

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^{а,*}, Ю. А. Литвин^а, Е. С. Захарченко^а,
Д. А. Симонова^б, Л. С. Дубровинский^{б,**}

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

^б 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 SiO_2 и карбонатов Mg , Na , Ca и 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 CaCO_3 и кремнеземистого компонента с образованием Са-перовскита 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 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 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 Fe_2SiO_4 неустойчив и диспропорционирует с образованием вюстита FeO и стишовита 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 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 SiO_2 .

Между тем физико-химические механизмы, контролирующие процессы ультрабазит-базитовой эволюции составов коренных магм и алмазообразующих 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 алмазообразующей 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

Fe_2SiO_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 алмазообразующих 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 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 ± 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 алмазообразующей 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–SiO₂–(Na, Ca, K)CO₃ при 20 ГПа

№ обр.	T, °C	t, мин	Экспериментальные результаты								
			Фаза	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ *	Сумма
				мас. %							
Состав I — (Fe ₂ SiO ₄) _{4/52.5} (Mg ₂ SiO ₄) _{17.5} (Carb*) ₃₀											
S6873-1	1700	30	<i>L</i>	10.47	9.79	8.70	18.57	18.69	12.47	21.32	100.00
			<i>Rwd</i> **	34.42	34.73	27.02	1.55	0.95	1.32	-	99.99
S6880-1	1500	20	<i>L</i>	7.26	10.63	11.64	11.97	6.16	8.80	43.54	100.00
			<i>Rwd</i>	33.86	35.02	25.87	1.90	1.50	1.82	-	99.98
			<i>MWus</i>	0.49	87.47	5.50	2.25	2.55	1.73	-	99.98
			<i>Sti</i>	98.15	1.27	н.о.	0.14	н.о.	н.о.	-	99.56
S6877-1	1200	40	<i>L</i>	12.64	5.40	7.79	18.33	9.32	12.72	33.52	100.00
			<i>Rwd</i>	33.78	30.02	32.40	1.63	1.11	1.06	-	99.99
			<i>MWus</i>	0.55	92.68	5.33	0.49	0.23	0.32	-	99.84
			<i>Sti</i>	95.93	1.82	0.29	0.84	0.63	0.47	-	99.99
			<i>CaPrv</i>	48.57	1.64	0.55	46.32	0.92	1.79	-	99.97
			<i>Mag</i>	0.43	2.40	40.27	0.35	0.16	0.22	56.00	100.00
			<i>Ca, K-Carb</i>	0.73	1.43	6.72	12.27	5.31	17.82	55.69	100.00
S6886-1	1000	60	<i>MWus</i>	2.93	87.49	2.79	1.36	2.08	3.35	-	99.99
			<i>Sti</i>	97.12	1.20	0.16	0.14	0.61	0.77	-	99.98
			<i>CaPrv</i>	48.70	1.27	0.24	46.26	0.99	2.13	-	99.59
			<i>Mag</i>	1.81	3.27	42.25	0.90	1.18	1.69	48.91	100.00
			<i>Ca, K, Na-Carb</i>	1.44	1.68	1.03	20.21	9.59	8.57	57.48	100.00
Состав II — (Fe ₂ SiO ₄) _{66.5} (Mg ₂ SiO ₄) _{3.5} (Carb*) ₃₀											
S6873-2	1700	30	<i>L</i>	11.66	18.62	1.94	10.26	6.66	8.89	41.85	100.00
			<i>MWus</i>	0.82	97.43	1.13	0.22	0.34	н.о.	-	99.95
			<i>Sti</i>	98.43	1.39	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	-	99.82
S6875-2	1400	10	<i>L</i>	3.19	5.74	2.89	19.62	9.58	11.72	47.26	100.00
			<i>MWus</i>	0.44	98.15	0.98	0.15	0.26	н.о.	-	99.98
			<i>Sti</i>	96.92	2.28	н.о.	0.36	0.15	0.21	-	99.92
S6877-2	1200	40	<i>L</i>	11.28	4.39	3.44	17.12	6.00	10.69	47.08	100.00
			<i>MWus</i>	0.50	97.26	1.46	0.39	0.16	0.17	-	99.98
			<i>Sti</i>	95.27	1.29	0.32	1.39	0.85	0.87	-	99.99
			<i>Ca, K-Carb</i>	0.74	3.45	3.01	21.20	9.49	13.53	48.59	100.00
S6886-2	1000	60	<i>MWus</i>	0.62	92.06	0.79	0.20	1.05	0.41	-	99.99
			<i>Sti</i>	97.88	1.06	0.33	0.18	н.о.	0.53	-	99.99
			<i>Mag</i>	н.о.	4.83	39.94	1.33	1.10	3.60	49.21	100.00
			<i>Ca, K-Carb</i>	0.58	0.89	0.20	38.67	3.04	14.62	42.01	100.00
			<i>Ca, K, Na-Carb</i>	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 Mg₂SiO₄, 2FeO·SiO₂ (для состава Fe₂SiO₄) и карбонатов CaCO₃, Na₂CO₃ и K₂CO₃ использованы в граничных составах бинарного политермического сечения (Mg₂SiO₄)₇₀(Carb*)₃₀ — (2FeO·SiO₂)₇₀(Carb*)₃₀, где Carb* отвечает составу CaCO₃ — 34, Na₂CO₃ — 33, K₂CO₃ — 33 (мас.%). В опытах при изучении фазовых отношений при плавлении исследованы

два состава: I — Mg₂SiO₄ — 17.5; (2FeO·SiO₂) — 52.5; CaCO₃ — 10.2; Na₂CO₃ — 9.9; K₂CO₃ — 9.9 (мас.%); II — Mg₂SiO₄ — 3.5; (2FeO·SiO₂) — 66.5; CaCO₃ — 10.2; Na₂CO₃ — 9.9; K₂CO₃ — 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 ± 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 магнезиовюстита $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ и стишовита 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 MgSiO_3 со структурой ильменита и изохимического мэйджори-

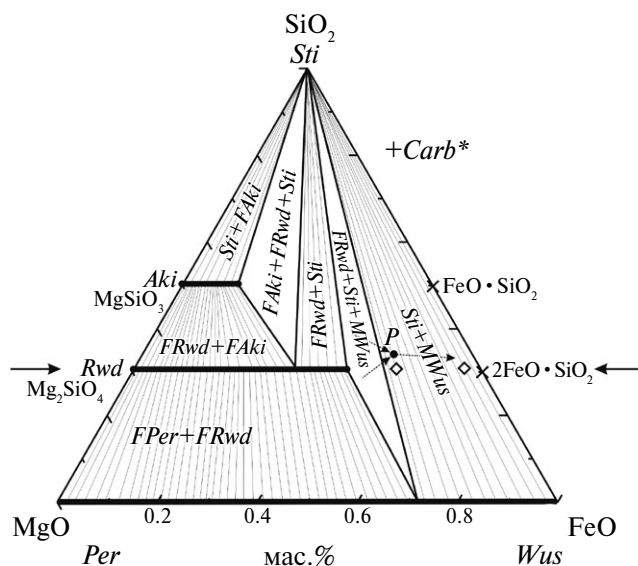


Рис. 1. Субсолидусные ассоциации системы $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Carb}^*$ при 20 ГПа и 1100°C (на основе имеющихся экспериментальных данных и результатов настоящей работы). Символы: *Per* — периклаз, *Sti* — стишовит, *Wus* — вюстит, *Rwd* — рингвудит, *Aki* — акимотоит, *FPer* — ферропериклаз, *MWus* — магнезиовюстит, *FRwd* — твердые растворы $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, *FAki* — твердые растворы акимотоита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, *Carb*^{*} — 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 FeSiO_3 и $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ для Fe_2SiO_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 вюстита $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ *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 Mg_2SiO_4 и неустойчиво Fe_2SiO_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 Fe_2SiO_4 сохраняется в твердых растворах $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{\text{ss}}$. 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, Ca-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-

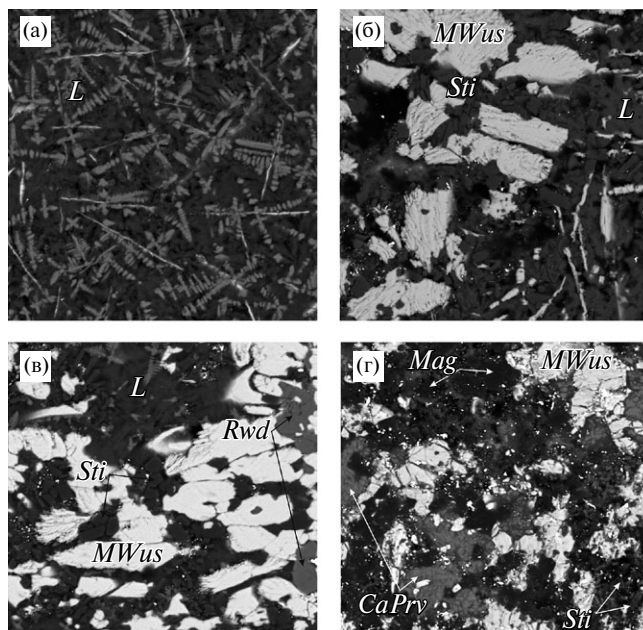


Рис. 2. СЭМ-снимки экспериментальных образцов в политермическом сечении $(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30} - (2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}$ при 20 ГПа после закалки: (а) — обр. S6873-1 при 1700°C; (б) — обр. S6875-2 при 1400°C; (в) — обр. S6880-1 при 1500°C; (г) — обр. S6886-1 при 1000°C. Символы: *L*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

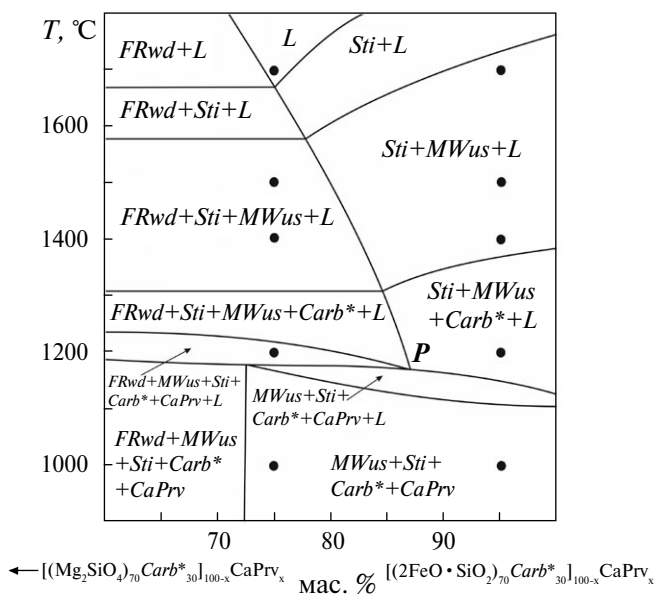


Рис. 3. Предварительная диаграмма фазовых отношений при плавлении в политермическом сечении $[(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x - [(2FeO \cdot SiO_2)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x$ при 20 ГПа. Условия экспериментов отмечены черными точками. *P* — перитектическая точка $L + Rwd + MWus + Sti + CaPrv + Carb^*$ 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 близосolidусных условиях, а Са-перовскит впервые появляется в solidусных 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 субsolidуса 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 Mg_2SiO_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 $(Mg,Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$ — $Na_2MgSi_5O_{12}$ 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 $(Mg,Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$ — $Na_2MgSi_5O_{12}$ 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 MgO – FeO – 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 pyrolyte and Mg_2SiO_4 and akimotoite-perovskite transition in $MgSiO_3$; 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 Mg_2SiO_4 – $FeSiO_4$ 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 MgO – SiO_2 – 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 inclusions in diamond. *Earth Sci. Rev.* **110**, 127–147.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth’s lower mantle. Composition and structure. Cham, Switherland: 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^{a,*}, Yu. A. Litvin^a, E. S. Zakharchenko^a,
D. A. Simonova^b, L. S. Dubrovinsky^b

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

^b*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