовюстита  $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ , стишовита  $\text{SiO}_2$  и карбонатов  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{K}$  в результате экспериментальных исследований при 20 ГПа фазовых отношений при плавлении модельной многокомпонентной алмазообразующей системы  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$  переходной зоны мантии Земли. Также обнаружена сопряженная реакция  $\text{CaCO}_3$  и кремнеземистого компонента с образованием Са-перовскита  $\text{CaSiO}_3$ . Показано, что перитектическая реакция рингвудита и расплава с образованием стишовита физико-химически контролирует фракционную ультрабазит-базитовую эволюцию как алмазообразующих, так и коренных магматических систем глубинных горизонтов переходной зоны вплоть до ее границы с нижней мантией Земли.

**Ключевые слова:** переходная зона мантии Земли, магматические и алмазообразующие системы, фазовые отношения при плавлении, перитектическая реакция рингвудита, фракционная ультрабазит-базитовая эволюция расплавов, физико-химический эксперимент, высокие давления

DOI: 10.31857/S0016-7525649986-994

### ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентное вещество глубинных горизонтов мантии, недоступное для изучения *in situ*, фрагментарно доставлено к поверхности кимберлитовыми магмами в виде первичных включений в алмазах. Вместе с тем в концепции изохимической мантии допускается, что ее состав является постоянным для всех глубин и соответствует химическому составу модельного верхнемантийного пиролита (Ringwood, 1975). Действительно, при изучении субсолидных превращений пиролита (аналога гранатового лерцолита) в опытах при *P-T*-условиях переходной зоны (Akaogi, 2007) обнаруживается, что экспериментальные фазы минералогически подобны минералам включений в алмазах с этих глубин. Это позволяет предположить, что в формировании алмазообразующих сред принимали участие минеральные компоненты коренного

вещества переходной зоны, растворяясь в первичных карбонатных расплавах метасоматического происхождения (Литвин и др., 2016). На стадии алмазообразования растворенные компоненты кристаллизовались в виде парагенных с алмазами минералов (с их фрагментарным захватом растущими алмазами), которые аналогичны минералам переходной зоны. Данный подход позволяет определить общие составы мантийных и алмазообразующих систем по составам парагенных включений в алмазах переходной зоны (Spivak, Litvin, 2019).

По главным компонентам коренные магматические породы переходной зоны относятся к системе  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ , а алмазообразующей является система  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MgCO}_3-\text{FeCO}_3-\text{CaCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{C}$ . При этом составы систем как мантийных, так и алмазообразующих очень

изменчивы. Об этом свидетельствует то, что среди минералов включений наблюдаются такие индикаторные фазы, как рингвудит  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  (минерал ультрабазитовых пород) и стишовит  $\text{SiO}_2$  (минерал базитовых пород). К ассоциации минералов первичных включений в алмазах переходной зоны принадлежат мэйджоритовые гранаты, т. е. твердые растворы с участием компонентов мэйджорита  $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Ringwood, Major, 1970) и Na-мэйджорита  $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$  (Бобров и др., 2009; Дымшиц и др., 2015). Обнаружены Ca-перовскит  $\text{CaSiO}_3$  и магнезиовюстит  $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ , также карбонаты Mg, Fe, Ca, Na и K (Harte, 2010; Kaminsky, 2012; 2017) и другие минералы.

Экспериментальные исследования субсолидусных превращений в системе  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$  показали, что твердый раствор рингвудита  $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{\text{ss}}$  в условиях переходной зоны мантии является ограниченным, поскольку при давлении выше 17 ГПа его железистый компонент  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  неустойчив и диспропорционирует с образованием вюстита  $\text{FeO}$  и стишовита  $\text{SiO}_2$  (Ito, Takahashi, 1989; Matsuzaka et al., 2000). При этом подобный распад распространяется и на область обедненных магнезиальным компонентом составов. С этим связано формирование двух стишовитсодержащих субсолидусных ассоциаций: (1) рингвудит  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  + стишовит  $\text{SiO}_2$  + ферропериклаз-магнезиовюститовые твердые растворы  $(\text{Mg,Fe})\text{O} \leftrightarrow (\text{Fe,Mg})\text{O}$  и (2) магнезиовюстит  $(\text{Fe,Mg})\text{O}$  + стишовит  $\text{SiO}_2$ .

Между тем физико-химические механизмы, контролирующие процессы ультрабазит-базитовой эволюции составов коренных магм и алмазобразующих расплавов переходной зоны мантии, не очевидны из минералогических аналитических данных и результатов экспериментального изучения субсолидусных превращений минералов переходной зоны и их компонентов. Данные механизмы могут быть раскрыты только в физико-химическом эксперименте при исследовании фазовых превращений при плавлении минеральных систем переходной зоны с представительными в данных случаях граничными составами.

Данная работа направлена на экспериментальные и теоретические исследования фазовых отношений при плавлении граничной алмазобразующей системы  $\text{MgO—FeO—SiO}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$  при давлении 20 ГПа, обеспечивающем структурную устойчивость рингвудита  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  как главного минерала наиболее глубоких ультрабазитовых пород переходной зоны мантии. Поскольку компонент

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  неустойчив на таких глубинах и распадается по реакции  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2\text{FeO} + \text{SiO}_2$ , это целесообразно отразить в граничных составах оксид-силикатной составляющей исследуемой системы как  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—}(2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2)$ . Вместе с тем состав карбонатной составляющей может быть упрощенно обозначен как *Carb\**.

Таким образом, главной целью экспериментальных исследований при 20 ГПа являются фазовые отношения при плавлении псевдотройной многокомпонентной системы  $(\text{MgO} + \text{Carb}^*)\text{—}(\text{FeO} + \text{Carb}^*)\text{—}(\text{SiO}_2 + \text{Carb}^*)$  в ее двумерном политермическом сечении  $[(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4 + \text{Carb}^*]\text{—}[(2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2) + \text{Carb}^*]$ . Ожидается определение природы физико-химических механизмов, обеспечивающих ультрабазит-базитовую эволюцию алмазобразующих расплавов и формирование соответствующих субсолидусных минеральных ассоциаций.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении системы  $\text{MgO—FeO—SiO}_2\text{—Carb}^*$  выполнялись при 20 ГПа, что соответствует условиям стабильности рингвудита (который устойчив в интервале 18–24 ГПа на глубинах 520–660 км). Эксперименты проведены при 20 ГПа и 1000–1700°C с использованием многопуансонного кубического аппарата высоких давлений и температур в Баварском институте геохимии и геофизики Университета Байройта, Германия. При этом применена стандартная ячейка 7.3 мм с нагревателем из хромита лантана  $\text{LaCrO}_3$ , исследуемые вещества помещались в капсулы из Pt или Re фольги. Применен способ высокоскоростной закалки при *P-T*-условиях экспериментов. Погрешности при определении значений давления и температуры оценены как  $\pm 0.5$  ГПа и  $\pm 50^\circ\text{C}$  соответственно. Полное описание методических деталей и экспериментальных процедур дано в работе (Frost et al., 2004). Условия и результаты экспериментов приведены в таблице.

Наибольший интерес в отношении генезиса алмаза и ассоциированных минералов представляют фазовые отношения алмазобразующей оксид-силикат-карбонатной системы  $\text{MgO—FeO—SiO}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ . В качестве карбонатной составляющей использована легкоплавкая смесь модельного состава  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ , в которой не повторяется кати-

**Таблица.** Условия и представительные результаты экспериментов по изучению фазовых отношений при плавлении в системе MgO–FeO–SiO<sub>2</sub>–(Na, Ca, K)CO<sub>3</sub> при 20 ГПа

№ обр.	T, °C	t, мин	Экспериментальные результаты								
			Фаза	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> *	Сумма
				мас. %							
Состав I — (Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>4/52.5</sub> (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>17.5</sub> (Carb*) <sub>30</sub>											
S6873-1	1700	30	L	10.47	9.79	8.70	18.57	18.69	12.47	21.32	100.00
			Rwd**	34.42	34.73	27.02	1.55	0.95	1.32	-	99.99
S6880-1	1500	20	L	7.26	10.63	11.64	11.97	6.16	8.80	43.54	100.00
			Rwd	33.86	35.02	25.87	1.90	1.50	1.82	-	99.98
			MWus	0.49	87.47	5.50	2.25	2.55	1.73	-	99.98
			Sti	98.15	1.27	н.о.	0.14	н.о.	н.о.	-	99.56
S6877-1	1200	40	L	12.64	5.40	7.79	18.33	9.32	12.72	33.52	100.00
			Rwd	33.78	30.02	32.40	1.63	1.11	1.06	-	99.99
			MWus	0.55	92.68	5.33	0.49	0.23	0.32	-	99.84
			Sti	95.93	1.82	0.29	0.84	0.63	0.47	-	99.99
			CaPrv	48.57	1.64	0.55	46.32	0.92	1.79	-	99.97
			Mag	0.43	2.40	40.27	0.35	0.16	0.22	56.00	100.00
			Ca, K-Carb	0.73	1.43	6.72	12.27	5.31	17.82	55.69	100.00
S6886-1	1000	60	MWus	2.93	87.49	2.79	1.36	2.08	3.35	-	99.99
			Sti	97.12	1.20	0.16	0.14	0.61	0.77	-	99.98
			CaPrv	48.70	1.27	0.24	46.26	0.99	2.13	-	99.59
			Mag	1.81	3.27	42.25	0.90	1.18	1.69	48.91	100.00
			Ca, K, Na-Carb	1.44	1.68	1.03	20.21	9.59	8.57	57.48	100.00
Состав II — (Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>66.5</sub> (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>3.5</sub> (Carb*) <sub>30</sub>											
S6873-2	1700	30	L	11.66	18.62	1.94	10.26	6.66	8.89	41.85	100.00
			MWus	0.82	97.43	1.13	0.22	0.34	н.о.	-	99.95
			Sti	98.43	1.39	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	-	99.82
S6875-2	1400	10	L	3.19	5.74	2.89	19.62	9.58	11.72	47.26	100.00
			MWus	0.44	98.15	0.98	0.15	0.26	н.о.	-	99.98
			Sti	96.92	2.28	н.о.	0.36	0.15	0.21	-	99.92
S6877-2	1200	40	L	11.28	4.39	3.44	17.12	6.00	10.69	47.08	100.00
			MWus	0.50	97.26	1.46	0.39	0.16	0.17	-	99.98
			Sti	95.27	1.29	0.32	1.39	0.85	0.87	-	99.99
			Ca, K-Carb	0.74	3.45	3.01	21.20	9.49	13.53	48.59	100.00
S6886-2	1000	60	MWus	0.62	92.06	0.79	0.20	1.05	0.41	-	99.99
			Sti	97.88	1.06	0.33	0.18	н.о.	0.53	-	99.99
			Mag	н.о.	4.83	39.94	1.33	1.10	3.60	49.21	100.00
			Ca, K-Carb	0.58	0.89	0.20	38.67	3.04	14.62	42.01	100.00
			Ca, K, Na-Carb	0.95	1.13	0.64	19.51	15.72	12.18	49.87	100.00

Примечания. Приведены усредненные значения составов по отдельным фазам. \* — расчетные данные, \*\* — закалочная фаза.

онная часть оксид-силикатных компонентов. Однородные гелевые смеси Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 2FeO·SiO<sub>2</sub> (для состава Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) и карбонатов CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> использованы в граничных составах бинарного политермического сечения (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>70</sub>(Carb\*)<sub>30</sub> — (2FeO·SiO<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(Carb\*)<sub>30</sub>, где Carb\* отвечает составу CaCO<sub>3</sub> — 34, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 33, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 33 (мас.%). В опытах при изучении фазовых отношений при плавлении исследованы

два состава: I — Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — 17.5; (2FeO·SiO<sub>2</sub>) — 52.5; CaCO<sub>3</sub> — 10.2; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 9.9; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 9.9 (мас.%) ; II — Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — 3.5; (2FeO·SiO<sub>2</sub>) — 66.5; CaCO<sub>3</sub> — 10.2; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 9.9; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 9.9 (мас.%) .

Исследование мантийных систем со сложными составами в физико-химическом эксперименте может быть продуктивным только с использованием теоретических методов фи-

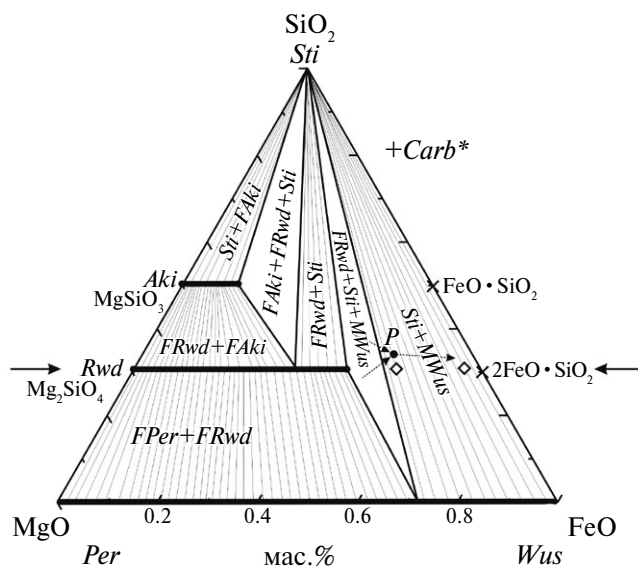
зической химии многокомпонентных многофазовых систем (Райнз, 1960; Палатник, Ландау, 1961).

Экспериментальные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе CamScan M2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в Институте экспериментальной минералогии РАН (операторы — Д.А. Варламов, А.А. Вирюс). Полированные образцы изучались под углеродным напылением толщиной ~15 мкм. Растровые электронные изображения получены в отраженных электронах с ускоряющим напряжением 20 кВ с увеличениями от 8.5 до 2500 раз. Количественный микроанализ выполнен при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда ~15 нА со средней погрешностью  $\pm 0.2$  мас%. Размер электронного зонда 115–140 нм при сканировании до 60 нм, диаметр области возбуждения до 5 мкм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Решение проблемы физико-химических механизмов ультрабазит-базитовой эволюции мантийных и алмазообразующих расплавов переходной зоны мантии становится возможным при экспериментальном исследовании фазовых отношений при плавлении многокомпонентных систем, граничные составы которых представительны для соответствующего глубинного вещества. Единственным источником информации в данном случае являются первичные включения в алмазах переходной зоны (Kaminsky, 2017). Прежде в физико-химическом эксперименте установлено (Литвин и др., 2017; Spivak, Litvin, 2019), что в случае нижней мантии ультрабазит-базитовая эволюция мантийных и алмазообразующих систем контролируется перитектической реакцией главного минерала бриджменита  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  и расплава с образованием магнезиовюститита  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  и стишовита  $\text{SiO}_2$ .

Главное значение для настоящего исследования имеет граничная система  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Carb}^*$  с триангуляционным разбиением (рис. 1). Диаграмма субсолидуса данной системы при 20 ГПа основана на имеющихся экспериментальных данных и результатах настоящей работы и включает фазовые ассоциации, стабильные в условиях  $P$ - $T$ -параметров опытов при 1000–1700°C. По экспериментальным оценкам (Ishii et al., 2011), фазовая граница при 20 ГПа между полями стабильности акимотоита  $\text{MgSiO}_3$  со структурой ильменита и изохимического мэйджори-



**Рис. 1.** Субсолидусные ассоциации системы  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Carb}^*$  при 20 ГПа и 1100°C (на основе имеющихся экспериментальных данных и результатов настоящей работы). Символы: *Per* — периклаз, *Sti* — стишовит, *Wus* — вюстит, *Rwd* — рингвудит, *Aki* — акимотоит, *FPer* — ферропериклаз, *MWus* — магнезиовюстит, *FRwd* — твердые растворы  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , *FAki* — твердые растворы акимотоита  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , *Carb*<sup>\*</sup> — упрощенное обозначение для карбонатной системы  $\text{CaCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ , которое вынесено за пределы диаграммы как общее для всех фазовых ассоциаций системы; ромбы — стартующие составы экспериментальных серий при 20 ГПа и 1000–1700°C; *P* — перитектическая точка; стрелки с пунктиром — направление понижения температуры котектических кривых; крестики — составы в оксидах для нестабильных соединений:  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  для  $\text{FeSiO}_3$  и  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  для  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Стрелками показано положение политермического сечения  $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}\text{Carb}^*_{30} - (2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2)_{70}\text{Carb}^*_{30}$ .

тового граната  $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$  находится в интервале 1500–1600°C, поэтому на рис. 1 указан акимотоит как возможное стабильное соединения в интервале температур 1000–1700°C. Твердые растворы системы  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Carb}^*$  представлены неограниченным твердым раствором периклаза и вюститита  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  *FPer*/*MWus*, ограниченными твердыми растворами железосодержащего рингвудита  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  *FRwd* и железистого акимотоита  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  *FAki*. В системе устойчиво соединение  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и неустойчиво  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , распадаясь на  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  при 20 ГПа (Ohtani et al., 1982; Ito, Takahashi, 1989). Вместе с тем при образовании ограниченных твердых растворов рингвудита стехиометрия  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  сохраняется в твердых растворах  $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{ss}$ . Предел растворимости железистого компонента в рингвудите по экспериментальным данным достигает

~55–65 мол.% (Ito, Takahashi, 1989; Matsuzaka et al., 2000), расчетные данные показывают более низкое значение – ~30–45 мол.% (Fei et al., 1991; Fabrichnaya et al., 2004). Железосодержащий компонент  $FeSiO_3$  вовлечен как стабильный в твердый раствор  $(Mg,Fe)SiO_3$ . При этом соединение  $FeSiO_3$  является нестабильным в качестве промежуточной фазы двойной системы  $FeO-SiO_2$  при 20 ГПа (обзор в Jacobs et al., 2019). Экспериментально определено, что железосодержащий компонент может входить в состав  $(Mg,Fe)SiO_3$  до 20–40 мол%, тем самым определяя предел растворимости данного компонента (Tomioka et al., 2002).

Симптоматично, что при 20 ГПа экспериментальные и расчетные данные обнаруживают последовательность субсолидных полей  $FRwd + FPer + Carb$ ,  $FRwd + Faki + Carb^*$ ,  $Faki + Sti + Carb^*$ ,  $FRwd + Faki + Sti + Carb^*$ ,  $FRwd + Sti + Carb$ ,  $FRwd + Sti + MWus + Carb^*$ ,  $Sti + MWus + Carb^*$  при возрастании  $FeO$  компонента в составе системы  $MgO-SiO_2-FeO-Carb^*$  (рис. 1).

В эксперименте при 20 ГПа изучены ликвидусные фазовые отношения системы рингвудит  $Rwd$   $Mg_2SiO_4$  – железистый компонент  $(2FeO \cdot SiO_2)$  – карбонат  $Carb^*$   $(Na, Ca, K)CO_3$ , в особенности физико-химическое поведение силикатных компонентов при повышенных содержаниях железистых компонентов.

Экспериментальные исследования раскрывают фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении  $((Mg,Fe)_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30} - (2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}$  алмазообразующей системы при 20 ГПа. Что особенно важно, установлено перитектическое взаимодействие рингвудита с карбонатсодержащим расплавом, в результате которого в субсолидусе данной системы образуется базитовая ассоциация стишовита, магнезиовюстита, Са-перовскита и карбонатов. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице и на рис. 2 и 3.

При температуре 1700°C происходит плавление стартового состава  $(2FeO \cdot SiO_2)_{52.5}(Mg_2SiO_4)_{17.5}(Carb^*)_{30}$ . Образец представлен силикатно-карбонатным агрегатом с отчетливо выраженными зачаточными кристаллами рингвудита  $FRwd^*$  (рис. 2а). Рингвудит  $FRwd$  является ликвидусной фазой. Со стороны высокожелезистого стартового состава  $(2FeO \cdot SiO_2)_{66.5}(Mg_2SiO_4)_{3.5}(Carb^*)_{30}$  при 1700°C имеет место совместная кристаллизация стишовита  $Sti$  и магнезиовюстита  $MWus$  из карбонат-силикатного расплава (рис. 2б). Для вы-

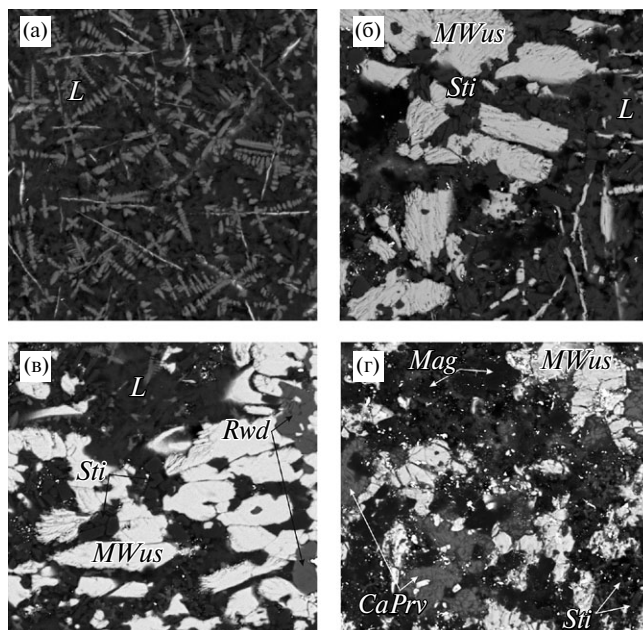


Рис. 2. СЭМ-снимки экспериментальных образцов в политермическом сечении  $(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30} - (2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}$  при 20 ГПа после закалки: (а) — обр. S6873-1 при 1700°C; (б) — обр. S6875-2 при 1400°C; (в) — обр. S6880-1 при 1500°C; (г) — обр. S6886-1 при 1000°C. Символы: *L* — расплав, *CaPrv* — Са-перовскит, *Mag* — магнезит.

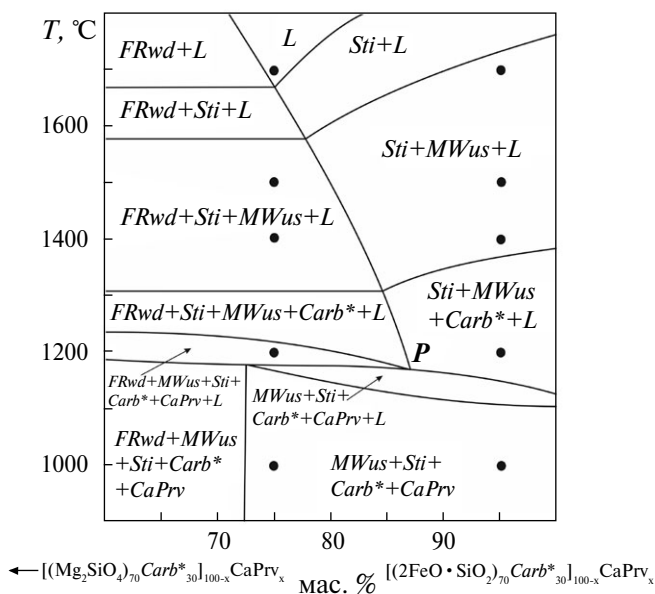


Рис. 3. Предварительная диаграмма фазовых отношений при плавлении в политермическом сечении  $[(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x - [(2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x$  при 20 ГПа. Условия экспериментов отмечены черными точками. *P* — перитектическая точка  $L + Rwd + MWus + Sti + CaPrv + Carb^*$  с ключевой реакцией  $L + Rwd = Sti + MWus$ .

сокожелезистого состава ликвидусной фазой является стишовит. С понижением температуры до 1400°C происходит формирование ассоциаций  $Rwd + MWus + Sti + L$  (рис. 2в) и  $MWus + Sti + L$ . Присутствие легкоплавких карбонатов  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  в системе снижает температуру плавления: например, при 1200°C наблюдается частичное плавление обоих стартовых составов. Необходимо обратить внимание на то, что обнаружена также сопряженная реакция  $CaCO_3$  и  $Mg_2SiO_4$  с образованием Са-перовскита  $CaSiO_3$  и магнезита  $MgCO_3$  (рис. 2г). Ранее сообщалось о подобной реакции карбоната кальция с кремнеземом (Литасов, 2011). Из карбонатных фаз при данных параметрах обнаружен также К,Са-карбонат. При температуре 1000°C система не плавится, формируется субсолидусная ассоциация магнезиовюстит  $MWus$ , стишовит  $Sti$ , Са-перовскит  $CaPrv$  и набор карбонатных фаз — магнезит  $Mag$ , Са,К- и Са,К,Na-карбонаты. Рингвудит  $Rwd$  в условиях высокожелезистых субсолидусных составов не идентифицирован.

Кристаллы рингвудита  $FRwd$  обнаруживаются среди продуктов частичного плавления в экспериментах со стартовым составом (I). Кристаллы рингвудита представляют собой твердый раствор компонентов  $Mg_2SiO_4$  и  $2FeO \cdot SiO_2$ , стехиометрия которых кристаллохимически стабилизирована как  $Fe_2SiO_4$ . Обогащенные железистым компонентом стартовые составы влияют на магнезиальность рингвудита, которая колеблется в пределах 0,39–0,66. Компоненты Са, Na и К являются примесными. Средние их содержания определяются для СаО — 1,90,  $Na_2O$  — 1,50,  $K_2O$  — 1,82 мас.% при 1500°C.

Магнезиовюстит  $MWus$  присутствует в экспериментальных образцах двух стартовых составов и представляет собой твердые растворы периклаза и вюстита. Магнезиовюститы серии (I) содержат MgO до 6,51 мас.% (в среднем 4,10 мас.%), серии (II) — до 2,11 мас.% (в среднем 0,99 мас.%). Содержание примесных компонентов не превышает первых процентов для высокожелезистых магнезиовюститов, в то время как для вюститов серии (I) средние значения СаО определены как 2,25,  $Na_2O$  — 2,55,  $K_2O$  — 1,73 (мас.%) при 1500°C.

Стишовит  $Sti$  обнаружен в экспериментальных образцах в ассоциации с магнезиовюститом и может содержать до 2,28 мас.% FeO. Остальные компоненты системы или не обнаружены, или определяются на пределе обнаружения.

Са-перовскит  $CaPrv$ , который формируется в результате взаимодействия Са-карбоната с силикатными компонентами исследуемой системы, содержит примеси FeO до 1,64 мас.% и  $K_2O$  — 1,79 мас.%, а также незначительное количество примесей оксидов Са и Na.

Среди карбонатных фаз  $Carb^*$  первой образуется магнезит  $Mag$ , затем Са,К-карбонат  $Ca,K-Carb$ , а в условиях субсолидуса к ним присоединяется Са,К,Na-карбонат  $Ca,K,Na-Carb$ . В магнезите  $Mag$  установлены примеси карбонатных компонентов железа, кальция, натрия и калия. При этом среднее содержание FeO составляет 4,83 мас.%, для оксидов Са, Na и К — в пределах первых процентов. Са,К- и Са,К,Na-карбонаты отличаются по аналитическим соотношениям оксидов калия и натрия. Среднее содержание  $K_2O$  в калиевом арагоните достигает 17,82 при 5,31 мас.%  $Na_2O$ , в то время как в натриево-калиевом арагоните  $Na_2O$  — 15,72 и  $K_2O$  — 12,18 мас.%.

Экспериментальные исследования при 20 ГПа фазовых отношений при плавлении системы  $MgO-FeO-SiO_2-Carb^*$  планировались первоначально в политермическом сечении  $(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30} - (2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}$ , исходное положение которого показано стрелками на диаграмме ее субсолидуса (рис. 1). Однако реакционное появление Са-перовскита в продуктах эксперимента как дополнительной индивидуальной фазы ведет к изменению граничных составов исследуемой системы в виде  $MgO-FeO-SiO_2-Carb^*-CaSiO_3$ . Аналитические и экспериментальные данные, сочетаемые с методами физико-химического анализа, раскрывают закономерности кристаллизации расплавов исследуемой системы, определяемые в ее политермическом сечении  $[(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x - [(2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x$ . При этом индекс «х» относится к концентрации  $CaPrv$ , а «100-х» — суммарно к остальным компонентам сечения. Таким образом, Са-перовскит является новой дополнительной фазой исследуемой системы, что отражено в граничных составах экспериментальной фазовой диаграммы (рис. 3).

Диаграмма позволяет проследить следующие последовательности кристаллизации изучаемых карбонат-силикатных систем: для состава I —  $(2FeO \cdot SiO_2)_{52,5}(Mg_2SiO_4)_{17,5}(Carb^*)_{30}; L \rightarrow L + FRwd \rightarrow L + FRwd + Sti \rightarrow L + FRwd + Sti + MWus \rightarrow L + FRwd + Sti + MWus + Carb^* \rightarrow L + FRwd + Sti + MWus + Carb^* + CaPrv$ ; для состава II —  $(Fe_2SiO_4)_{66,5}(Mg_2SiO_4)_{3,5}(Carb^*)_{30}; L + Sti \rightarrow$



$L + MWus + Sti \rightarrow L + Sti + MWus + Carb^* \rightarrow L + Sti + MWus + Carb^* + CaPrv$ . Данные последовательности свидетельствуют о начале кристаллизации карбонатных фаз в близсолидусных условиях, а Са-перовскит впервые появляется в солидусных ассоциациях.

Главная особенность фазовых отношений при плавлении исследуемой системы при давлении 20 ГПа заключается в перитектической реакции рингвудита и расплава с образованием магнезиовюстита и стишовита  $FRwd + L = MWus + Sti$ . В исследуемой многокомпонентной системе формируется многофазовая квазинон-вариантная перитектическая ассоциация «расплав  $L$  + рингвудит  $FRwd$  + магнезиовюстит  $MWus$  + стишовит  $Sti$  + карбонатные минералы  $Carb^* + Ca$ -перовскит  $CaPrv$ ». В перитектической реакции рингвудит полностью исчезает, и устойчивой при дальнейшем понижении температуры становится моновариантная ассоциация  $L + MWus + Sti + Carb^* + CaPrv$ . Перитектическая реакция рингвудита происходит в присутствии карбонатных минералов и Са-перовскита  $CaPrv$ , которые можно рассматривать как сопутствующие фазы. В итоге в условиях субсолидуса образуются две парагенные ассоциации –  $FRwd + MWus + Sti + Carb^* + CaPrv$  и  $MWus + Sti + Carb^* + CaPrv$ .

Таким образом, для вещества глубинных горизонтов переходной зоны определяющее значение в процессах плавления–кристаллизации имеет перитектическая реакция рингвудита. Данным реакционным физико-химическим механизмом обеспечивается при понижении температуры непрерывная ультрабазит-базитовая эволюция не только алмазообразующих силикат-карбонатных расплавов, но и коренных магм глубинных горизонтов переходной зоны мантии. Однако в равновесных условиях ультрабазит-базитовое изменение составов кристаллизующихся расплавов не может быть реализовано, так как исходный общий состав системы должен сохраняться постоянным во всех эпизодах плавления – кристаллизации от начала до конца. В реальных мантийных условиях это затруднение может быть преодолено в режиме фракционной кристаллизации, когда удаление из расплава кристаллизующихся фаз непрерывно изменяет общий состав системы, который сравнивается с составами остаточных расплавов. Таким образом, при совместном действии перитектической реакции рингвудита и условий фракционной кристаллизации становится возможной ультрабазит-базитовая

эволюция коренных магматических и алмазообразующих систем переходной зоны и, соответственно, формирование непрерывных серий рингвудитсодержащих и стишовитсодержащих пород и минеральных ассоциаций первичных включений в алмазах переходной зоны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально при 20 ГПа и 1100–1700°C изучены фазовые отношения при плавлении многокомпонентной силикат-оксид-карбонатной системы  $MgO-FeO-CaO-SiO_2-Carb^*$  переходной зоны мантии Земли в ее двухмерном политермическом сечении  $[(Mg,Fe)_2SiO_4 + Carb^* + CaSiO_3] - [(2FeO \cdot SiO_2) + Carb^* + CaSiO_3]$  (где символ  $Carb^*$  отвечает карбонатной составляющей  $Na_2CO_3-CaCO_3-K_2CO_3$ ). Впервые установлена перитектическая реакция рингвудита  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  и расплава с образованием ассоциации магнезиовюстита  $(Mg,Fe)O$  и стишовита  $SiO_2$ . Этим раскрывается физико-химический механизм, который в сочетании с режимом фракционной кристаллизации контролирует ультрабазит-базитовую эволюцию как коренных магматических, так и алмазообразующих систем переходной зоны. Появление в системе Са-перовскита  $CaSiO_3$  как самостоятельной граничной фазы связано с сопутствующим метасоматическим взаимодействием Са-карбонатного компонента исследуемой системы с рингвудитом.

Перитектическая реакция рингвудита и расплава с образованием магнезиовюстита и стишовита, раскрытая в алмазообразующей силикат-оксид-карбонатной системе, характерна и для ее граничной системы  $MgO-FeO-SiO_2$ . Данная система относится к коренному силикат-оксидному веществу переходной зоны, и определяющее значение в процессах его магматизма принадлежит перитектической реакции рингвудита. Экспериментальные исследования и интерпретация их результатов выполнены в равновесном приближении состояния исследуемой системы, когда стартовый состав системы должен сохраняться постоянным во всех процессах плавления-кристаллизации от их начала до конца. Поэтому в условиях равновесной кристаллизации исходный фиксированный ультрабазитовый состав системы не может становиться базитовым, несмотря на то, что кристаллизующая система является перитектической. В режиме фракционной кристаллизации исходный состав системы становится изменчивым, так как кристаллизую-

щиеся фазы выводятся из системы, изменяя ее общий состав (который совпадает с составом остаточных расплавов). О реалистичности режима фракционной кристаллизации и, соответственно, ультрабазит-базитовой эволюции алмазобразующих расплавов переходной зоны свидетельствуют первичные включения рингвудита (ультрабазитового минерала) и стишовита (базитового минерала) в алмазах с соответствующих глубин мантии Земли. Однако установленная в настоящей работе перитектическая реакция рингвудита не может быть распространена без специальных физико-химических экспериментальных исследований на сравнительно меньшие глубины переходной зоны, на которых устойчив вадслеит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  – полиморфная модификация рингвудита.

### Благодарности

Авторы признательны В.Е. Антонову (Институт физики твердого тела РАН), А.В. Боброву (Геологический факультет МГУ) и Ф.В. Каминскому (Институт геохимии и аналитической химии РАН) за полезные замечания при рецензировании рукописи статьи.

### Источник финансирования

Данное исследование получило финансовую поддержку Программы Президиума РАН I.08.П. Содержание статьи соответствует теме исследований АААА-А18-118020590140-7 НИР ИЭМ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бобров А.В., Дымшиц А.М., Литвин Ю.А. (2009) Условия магматической кристаллизации Na-содержащих мейджоритовых гранатов в мантии Земли по экспериментальным и природным данным. *Геохимия* (10), 1011–1026.
- Bobrov A.V., Dymshits A.M., Litvin Yu.A. (2009) Condition of magmatic crystallization of Na-bearing majoritic garnets in the Earth mantle evidence from experimental and natural data. *Geochem. Int.* **47** (10), 951–965.
- Дымшиц А.М., Бобров А.В., Литвин Ю.А. (2015) Фазовые отношения в системе  $(\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  –  $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$  при 7.0 и 8.5 ГПа и 1400–1900°C. *Геохимия* (1), 12–21.
- Dymshits A.M., Bobrov A.V., Litvin Yu.A. (2015) Phase relations in the system  $(\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  –  $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$  at 7.0 and 8.5 ГПа and 1400–1900°C. *Geochem. Int.* **53** (1), 9–18.
- Литасов К.Д. (2011) Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н–флюида по экспериментальным данным. *Геология и геофизика* **52** (5), 613–635.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия* (10), 873–892.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016) Fundamentals of the mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **54** (10), 839–857.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. (2017) Стишовитовый парадокс в эволюции нижнемантийных магм и алмазобразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). *ДАН* **473** (5), 596–599.
- Палатник Л.С., Ландау А.И. (1961) Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Издательство Харьков. гос. ун-та, 405 с.
- Райнз Ф. (1960) Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургиздат, 376 с.
- Akaogi M. (2007) Phase transformations of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. *Advances in High-Pressure Mineralogy* (Ohtani E., ed.): *Geological Society of America Special Paper* **421**, 1–13.
- Fabrichnaya O., Saxena S.K., Richet P., Westrum E.F. Jr (2004) Thermodynamic data, models, and phase diagrams in multicomponent oxide systems. New York: Springer, 198 p.
- Fei Y., Mao H.-K., Mysen B.O. (1991) Experimental determination of element partitioning and calculation of phase relations in the  $\text{MgO}$ – $\text{FeO}$ – $\text{SiO}_2$  system at high pressure and high temperature. *J. Geophys. Res.* **B2**, 2157–2169.
- Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libsck C., Duba F., Rubie D.C. (2004) A new large-volume multianvil system. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143**, 507–514.
- Harte B. (2010) Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones. *Mineral. Mag.* **74** (2), 189–215.
- Ishii T., Kojitani H., Akaogi, M. (2011) Post-spinel transitions in pyrolite and  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  and akimotoite-perovskite transition in  $\text{MgSiO}_3$ ; Precise comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique. *Earth Planet. Sci. Lett.* **309**, 185–197.
- Ito E., Takahashi E. (1989) Postspinel transformation in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ – $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.* **94**, 10637–10646.
- Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P. (2019) Thermophysical properties and phase diagrams in the system  $\text{MgO}$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{FeO}$  at upper mantle and transition zone conditions derived from a multiple-Einstein method. *Phys. Chem. Miner.* **46** (5), 513–534; doi.org/10.1007/s00269-018-01020-y.
- Kaminsky F.V. (2012) Mineralogy of the lower mantle: a review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. *Earth Sci. Rev.* **110**, 127–147.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth’s lower mantle. Composition and structure. Cham, Switzerland: Springer Nature, 331 p.
- Matsuzaka K., Akaogi M., Suzuki T., Suda T. (2000) Mg–Fe partitioning between silicate spinel and magnesio-wüstite at



high pressure: experimental determination and calculation of phase relations in the system  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ . *Phys. Chem. Miner.* **27**, 310–319.

Ohtani E., Kumazawa M., Kato T., Irifune T. (1982) Melting of various silicates at elevated pressures. In *High Pressure Research in Geophysics* (Eds. Akimoto S., Manghnani M.H). Tokyo: Center of Academic Publication, 259–270.

Ringwood A.E. (1975) Composition and petrology of the Earth's mantle. New York: McGraw-Hill, 618 p.

Ringwood A.E., Major A. (1970) The system  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$  at high pressure and temperature. *Phys. Earth Planet. Sci. Lett.* (5), 89–108.

Spivak A.V., Litvin Yu. A. (2019) Evolution of magmatic and diamond-forming systems of the earth's lower mantle. Cham, Switherland: Springer Nature, 95 p.

Tomioka N., Fujino K., Ito E., Katsura T., Sharp T., Kato T. (2002) Microstructures and structural phase transition in  $(Mg,Fe)SiO_3$  majorite. *Eur. J. Mineral.* **14**, 7–14.

## EVOLUTION OF DIAMOND-FORMING SYSTEMS OF THE MANTLE TRANSITION ZONE: RINGWOODITE PERITECTIC REACTION $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (EXPERIMENT AT 20 GPa)

© 2019 A. V. Spivak<sup>a,\*</sup>, Yu. A. Litvin<sup>a</sup>, E. S. Zakharchenko<sup>a</sup>,  
D. A. Simonova<sup>b</sup>, L. S. Dubrovinsky<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences  
Russia, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Acad. Osip'yan str., 4*

<sup>b</sup>*Bavarian Research Institute of Experimental Geochemistry and Geophysics,  
University of Bayreuth, Germany, D-95440 Bayreuth*

\*e-mail: spivak@iem.ac.ru

Received: 12.02.2019

Received version received: 21.03.2019

Accepted: 24.03.2019

The peritectic reaction of ringwoodite  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  and silicate-carbonate melt with formation of magnesiowustite  $(Fe,Mg)O$ , stishovite  $SiO_2$  and Mg, Na, Ca, K-carbonates is revealed by experimental study at 20 GPa of melting relations of the multicomponent  $MgO-FeO-SiO_2-Na_2CO_3-CaCO_3-K_2CO_3$  system of the Earth's mantle transition zone. A reaction of  $CaCO_3$  and  $SiO_2$  with the formation of Ca-perovskite  $CaSiO_3$  is also detected. It is shown that the peritectic reaction of ringwoodite and melt with the formation of stishovite physico-chemically controls the fractional ultrabasic-basic evolution of both magmatic and diamond-forming systems of the deep horizons of the transition zone up to its boundary with the Earth's lower mantle.

**Keywords:** transitional zone of the Earth's mantle, magmatic and diamond-forming systems, melting phase relations, ringwoodite peritectic reaction, fractional ultrabasic-basic evolution of melts, physico-chemical experiment, high pressures

**(For citation):** Spivak A.V., Litvin Yu.A., Zakharchenko E.S., Simonova D.A., Dubrovinsky L.S. Evolution of Diamond-Forming Systems of the Mantle Transition Zone: Ringwoodite Peritectic Reaction  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  (Experiment at 20 GPa). *Geokhimiya*. 2019;64(9):986–994. DOI: 10.31857/S0016-7525649986-994