

УДК 550.4.02

СТИШОВИТ – РАЗНООБРАЗИЕ ГЕНЕЗИСА В ЗЕМНЫХ УСЛОВИЯХ: ФИЗИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

© 2024 г. Ю. А. Литвин†, А. В. Спивак*, А. В. Кузюра

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Разработана модель генезиса стишовита и других фаз SiO_2 в земном веществе, объединяющая физико-химические и геодинамические условия их образования. На основе экспериментальных данных построена *PT*-диаграмма полиморфных модификаций SiO_2 в сочетании с границами геосфер и геотермой. В период аккреции метеоритов (50 млн лет) стишовит и другие фазы SiO_2 космического импактного синтеза были захоронены в ранней Земле. Эти фазы SiO_2 полностью ассимилированы расплавами пиролитового глобального магматического океана, существовавшим 500 млн лет. К рубежу 2.0 млрд лет магматический океан раскристаллизовался, возникли земная кора, верхняя мантия, переходная зона, нижняя мантия со слоем *D''* (с сейсмическими границами между ними). В этот период происходило обособление основной массы ядра Земли, завершённое к 2.7 млрд лет. В результате усилилось гравитационное поле, что способствовало фракционной ультрабазит-базитовой эволюции мантийных магм с перитектическими реакциями рингвудита-акимотоита переходной зоны и бриджменита нижней мантии с расплавами и образованием стишовита (установлены экспериментально при 20 и 26 ГПа). В алмазообразующих карбонат-силикат-углеродных расплавах эти реакции обеспечили образование стишовита, который был захвачен как парагенное включение алмазами и перемещен на поверхность Земли восходящими магмами. Генезис стишовита в земных условиях обусловлен также глобальной мантийной конвекцией. Субдукционное погружение литосферных плит до слоя *D''* у жидкого ядра сопровождалось образованием стишовита, а затем его превращением в пост-стишовитовые фазы. При восхождении суперплюмов от слоя *D''* до земной коры вероятны перитектические реакции пост-перовскита и бриджменита, а затем рингвудита-акимотоита с расплавами с образованием стишовита и последующим его превращением в фазы SiO_2 низкого давления. С возникновением земной коры возобновляется импакт-метеоритный генезис стишовита. На поверхности Земли стишовит, образующийся в земных условиях, появляется как включение в сверхглубинных алмазах. Стишовит космического импактного синтеза сохраняется в метеоритных кратерах. В обоих случаях стишовит – метастабильная фаза.

Ключевые слова: генезис стишовита, минералы кремнезема, полиморфизм, фазовая *PT*-диаграмма, бриджменит, рингвудит-акимотоит, перитектические реакции, нижняя мантия, переходная зона, субдукционное погружение, восходящие суперплюмы, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752524020021, EDN: KREALH

ВВЕДЕНИЕ

Высокоплотная модификация кремнезема SiO_2 -*P4/mnm* с октаэдрической координацией кремния к кислороду впервые синтезирована в эксперименте при статических давлениях и температурах (Стишов, Попова, 1961; Стишов, Белов, 1962). Эта фаза обнаружена в песчанике Коконино в Метеоритном Кратере, штат Аризона, США как минерал импактного метаморфизма кремнезема, который назван стишовитом (Chao et al.,

1962). В ударно-волновых экспериментах (De Carli, Milton, 1965) стишовит синтезирован при давлении 15–28 ГПа и температурах 150–900 °C при продолжительности воздействия импактного импульса на песчаник Коконино в 10 мсек, затем давление снижалось до 1 атм за 0.1 сек. При этом стишовит сохранился в метастабильном состоянии. Сообщалось о последующих находках стишовита в породах метеоритных кратеров (Вишневецкий и др., 1975; Martini, 1978; Bohor et al., 1984; McNone et al., 1989; Tripathi et al., 2010).

В метеоритах Шерготти и Загами присутствуют пост-стишовитовые фазы кремнезема со структурой типа CaCl_2 и сейфертит – типа $\alpha\text{-PbO}_2$ (El Goresy et al., 2008; Sharp et al., 1999), которые идентифицированы при нормальном давлении. Стишовит и коэсит обнаружены в лунном грунте (Ohtani et al., 2011).

Во включении в сверхглубинном алмазе стишовит впервые идентифицирован *in situ* совместно с дейвмацитом CaSiO_3 , фазами ЭГГ AlSiO_3OH и $\delta\text{-AlOOH}$ в россыпи Сорисо, Бразилия методами Раман-спектроскопии и электронной дифракции (Wirth et al., 2007). Парагенные включения стишовита в сверхглубинных алмазах свидетельствуют об их совместном генезисе в расплавах-растворах силикат-карбонат-углеродных систем на глубинах 400–1800 км мантии. Тем не менее, прямая структурная идентификация SiO_2 в герметических многофазовых включениях в сверхглубинных алмазах часто затруднена, а после вскрытия включений обнаруживаются ретроградные фазы – коэсит Coe^1 или кварц Qz (Smith et al., 2022). Такие образцы встречаются в россыпях Бразилии (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001), Парагвая (Pressner et al., 2002), области Канкан в Западной Африке (Stachel et al., 2000), а также кимберлитах кратона Слэйв в Канаде (Davies et al., 2004; Tappert et al., 2005). С повышением объема ретроградных фаз стишовита во включениях возрастают пластические деформации алмаза и понижается общее давление (Зедгенизов и др., 2015). Включения SiO_2 в алмазах рассматриваются как измененный стишовит, если они ассоциированы с периклаз-вюститовыми твердыми растворами и дейвмацитом (CaSiO_3) *Dym* (Tschauer et al., 2021), устойчивыми выше 14–16 ГПа. При этом учитываются и экспериментальные данные о *PT*-условиях стабильности стишовита.

Открытие стишовита и доказательство изменения плотности SiO_2 на 64% для кварца с ростом давления коренным образом изменило мотивацию геофизических исследований вещественного состава и структурного состояния мантии (Ringwood, 1962). Оказалось, что октаэдрической координацией кремнезема к кислороду обладают и главные магнезиально-железистые силикатные фазы нижней мантии – орторомбический бриджменит (Vanpeteghem et al., 2006), ромбический пост-перовскит (Oganov, Ono, 2004), а также тригональный акимотоит переходной зоны (Horiuchi et al., 1982). Этим во многом определяется физическое состояние мантии от глубин 300 км и практически до границы с жидким железно-никелевым ядром.

Образование стишовита обнаружилось при выполнении экспериментальных исследований представительных многокомпонентных многофазовых систем нижней мантии и переходной зоны, включая алмазоносные (Литвин, Спивак, 2019). В результате установлена перитектическая реакция главного минерала нижней мантии бриджменита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ и расплава с образованием стишовита. Для *PT*-условий переходной зоны экспериментально исследованы сопряженные перитектические реакции рингвудита $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ и акимотоита $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с расплавами, в результате которых образовался стишовит (Litvin et al., 2020). Экспериментальными исследованиями алмазообразующих силикатно-карбонатных систем также установлены перитектические реакции бриджменита и рингвудита-акимотоита с образованием стишовита как фазы, парагенной с алмазом (Литвин и др., 2016).

Целью настоящей работы является исследование и систематизация условий генезиса стишовита и пост-стишовитовых фаз SiO_2 в мантии Земли.

ОБОБЩЕННАЯ *PT*-ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ КРЕМНЕЗЕМА

На рис. 1 представлена *PT*-диаграмма термодинамически стабильных полиморфных модификаций кремнезема до 350 ГПа и 3200 °С в полном разрезе Земли по экспериментальным данным с обозначением границ оболочек мантии и ядра, а также геотермы (рис. 1).

К модификациям кремнезема низких давлений относятся гексагональный α -кварц (2.52 г/см^3), моноклинный α - β - γ -тридимит *Trd* ($2.23\text{--}2.31 \text{ г/см}^3$), тетрагональный α - β -кristобалит *Crs* ($2.22\text{--}2.39 \text{ г/см}^3$), гексагональный β -кварц (2.65 г/см^3) и моноклинный коэсит *Coe* (2.92 г/см^3). Для них характерна четверная тетраэдрическая координация кремния к кислороду. Главное в их полиморфных превращениях выше 10 ГПа в стишовит со структурным типом рутила (Стишов, Белов, 1962) – это уникальный скачок плотности до 4.287 г/см^3 . Плотность стишовита выше, чем β -кварца (2.65 г/см^3) на 64%, а коэсита (2.92 г/см^3) на 47.3%.

С повышением давления и температуры экспериментально установлены превращения кремнезема в более плотные пост-стишовитовые фазы: орторомбическую со структурой типа CaCl_2 при 70 ГПа и 1600 °С (Tsuhida, Yagi, 1989; Kingma et al., 1995; Andrault et al., 1998), а затем – типа $\alpha\text{-PbO}_2$ (сейфертит *Sff*) при 121 ГПа и 2400 К (Dubrovinsky et al., 1997; Murakami et al., 2003). Эти фазы могут быть наиболее глубинными в мантии и литосферных плитах при их субдукции в нижнюю мантию и слой D” у границы с жидким железно-никелевым ядром.

¹Использованы символы минералов по рекомендации Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (Warr, 2021).

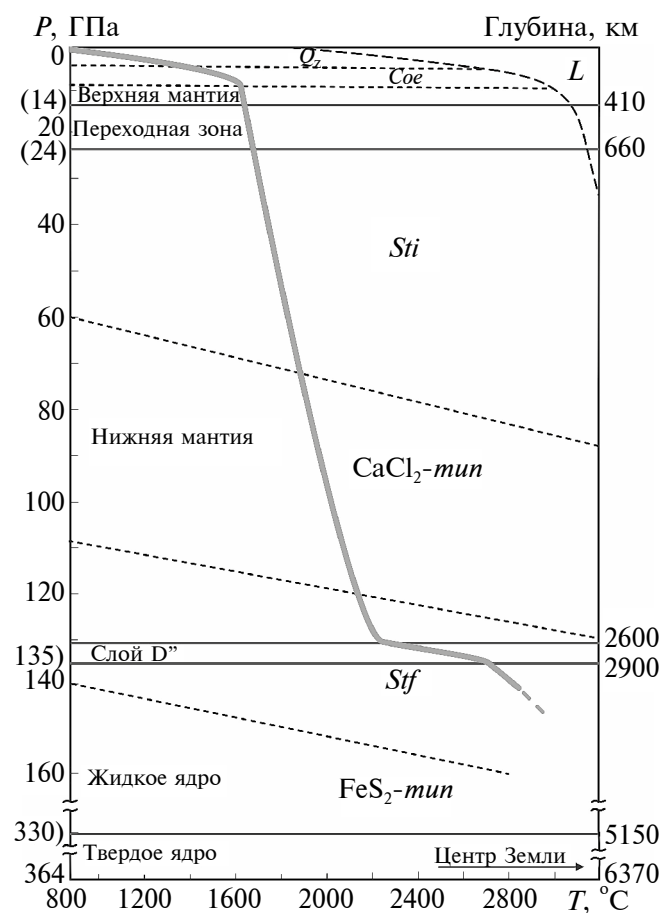


Рис. 1. *PT*-диаграмма состояния SiO_2 : соотношение границ полей полиморфных модификаций кремнезема (сплошные линии). Для *PT*-границ кварц/коэсит и коэсит/стишовит использованы данные (Akimoto, Syono, 1969; Akaogi, Navrotsky, 1981; Zhang et al., 1993). Границы стилишовит/ $(\text{SiO}_2$ со структурой $\text{CaCl}_2)$, $(\text{SiO}_2$ со структурой $\text{CaCl}_2)$ /сейфертит и сейфертит/ $(\text{SiO}_2$ со структурой пирита) по данным (Murakami et al., 2003; Kuwayama et al., 2005 и др.). Пунктирными линиями обозначены главные разделы мантии ядра Земли, а серой линией — геотермальный градиент по данным (Katsura et al., 2010).

Более плотная фаза кремнезема с кубической структурой типа пирита FeS_2 плотностью 6.576 г/см³ получена в аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом выше 268 ГПа и 1300–2000 К (Ono et al., 2001; Kuwayama et al., 2005). У нее по отношению к сейфертиту изменяется координационное число кремния к кислороду от 6 до 6+2 (длина шести связей 1.602 Å, еще двух 2.372 Å), а плотность возрастает на 5%. Но *PT*-условия генезиса SiO_2 со структурой пирита выходят за пределы мантии и слоя D'' на уровень жидкого железо-никелевого ядра. Ее генезис маловероятен в этих условиях, недоступных для субдукцион-

ного транспорта фаз кремнезема. Однако импактный генезис на поверхности Земли не исключен.

ГЕНЕЗИС СТИШОВИТА В ИЗМЕНЧИВЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Импактный генезис стилишовита в период аккреции метеоритов и его ассимиляция глобальным магматическим океаном

Формирование Земли начиналось твердофазовой аккрецией метеоритов всех типов — преимущественно каменных хондритов и ахондритов, а также каменно-железных и железных. В возрастающем объеме ранней планеты твердое метеоритное вещество накапливалось по мере поступления. При этом его оксид-силикатный и железо-никелевый металлический определяющий химический состав соответствовал многокомпонентной многофазовой системе $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{C} \pm (\text{C}-\text{O}-\text{H})$ с более 100 главных и примесных минеральных фаз преимущественно ультрабазитовой ассоциации. К главным минералам периода аккреции метеоритов принадлежат оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, энстатит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, гиперстен $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ с $\text{FeO} > 14\%$, клинопироксен $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, пизонит $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{SiO}_3)_2$, плагиоклаз $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_x(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_{1-x}$, юриит $\text{NaCr}(\text{SiO}_3)_4$, камасит Fe, тэ-нит (Fe, Ni) , графит C, а также вода H_2O и водосодержащие фазы — гипс $\text{CaSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и бледит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в углистых хондритах (Frye, 1981); аренсит $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (Ma et al., 2016), алмаз C, карбид углерода SiC и графит C в примитивном хондрите (Huss, Lewis, 1995). В начале аккреции метеоритов температура зародышевой Земли не превышала 100 °C (Сафронов, 1969; Сорохтин и др., 2010).

Минералы кремнезема SiO_2 низкого давления в метеоритах редки и в основном представлены кварцем, кристобалитом и тридимитом (Frye, 1981). По данным (Юдин, Коломенский, 1987) в энстатитовом хондрите Св. Марк до 1.4% зерен кварца, в том числе поликристаллических, имеются кварцевые хондры; в хондрите Крымка — зерна до 0.2×0.1 мм бесцветного или розоватого кварца; в хондрите Аби и в эвкритях Джонтаг, Перамихо и Стонаров — незначительные количества кварца. Уникальный примитивный углеродистый хондрит Ямато-793261 обнаружен на льдах ледника Ямато в горах Королевы Фабиолы (Антарктида) японской экспедицией в 1979 г. (Komatsu et al., 2018). Он содержит кварц с изотопным составом кислорода, близким к солнечному, что свидетельствует о его небулярном происхождении. Минералы кремнезема принадлежат к базитовым минеральным ассоциациям метеоритов.

Импакт-метеоритное происхождение стишовита реалистично для границы формирующейся Земли и космоса. В ранний аккреционный период стишовит мог синтезироваться в *PT*-условиях его термодинамической стабильности при ударно-волновых полиморфных превращениях кварца и других фаз кремнезема низкого давления метеоритов и пород мишени. Однако минимально необходимое для образования стишовита импактное давление оценено в 15–19 ГПа; его кратковременное воздействие составляет менее 10 мсек (De Carli, Milton, 1965). При этом совместно с ударным давлением генерируется и высокая температура, которая стремительно понижается вместе с давлением, создавая эффективный режим закалки. Такие условия закалки обеспечивают частичную фиксацию стишовита в кинетически устойчивом термодинамически метастабильном состоянии, как в метеоритных кратерах на Земле, так и в ударно-волновых экспериментах. Микрористаллы стишовита, коэсита и кварца импактного происхождения (до 30 ГПа) идентифицированы в зернах аморфного кремнезема, формирующихся при затвердевании расплава кристобалит-содержащего базальта лунного метеорита Асука-881757 (Ohtani et al., 2011).

Первоначально по результатам ударно-волновых опытов по миллисекундному сжатию кварца выше 10 ГПа до 900 °C сообщалось об обнаружении аморфной или частично структурно-упорядоченной “SRO”-фазы SiO_2 (De Carli, Jamieson, 1959). После синтеза стишовита в статических условиях (Стишов, Попова, 1961) в ударно-волновом эксперименте выше 14 ГПа был получен стишовит, структура которого с шестерной координацией кремния к кислороду сопоставлялась с “SRO”-фазой (Wackerle, 1962). В иной интерпретации допущены две фазы SiO_2 с кремнием в шестерной координации – стишовит и “SRO”-фаза (McQueen et al., 1963). Это считалось подтвержденным в ударно-волновом эксперименте при 12–39 ГПа (De Carli, Milton, 1965). Однако об обнаружении “SRO”-фазы SiO_2 не сообщалось по результатам анализов фаз кремнезема в метеоритных кратерах и в продуктах статических экспериментов по синтезу стишовита.

На поверхности формирующейся Земли стишовит после ударно-волнового синтеза испытывает “закалку” и приобретает кинетически устойчивое метастабильное состояние, в котором сосуществует с сопутствующими фазами кремнезема низкого давления от кварца до коэсита. По экспериментальным данным (Brazhkin et al., 1991) метастабильный стишовит при 1 атм и 670 °C превращается в аморфный кремнезем; при 3.5 ГПа стишовит превращается в коэсит. Аккреционное накопление массы оксид-силикат-металлического вещества планеты продолжается около 50 млн лет.

С ростом температуры возникает частичное плавление недр, при этом глубинная конвекция сосуществующих силикатных и металлических расплавов сопровождается их расслоением как несмешиваемых. В результате в гравитационном поле планеты формируются силикатная оболочка и металлическое ядро. Это завершается формированием глобального магматического океана (Ringwood, 1962; Abe, 1997; Добрецов, 2010; Armstrong et al., 2019; Bajgain et al., 2022), состав которого оценивается как ультрабазитовый пиролитовый (Ringwood, 1975; Lyubetskaya, Karenada, 2007) или карбонатно-хондритовый (McDonough, Sun, 1995; Carlson et al., 2014). При появлении ультрабазитовых расплавов происходит растворение и полная ассимиляция стишовита и других фаз кремнезема в них, в результате чего он исчезает как самостоятельная твердая фаза. Формирование глобального магматического океана завершается в последующие 500 млн лет с окончательным обособлением железно-никелевого ядра. При этом продолжающиеся импакт-метеоритные атаки его жидкой поверхности безрезультатны в отношении генезиса стишовита и пост-стишовитовых фаз.

Образование стишовита и пост-стишовитовых фаз в процессах формирования мантии при кристаллизации магматического океана

Эпоха кристаллизации глобального магматического океана продолжается 2.0 млрд лет и завершается стратификацией мантии с образованием сейсмических границ между верхней мантией, переходной зоной, нижней мантией и слоем D”, в котором бриджменит испытывает полиморфный переход в пост-перовскит (Oganov, Ono, 2004). От переходной зоны (500 км) до границы слоя D” с жидким ядром (2900 км, 126 ГПа) солидусные температуры возрастают от 2300 до 4200 K, а ликвидусные – от 2500 до 4700–5300 K (Fiquet et al., 2010; Andrault et al., 2011).

Состав магматического океана без Fe-Ni-металлической фазы ядра по главным компонентам соответствует системе $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - (\text{C-O-H})$. Гравитационное поле Земли способствует фракционной кристаллизации глобального магматического океана. Об этом свидетельствуют минералы перидотитов и эклогитов во включениях в алмазах переходной зоны и нижней мантии (McGregor, Carter, 1970; Wirth et al., 2007; Tschaurer et al., 2021). К продуктам фракционного механизма генезиса относятся также ксенолиты мантийных перидотитов и эклогитов, включая алмазоносные, которые ассоциированы в кимберлитовых трубках взрыва (Литвин и др., 2020).

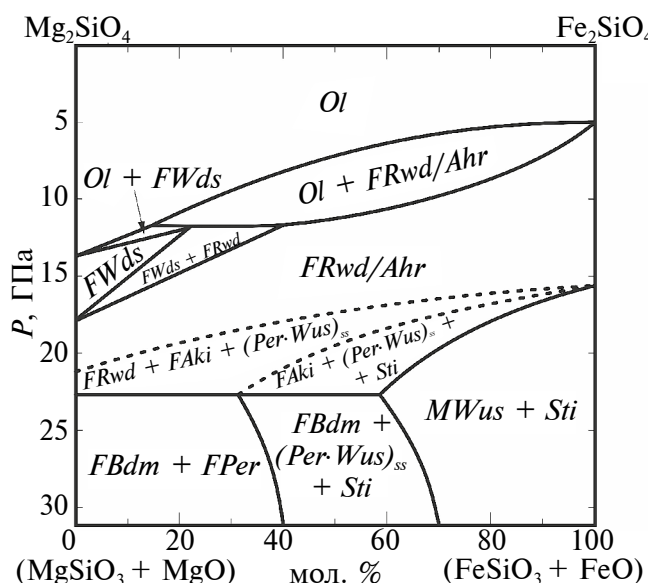


Рис. 2. Схематическая диаграмма субсолидных фазовых превращений системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ при 1400°C для верхней мантии и переходной зоны (5–16 ГПа) с перемещением к системе $(\text{MgSiO}_3 + \text{MgO}) - (\text{FeSiO}_3 + \text{FeO})$ при 1600°C для переходной зоны и нижней мантии, содержащей стишовит (16–30 ГПа). Фазовые поля, обозначенные сплошными линиями, — по данным (Akaogi, 2007; Kojitani et al., 2022). Поля с пунктирными границами, учитывающие существование минерала акимотоита, введены авторами статьи. Символы фаз: *Ol* — оливин; *FWds* — ферровадслеит; *FRwd* — феррорингвудит; *Ahr* — аренсит; *FRwd/Ahr* — фазовый переход феррорингвудита в аренсит; *Faki* — ферроакимотоит; *Per*, *FPer* — периклаз, ферропериклаз; *Wus*, *MWus* — вюстит, магнезиевюстит; *(Per · Wus)ss* — неограниченный твердый раствор периклаз-вюстит; *Sti* — стишовит; *FBdm* — ферробриджменит.

Определяющее значение в физико-химических процессах генезиса стишовита принадлежит Fe-содержащей системе форстерит-фаялит, граничных фазы которой изменяются на (бриджменит + периклаз) — (ферросилит + вюстит) с повышением давления до 30 ГПа (рис. 2). Главные ее особенности связаны с реакционным появлением в переходной зоне Fe-акимотоита и в нижней мантии — Fe-бриджменита. Этим минералам принадлежит главная роль в осуществлении физико-химических процессов генезиса стишовита в сопряженных перитектических реакциях Fe-рингвудита-акимотоита в переходной зоне, а также Fe-бриджменита нижней мантии. Реализация этих процессов становится возможной в условиях плавления указанных систем, инициирования природных механизмов их фракционной кристаллизации при воздействии гравитационного поля Земли с повышением железистости расплавов и фаз, испытывающих фракционную кристаллизацию.

СТИШОВИТ на глубинах переходной зоны (410–670 км, 14–24 ГПа) является стабильной формой кремнезема.

В условиях переходной зоны стишовит образуется в совмещенных перитектических реакциях рингвудита и акимотоита, исследованных экспериментально (Litvin et al., 2020; Литвин и др., 2021). При этом сначала рингвудит $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ испытывает перитектическую реакцию с расплавом, в результате которой образуется акимотоит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$. Затем в перитектической реакции акимотоита с расплавом образуется стишовит совместно с магнезиевюститом $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 + L \rightarrow (\text{Fe,Mg})\text{O}$ (магнезиевюстит) + SiO_2 (стишовит). На рис. 3 показано, что фракционная ультрабазит-базитовая эволюция магматизма переходной зоны (исходный состав вещества переходной зоны обозначен крестиком в кружке) последовательно контролируется следующей цепочкой элементов ликвидуса: от граничной эвтектики $e_2 (= L + \text{Rwd} + \text{Aki} + \text{Dvm})$ вдоль моновариантной котектики 3 $(= L + \text{FRwd} + \text{Faki} + \text{Dvm})$ до перитектики рингвудита, в которой он исчезает, а формируется акимотоит — $P_1 (= L + \text{FRwd} + \text{Faki} + \text{FPer} + \text{Dvm})$, вдоль моновариантной котектики 4 $(= L + \text{Faki} + \text{MWus} + \text{Dvm})$ до перитектики акимотоита, в которой он исчезает, а формируется стишовит — $P_2 (= L + \text{Faki} + \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Dvm})$, вдоль моновариантной котектики 5 $(= L + \text{MWus} + \text{Sti} + \text{Dvm})$ до граничной эвтектики $e_4 (= L + \text{Wus} + \text{Sti} + \text{Dvm})$ с образованием субсолидной ассоциации $\text{MWus} + \text{Sti} + \text{Dvm}$ (см. рис. 1 в приложении). Таким образом, стишовит является минералом переходной зоны, продуктом совмещенных перитектических реакций рингвудита-акимотоита в процессе ультрабазит-базитовой эволюции ее магматизма. При этом данными физико-химическими механизмами обеспечен генезис стишовита на глубинах переходной зоны.

Затем кристаллизация магматического океана распространилась на глубины нижней мантии, на которых стишовит стабилен в интервале 670–1800 км (23–70 ГПа). Преобладающий ультрабазитовый состав пород нижней мантии описывается системой ферропериклаз $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ — бриджменит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ — дейвмаит CaSiO_3 . Экспериментально подтверждено, что бриджменит с магнезиевым и маложелезистым составами в этих условиях стабилен (Knittle, Jeanloz, 1987; Tsuchiya, Yagi, 1989). Между тем, железистый компонент бриджменита FeSiO_3 неустойчив в *PT*-условиях нижней мантии и разлагается на вюстит и стишовит. При этом, начиная с содержания около 60 мол.% компонента FeSiO_3 , высокожелезистый бриджменит также испытывает разложение с образованием ассоциации магнезиевюстита и стишовита (Irifune, Tsuchiya, 2007; Akaogi, 2007). Формирова-

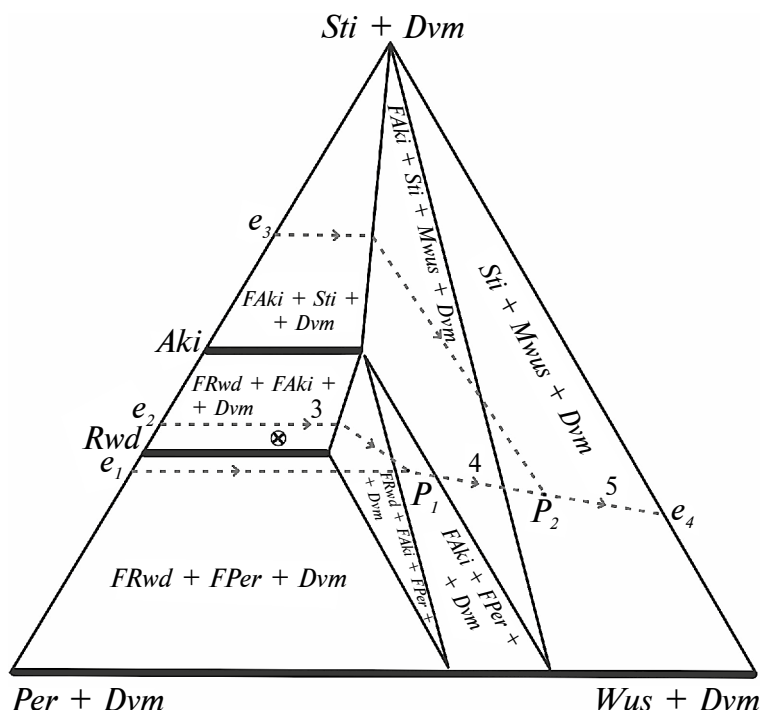


Рис. 3. Структуры ликвидуса (пунктирные линии) системы периклаз (MgO) – дейвмаоит (CaSiO₃) – вюстит (FeO) – стишовит (SiO₂) в проекции на изотермическое сечение ее субсолидуса (сплошные линии) при ~1600 °C в условиях переходной зоны Земли при 20 ГПа. Схематическая диаграмма, построенная авторами с использованием экспериментальных данных при 20 ГПа и 1100–1700 °C (Литвин и др., 2020), а также по данным (Ishii et al., 2011) при 21–28 ГПа и 1400–1800 °C. Символы граничных эвтектик: $e_1 = L + Per + Rwd + Dvm$, $e_2 = L + Rwd + Aki + Dvm$, $e_3 = L + Aki + Sti + Dvm$, $e_4 = L + Wus + Sti + Dvm$. Символы базовых перитектик: $P_1 = L + FRwd + FAKi + FPer + Dvm$, $P_2 = L + FAKi + Sti + MWus + Dvm$. Косой крестик в кружочке – состав исходной породы переходной зоны. Цифрами 3, 4, 5 обозначены пунктирные моновариантные кривые, участвующие в ультрабазит-базитовой магматической эволюции. Жирные линии – твердые растворы.

нию высокожелезистых бриджменитов способствует режим фракционной кристаллизации ультрабазитовых магм нижней мантии. Фракционным накоплением в остаточных расплавах и бриджмените железистого компонента обусловлены перитектические реакции с образованием стишовита и полностью смесимых твердых растворов периклаз-вюститового состава. Авторы выполнили экспериментальные исследования при высоких давлениях и температурах, которыми раскрыта перитектическая реакция бриджменита с образованием стишовита (Литвин, 2014; Литвин и др., 2016, 2017; Литвин, Спивак, 2019; Spivak, Litvin, 2019; Литвин и др., 2021).

На рис. 4 по данным (Kaminsky, 2017) для определяющего минерального состава нижней мантии построена диаграмма фазового комплекса представительной системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ при 26 ГПа, на которой показаны субсолидусные ассоциации каждого отдельного симплекса. Также обозначен выбор политемического сечения $FMCP - FSCp$ [(MgO)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀ – (SiO₂)₄₉(FeO)₂₁(CaSiO₃)₃₀]. На рис. 5 приведена диа-

грамма фазовых отношений при плавлении этого политемического сечения по данным эксперимента при 26 ГПа. СЭМ-снимки экспериментальных образцов после закалки демонстрируют переход от ультрабазитовых составов (рис. 2, б в приложении) к базитовым (рис. 2, в, г в приложении). В результате определена структура ликвидуса коренного вещества нижней мантии (рис. 6).

По экспериментальным данным, в условиях нижней мантии обогащенный железистым компонентом бриджменит испытывает перитектическую реакцию с расплавом, продуктами которой являются магнезиовюстит и стишовит. Фракционная эволюция магматизма последовательно контролируется следующей цепочкой элементов ликвидуса (рис. 6): от эвтектики $e_1 = L + FPer + FBrd + Dvm$ вдоль моновариантной котектики (1) $= L + FPer + FBrd + Dvm$ до перитектики бриджменита с образованием стишовита $P_1 = L + FBrd + FPer/MWus + Sti + Dvm$, вдоль моновариантной котектики (2) $= L + MWus + Sti + Dvm$ до эвтектики $e_3 = L + Wus + Sti + Dvm$.

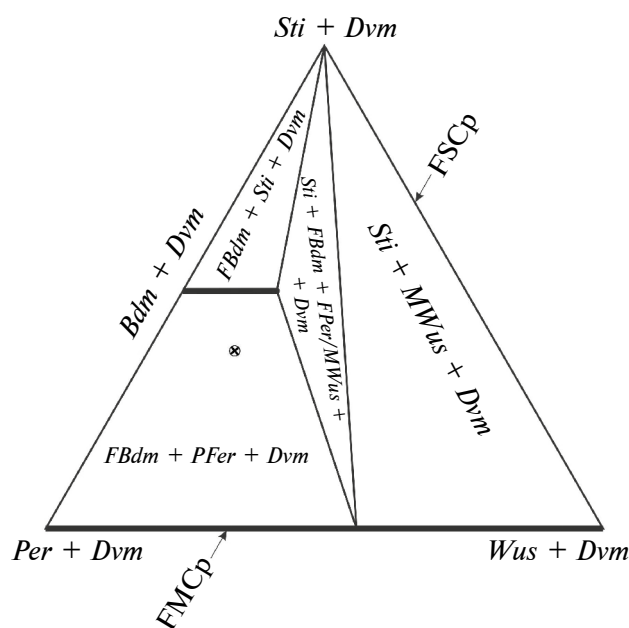


Рис. 4. Субсолидусный фазовый комплекс системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ при 26 ГПа. Косой крестик в кружочке — состав исходной породы нижней мантии. Стрелками показана позиция политермического сечения $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30} - (SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$, данные экспериментальных исследований которого представлены на рис. 6. Жирные линии — твердые растворы. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

Таким образом, к 2.0 млрд лет завершается кристаллизация глобального магматического океана, и возникает стратифицированная мантия, включая слой D'', с сейсмическими границами между верхней мантией, переходной зоной и нижней мантией. Если граница между верхней мантией и переходной зоной возникает из-за полиморфного превращения оливин-вадслеит, то сейсмическая граница между переходной зоной и нижней мантией — благодаря перитектической реакции рингвудита и расплава с образованием бриджменита и периклаза. В гравитационном поле кристаллизация магматического океана сопровождается эволюцией расплавов с образованием более железистых базитовых расплавов и образованием стишовита в перитектических реакциях рингвудита-акимотоита в переходной зоне, а также перитектической реакцией бриджменита в нижней мантии до глубины 1800 км.

На больших глубинах нижней мантии в перитектической реакции бриджменита и расплава осуществляется генезис пост-стишовитовой фазы SiO_2 со структурой типа $CaCl_2$, а в слое D''-сейфертита в перитектической реакции пост-перовскита и расплава. Стишовит и пост-стишовитовые минераль-

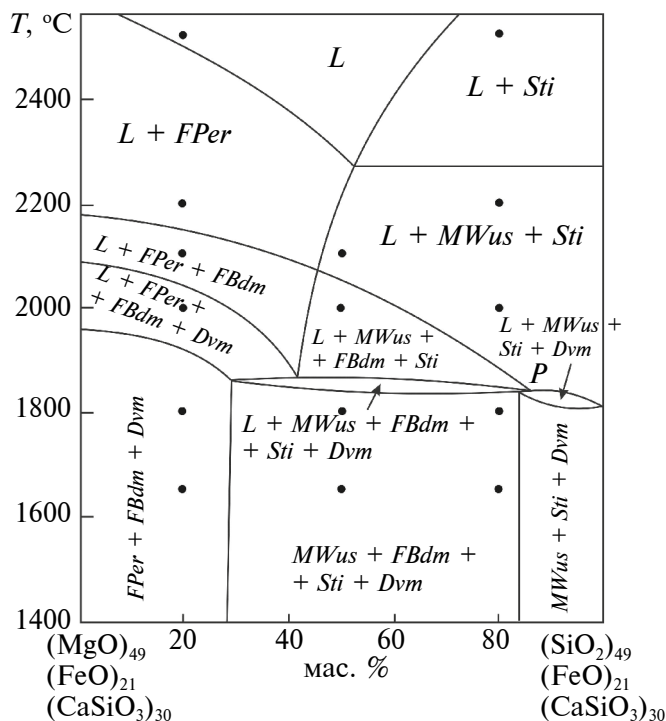


Рис. 5. Фазовые отношения при плавлении системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ в ее политермическом сечении $(MgO)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30} - (SiO_2)_{49}(FeO)_{21}(CaSiO_3)_{30}$ при 26 ГПа. Экспериментальные точки показаны черными кружками. P — перитектическая реакция $FBdm$ и расплава L с образованием $MWus$ и Sti . По данным (Spivak, Litvin, 2019).

ные фазы в данных случаях приурочены к глубинам их образования, и их транспорт к поверхности Земли неизвестен. С завершением фракционной кристаллизации магматического океана эти фазы кремнезема сохраняется *in situ* как постоянные минералы пород переходной зоны и нижней мантии, которые являются своеобразным устойчивым вещественным каркасом, обеспечивающим глобальную устойчивость планеты, глубины которой становятся ареной различных геодинамических процессов.

Генезис стишовита в алмазобразующих очагах переходной зоны и нижней мантии

Составы сингенетических включений в сверхглубинных алмазах позволяют определить граничные составы алмазобразующих систем мантии. Поскольку силикатные компоненты алмазобразующих сред генетически связаны с коренными минералами пород мантии (Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019), становится возможным установить системы, характеризующие составы вещества мантии на глубинах переходной зоны и нижней мантии. В ре-

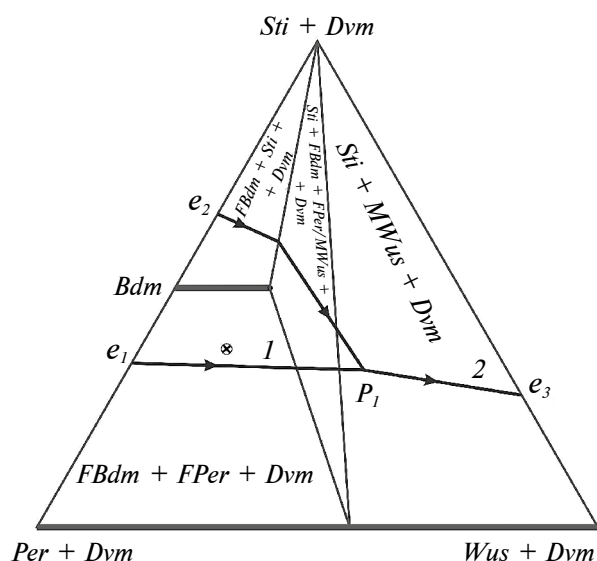


Рис. 6. Проекция структуры ликвидуса системы $Per - Dvm - Wus - Sti$ на ее изотермическое сечение в условиях нижней мантии Земли при 26 ГПа и 1700 °С. Обозначения для структуры ликвидуса – граничных эвтектик: $e_1 = L + Per + Bdm + Dvm$, $e_2 = L + Bdm + Sti + Dvm$, $e_3 = L + Wus + Sti + Dvm$; базовых моновариантной котектики $1 = L + FBdm + FPer + Dvm$, псевдонон-вариантной перитектики $P_1 = L + FBdm + FPer/MWus + Sti + Dvm$, а также моновариантной котектики $2 = L + MWus + Sti + Dvm$. Косой крестик в кружочке показывает примерный состав ультрабазитовой породы нижней мантии. Моновариантная котектика между e_2 и P_1 ($= L + FBdm + Sti + Dvm$) в процессе эволюции ниже-мантийного магматизма не задействована. Жирные линии – твердые растворы. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

шении задач, раскрывающих механизмы генезиса алмазов, первостепенное значение имеют экспериментальные исследования многокомпонентных систем, составы которых отвечают критерию сингенезиса (Litvin, 2007). Согласно этому критерию, определяемые составы алмазообразующих сред должны обеспечивать образование алмазов и парогенных минеральных фаз, а также ростовой захват алмазами ксеногенных минералов.

Алмазообразующие очаги переходной зоны и нижней мантии формируются по нашему представлению следующим образом (Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019). Главными ультрабазитовыми минералами переходной зоны являются рингвудит, Na-содержащий мейджорит, дейвмаоит, а нижней мантии – ферропериклаз, бридгменит, дейвмаоит, Na-содержащие фазы $(Na, Mg)_3(Al, Si)_6O_{12}$ и $(Na, Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+}, Si)_6O_{12}$ (Kaminsky, 2017). Формирование материнских карбонат-силикат-углеродных сред сверхглубинных алмазов связано

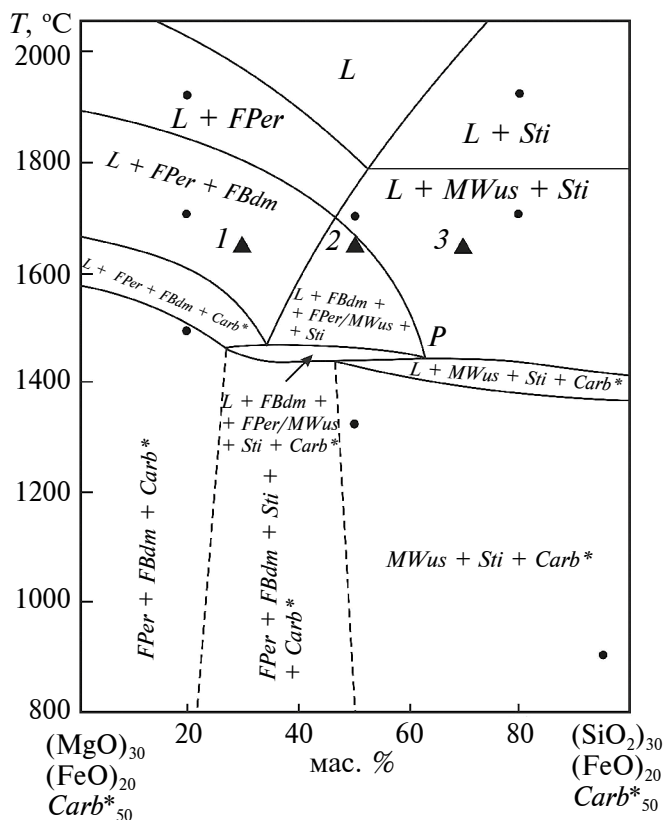


Рис. 7. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $(MgO)_{30}(FeO)_{20}Carb^*_{50} - (SiO_2)_{30}(FeO)_{20}Carb^*_{50}$ алмазообразующей системы нижней мантии $Per - Wus - Sti - Carb^*$ при 26 ГПа. P – перитектическая точка $L + FBdm + FPer/MWus + Sti + Carb^*$. Экспериментальные составы для кристаллизации алмаза отмечены черными треугольниками 1, 2 и 3 (источник углерода – графит). Стартовые составы для треугольных обозначений: 1 – $(MgO)_{12.6}(FeO)_{12}(SiO_2)_{5.4}Carb^*_{30}Gr_{40}$; 2 – $(MgO)_9(FeO)_{12}(SiO_2)_9Carb^*_{30}Gr_{40}$; 3 – $(MgO)_{5.4}(FeO)_{12}(SiO_2)_{12.6}Carb^*_{30}Gr_{40}$. Gr – графит. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

с воздействием потоков высокотемпературного сверхкритического C-O-H-флюида на минералы верхней мантии в области формирования алмазообразующих очагов. При этом осуществляются реакции CO_2 -метасоматической карбонатизации силикатных минералов мантии (Литвин и др., 2016). Температуры при воздействии водосодержащих флюидов выше температур плавления карбонатов, и в результате образуются расплавы карбонатов Mg, Fe, Ca, Na, в которых растворяются те же минералы мантии, а также кинетически устойчивый метастабильный графит. Образовавшиеся вначале локализованные расплавы объединяются в очаги полностью смешиваемых силикат-карбонат-углеродных расплавов, насыщенных углеродом. С понижением температуры возникают лабильно пересыщенные к алмазу расплавы, что необходимо для его

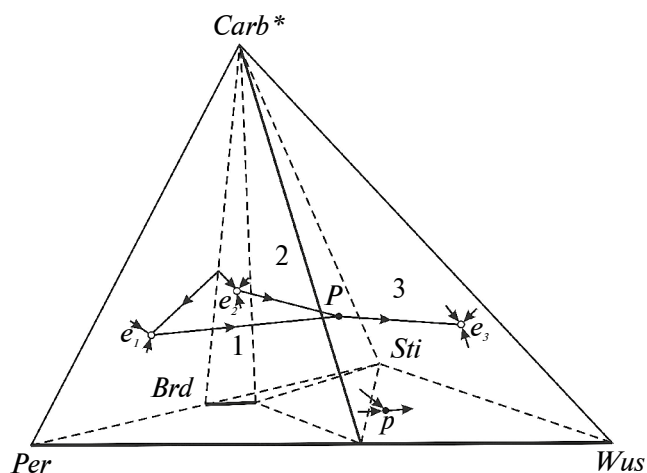


Рис. 8. Схематическая диаграмма фазовых отношений при плавлении алмазобразующей системы нижней мантии $Per - Sti - Wus - Carb^*$ при 26 ГПа. Условные обозначения: P – перитектическая точка $L + FBrd + FPer/MWus + Sti + Carb^*$ при $\sim 1500^\circ\text{C}$; p – перитектическая точка $L + FBrd + FPer/MWus + Sti$; e_1 – эвтектическая точка $L + Brd + Per + Carb^*$; e_2 – эвтектическая точка $L + Brd + Sti + Carb^*$; e_3 – эвтектическая точка $L + Wus + Sti + Carb^*$. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

массовой нуклеации. Дальнейший рост кристаллов алмаза продолжается при понижении степени пересыщения. Гравитационное поле Земли способствует режиму фракционной кристаллизации алмазобразующих расплавов, чем обеспечивается их ультрабазит-базитовая эволюция. При этом силикатные фазы воспроизводят перитектические реакции рингвудита-акимотоита и бриджменита с образованием стишовита, рассмотренные выше для коренных минералов мантии. Об этом также свидетельствуют парагенные включения стишовита и магнезиевюстита в сверхглубинных алмазах.

Развитие процессов ультрабазит-базитовой эволюции алмазобразующих расплавов системы $Per - Wus - Sti - Dvm - Carb^*$ нижней мантии раскрывается в результате экспериментальных исследований фазовых отношений в политермическом сечении $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}(\text{CaSiO}_3)_{15}\text{Carb}^*_{50} - (\text{SiO}_2)_{20}(\text{FeO})_{15}(\text{CaSiO}_3)_{15}\text{Carb}^*_{50}$ алмазобразующей системы нижней мантии на рис. 7 (Литвин, Спивак, 2019).

Эти процессы контролируются ликвидусной структурой системы (рис. 8), построенной по экспериментальным данным. В приложении на рис. 3 представлены СЭМ изображения экспериментальных образцов, демонстрирующие парагенное образование алмаза и минералов нижней мантии, включая стишовит. Таким образом, формирующимся алмазобразующим силикат-карбонат-углеродным средам совместно с веществом коренных силикатных

пород мантии транслируется их способность к перитектическим реакциям рингвудита-акимотоита переходной зоны, а также бриджменита нижней мантии.

В обоих случаях эти перитектические реакции с расплавами завершаются образованием стишовита и магнезиевюстита в алмазобразующих средах. Показательно, что стишовит, образованный в стратифицированных коренных базитовых породах переходной зоны и нижней мантии, сохраняется *in situ* как самостоятельная минеральная фаза. Между тем, при кимберлитовом транспорте сверхглубинных алмазов с герметическими парагенными включениями стишовита возможны различные сценарии. Стишовит может либо превращаться в фазы кремнезема низких давлений во включениях, либо сохраняться в них в метастабильном состоянии вплоть до условий земной поверхности (Wirth et al., 2007). Это зависит от размеров включений стишовита и температурных условий транспорта (Зедгенизов и др., 2015). При небольших размерах разрушающие алмаз внутренние напряжения на контактах стишовит-алмаз могут не создаваться. В этих случаях стишовит, извлеченный из включения в алмазе в нормальных условиях, может сохраняться как кинетически устойчивая термодинамически метастабильная фаза. Особенности минералогии включений SiO_2 в сублитосферных алмазах изучены в работе (Зедгенизов и др., 2019). Они ассоциируют с омфацитом, мейджоритовым гранатом, CaSiO_3 , джеффбенитом и ферропериклазом. Включения SiO_2 представлены коэситом, который, возможно, является ретроградным стишовитом.

Образование и полиморфные превращения стишовита в режимах глобальной мантийной конвекции

Режим глобальной мантийной конвекции характерен для последних 2 млрд лет (Добрецов, 2010; Кузьмин, Ярмолюк, 2016). Нисходящей ветвью конвекции является погружение в зонах субдукции литосферных плит в стратифицированную мантию до слоя D'' с повышением давления и температуры. Восходящая ветвь конвекции представляет собой медленное продавливание из слоя D'' суперплюмами вещества геосфер до земной коры с понижением давления и температуры (Литвин и др., 2021). В завершение в литосфере формируются области горячих точек, а на поверхности Земли – океанические острова и плато.

При субдукционном погружении кремнезем последовательно испытывает полиморфные превращения от коровых до пост-стишовитовых модификаций по цепочке: α -кварц $\rightarrow$ кристобалит $\rightarrow$ тридимит $\rightarrow \beta$ -кварц $\rightarrow$ коэсит $\rightarrow$ стишовит $\rightarrow$ фаза SiO_2 со структурой типа $\text{CaCl}_2 \rightarrow$ сейфертит. При этом сти-

шовит, возникающий на границе коэсит/стишовит, прекращает свое существование на границе стишовит/фаза SiO_2 со структурой CaCl_2 . Таким образом, стишовит существует, постоянно обновляясь, пока работает механизм субдукции.

Метаморфический полиморфизм кремнезема с образованием стишовита в условиях субдукции воспроизводится в статическом эксперименте при высоких давлениях и температурах. (Стишов, Попова, 1961; Sclar et al., 1962; Zhang et al., 1993). О формировании стишовита при погружении базальта сообщалось по результатам экспериментов при 25–37 ГПа (Irifune, Ringwood, 1993; Ono et al., 2001; Liu et al., 2007).

При восхождении суперплюмов от слоя D” до земной коры в режиме понижающегося давления кремнезем последовательно испытывает полиморфные превращения от пост-стишовитовых до коровых полиморфных фаз. При этом стишовит, возникающий на границе (фаза SiO_2 со структурой типа CaCl_2 /стишовит), прекращает свое существование на границе стишовит/коэсит. Таким образом, стишовит существует, постоянно обновляясь, пока работает механизм восхождения суперплюмов.

Однако в условиях восхождения суперплюмов реализуются несколько тесно связанных механизмов генезиса стишовита и других фаз кремнезема – перитектические реакции пост-перовскита, бриджменита, рингвудита-акимотита, а также полиморфные превращения от “пост-стишовитовых” до коровых полиморфных фаз.

Восхождение частично или полностью расплавленных суперплюмов, более высокотемпературных и менее плотных, чем окружающее вещество мантии, осуществляется в форме последовательно взаимосвязанных конвективных ячеек (Кирдяшкин и др., 2016). Сферическая головная часть суперплюмов подпитывается через хвостовую часть веществом и теплом из слоя D”, при этом реагируя с веществом нижней мантии и сближаясь с ним по составу. Это происходит в диффузионном и конвективном режимах в фронтальных головных и хвостовых термоградиентных зонах (Коваленко и др., 2006; Литвин и др., 2021). В гравитационном поле при подъеме за 3–5 млн лет со скоростью 0.6–1.1 м/год (Добрецов, 2010) возможно фракционное удаление минеральных фаз не только в маловязких частичных расплавах суперплюмов, но и в расплавах, поступающих в их фронтальную и хвостовую зоны из вмещающей мантии.

В *PT*-условиях слоя D” в режиме фракционной кристаллизации вероятна перитектическая реакция железистого пост-перовскита и расплава с образованием сейфертита и магнезиовюститита. С перемещением в *PT*-условия нижней мантии

сейфертит превращается в фазу SiO_2 со структурой типа CaCl_2 , а пост-перовскит в бриджменит. Режим фракционной кристаллизации обогащает бриджменит железистым компонентом, что приводит к его перитектической реакции с расплавом с образованием фазы SiO_2 со структурой типа CaCl_2 . Эта фаза кремнезема, имеющая двойное происхождение, с понижением давления превращается в стишовит, а в результате новой перитектической реакции бриджменита стишовит появляется дополнительно. В *PT*-условиях переходной зоны стишовит образуется в перитектической реакции Fe-акимотита и увеличивает общую массу стишовита в суперплюме. Перитектические реакции Mg, Fe-силикатов в этих условиях прекращаются в связи со “стишовитовым парадоксом” (Литвин, 2014; Литвин и др., 2017), когда исчезает их причина – диспропорционирование железистых компонентов на окислы железа и кремния. С дальнейшим понижением давления “суммарный” стишовит полиморфно превращается в коэсит, который затем – в фазы кремнезема низких давлений.

Таким образом, в условиях глобальной мантийной конвекции стишовит существует как постоянно обновляемый полиморфный минерал кремнезема в *PT*-условиях его стабильности. Это состояние стишовита реализуется в статических полиморфных превращениях кремнезема низких давлений при субдукционном погружении кремнезем-содержащих плит земной коры с повышением давления до слоя D”, а также в его перитектическом и полиморфном генезисе при восхождении суперплюмов с понижением давления из слоя D” с участием пост-стишовитовых фаз кремнезема.

Возобновление импактного генезиса стишовита и пост-стишовитовых фаз кремнезема

Кристаллизация силикатного глобального магматического океана начинается с образования первоначальной коры. Метеоритные атаки первоначально разрушают ее. Со временем земная кора упрочняется, а импактное образование стишовита возобновляется и в дальнейшем становится менее интенсивным. Оно продолжается до настоящего времени.

Кристаллической структурой с шестерной координацией кремнезема к кислороду, подобно стишовиту, обладают пост-стишовитовые фазы, к которым относятся SiO_2 со структурой CaCl_2 и сейфертит. Маловероятно, чтобы эти фазы могли устойчиво существовать в составе ультрабазитового вещества нижней мантии и слоя D”, окружающего ядро Земли на глубинах 2700–2900 км (Sidorin et al., 1999). Однако, их появление становится возможным в перитектических реакциях с расплавами пост-перовскита в слое D”, а также бриджменита

в нижней мантии. Нельзя исключить, что совместно со стишовитом пост-стишовитовые фазы могли формироваться в период аккреции метеоритов, самого раннего в геотектонической истории Земли, но были ассимилированы магмами при наступлении периода глобального магматического океана.

В экспериментах при более 268 ГПа обнаружена и сохранена в метастабильном состоянии также самая плотная фаза SiO_2 со структурой пирита (Kuwayama et al., 2005). По экспериментальным данным (Murakami et al., 2003), полиморфный переход фазы SiO_2 со структурой типа CaCl_2 в сейфертит вероятен при 113–130 ГПа, что близко совпадает с границей слоя D" и жидкого железно-никелевого ядра. При этом сейфертит стабилен до 150–260 ГПа, т.е. поле его стабильности в основном лежит в области жидкого ядра (граница с твердым ядром на глубине 5150 км при 330 ГПа). Существование фазы SiO_2 со структурой пирита, условия появления которой выходят за пределы давлений на глубинах мантии Земли, не исключено в условиях других планет солнечной системы (Kuwayama et al., 2005).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментах при высоких давлениях и температурах раскрыты условия полиморфного генезиса стишовита на глубинах 400–1800 км переходной зоны и мантии Земли. Экспериментально в этих же *PT*-условиях установлено образование стишовита в перитектических реакциях рингвудита-акимотоита и бриджменита с расплавами в мантийных и алмазообразующих системах на глубинах переходной зоны и нижней мантии Земли. Однако на этих глубинах термодинамически стабильный стишовит базитовых пород мантии и включений в алмазах является глобально распространенным, но недоступным *in situ*. На поверхности Земли доступен только мало распространенный метастабильный стишовит в двух случаях — как парагенное включение в “сверхглубинных” алмазах, перемещенных кимберлитами из нижней мантии (Wirth et al., 2007), и как закалочная фаза в веществе метеоритных кратеров (Chao et al., 1962).

В генезисе стишовита важны тесные физико-химические и геотектонические связи. Образование стишовита происходило во все геотектонические эпохи Земли. В период аккреции метеоритов ударно-волновое происхождение стишовита на поверхности формирующейся планеты было обусловлено космическими факторами. Оно начинается с накопления метастабильного стишовита в аккретированном гетерогенном оксид-силикат-металлическом веществе, которое постепенно разогревалось. В итоге это вещество расплавлялось, дифференци-

ровало на металлическое ядро и оболочку в виде глобального магматического океана, в расплавах которого стишовит мог ассимилироваться и исчезнуть как самостоятельная минеральная фаза.

Кристаллизация глобального магматического океана привела к последовательному образованию пород земной коры, верхней мантии, переходной зоны, нижней мантии и зоны D" на границе с жидким железно-никелевым ядром. Химический состав мантии Земли определяется шлавным образом многокомпонентной системой $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. С обособлением железно-никелевого ядра усилилось гравитационное поле Земли, что способствовало фракционной ультрабазит-базитовой магматической эволюции с переходом от формирования перидотитовых пород к эклогитовым (Литвин, Кузюра, 2021). В режиме фракционной эволюции обеспечивается повышение концентраций железистых компонентов в рингвудите и акимотоите переходной зоны и бриджмените нижней мантии.

Собственно, земная история стишовита началась в условиях ультрабазит-базитовой эволюции мантийного магматизма и связана с его генезисом в перитектических реакциях высокожелезистых рингвудита-акимотоита (Litvin et al., 2020) и бриджменита (Литвин, 2014; Litvin, 2017; Spivak, Litvin, 2019). Вероятно, при этом образовано и сохраняется основное количество стишовита на Земле. Генезис стишовита известен также для алмазообразующих процессов в очагах карбонат-силикат-углеродных расплавов, которые формировались на основе главных минералов переходной зоны и нижней мантии; при этом силикатным компонентам алмазообразующих сред транслирована способность к перитектическим реакциям рингвудита-акимотоита и бриджменита с расплавами.

В стишовите создается октаэдрическая координация кремнезема Si^{6+} с кислородом, которая сохраняется в “пост-стишовитовых фазах” SiO_2 . Шестерную координацию кремния с кислородом имеет структура самого распространенного в нижней мантии бриджменита. На этой основе объяснены проблемные геофизические свойства нижней мантии и разработана ее непротиворечивая силикатная модель.

С появлением и развитием глобальной мантийной конвекции новые возможности для генезиса стишовита и других полиморфных фаз кремнезема в самых широких интервалах как возрастающего, так и понижающегося давления (и глубинности Земли). Субдукционное погружение литосферных плит до слоя D" сопровождается метаморфическим полиморфизмом фаз кремнезема низких давлений с образованием стишовита, а затем превращением

стишовита в “пост-стишовитовые” фазы. С другой стороны, при восхождении термохимических суперплюмов от слоя D” перитектические механизмы образования сверхплотных фаз кремнезема совмещены с их метаморфическим полиморфизмом от “пост-стишовитовых” фаз до стишовита. Затем осуществляются полиморфные превращения от стишовита до кварца. Таким образом, в условиях восходящих и нисходящих режимов глобальной конвекции стишовит является постоянно обновляемым, но недоступным минералом.

Полиморфные фазы кремнезема являются самостоятельными минералами на всех глубинах земной коры и мантии, включая слой D”. Они представляют собой своеобразные индикаторы возрастающего давления вплоть до границы с расплавленной железно-никелевой оболочкой ядра Земли. Стишовит – стабильная фаза базитовых пород стационарной мантии на глубинах 400–1800 км.

Формирование достаточно прочной земной коры при затвердевании магматического океана обеспечило возобновление космического ударно-метеоритного генезиса стишовита. Однако продуктивность этого процесса значительно снижена по сравнению с периодом аккреции метеоритов на ранних этапах формирования Земли. Тем не менее, исследование процессов образования стишовита и других полиморфных фаз кремнезема как в ударно-метеоритных кратерах, так и в ударно-волновых экспериментах позволяет более реалистично оценить их генезис в период аккреции метеоритов, вещественные свидетельства которого стерты при формировании глобального магматического океана.

Авторы искренне признательны рецензентам и научному редактору статьи д.г.-м.н. Олегу Александровичу Луканину за тщательное изучение манускрипта и сопроводительных материалов статьи, а также ценные замечания, которые в итоге сделали данную статью лучше и понятней. Выражаем благодарность академику С. М. Стишову, предложившего проф. Ю. А. Литвину к 60-летию открытия стишовита подготовить очерк “Гость из мантии Земли”, опубликованный в популярной Независимой газете, 28 апреля 2021 г. Приложение НАУКА. [HTTPS://WWW.NG.RU/НАУКА](https://WWW.NG.RU/НАУКА). Материалы и иллюстрации из нее использованы в статье Liebermann R. C. (2022) My research connections with Russian Scientists over the past half Century. International Journal of Geosciences 13, 155–173.

Исследование выполнено в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вишневский С.А., Долгов Ю.А., Ковалева Л.Т., Пальчик Н.А. (1975) Стишовит в породах Попигайской структуры. *ДАН СССР* **221** (5), 1167–1169.
- Добрецов Н.Л. (2010) Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели. *Геология и геофизика*. **51** (6), 761–784.
- Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Панин А.В., Евтушенко О.В., Рагозин А.Л., Каги Х. (2015) Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия). *Геология и геофизика*. **56** (1–2), 384–396.
- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Каги Х., Юримото Х., Шацкий В.С. (2019) Включения SiO₂ в сублитосферных алмазах. *Геохимия*. **64** (9), 948–957.
- Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Kagi, H., Yurimoto H., Shatsky V.S. (2019) SiO₂ inclusions in sublithospheric diamonds. *Geochem. Int.* **57**, 964–972.
- Кирдяшкин А.А., Кирдяшкин А.Г., Дистанов В.Э., Гладков И. Н. (2016) Геодинамические режимы мантийных термохимических плюмов. *Геология и геофизика*. **57** (6), 1092–1105.
- Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Андреева И.А., Ашихмина Н.А., Козловский А.А., Кудряшова Е.А., Кузнецов В.А., Листратова Е.Н., Лыхин Д.А., Никифоров А.В. (2006) Типы магм и их источники в истории Земли. Ч. 2. М., ИГЕМ РАН. 280 с.
- Кузьмин М.И., Ярмолук В.В. (2016) Тектоника плит и мантийные плюмы – основа эндогенной тектонической активности Земли последние 2 млрд. лет. *Геология и геофизика*. **57** (1), 11–30.
- Литвин Ю.А. (2014) Стишовитовый парадокс в генезисе сверхглубинных алмазов. *ДАН*. **455** (1), 76–81.
- 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. (2017) Стишовитовый парадокс в эволюции нижнемантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). *ДАН*. **743** (5), 596–599.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В. (2019) Генезис алмазов и парагенных включений в условиях нижней мантии: строение ликвидуса материнской системы при 26 ГПа. *Геохимия*. **64** (2), 128–144.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V. (2019) Genesis of diamonds and paragenetic inclusions under lower mantle conditions: the liquidus structure of the parental system at 26 GPa. *Geochem. Int.* **57** (2), 134–150.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Дубровинский Л.С. (2016) Магматическая эволюция вещества нижней мантии Земли: стишовитовый парадокс и происхождение сверхглубинных алмазов (эксперимент при 24–26 ГПа). *Геохимия*. (1), 970–983.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016) Magmatic evolution of the Earth’s lower mantle: stishovite paradox and ori-

- gin of superdeep diamonds (experiments at 24–26 GPa). *Geochem. Int.* **54** (11), 936–947.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Варламов Д.А., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазоносных пород из ксенолитов верхней мантии в кимберлитах. *Геохимия*. **65** (3), 209–236.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Bovkun A.V., Varlamov D.A., Limanov E.V., Garanin V.K. (2020) Genesis of diamondiferous rocks from upper-mantle xenoliths in kimberlite. *Geochem. Int.* **58** (3), 245–270.
- Литвин Ю.А., Кузюра А.В. (2021) Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии. *Геохимия*. **66** (9), 771–798.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V. (2021) Peritectic reaction of olivine in the olivine-jadeite-diopside-garnet system at 6 GPa as the key mechanism of the magmatic evolution of the upper mantle. *Geochem. Int.* **59** (9), 813–839.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2021) Физико-геохимическая эволюция расплавов суперплюмов при подъеме из нижней мантии в переходную зону Земли (эксперимент при 26 и 20 ГПа). *Геохимия*. **66** (7), 607–629.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2021) Physicogeochemical evolution of melts of superplumes uplift from the lower mantle to the transition zone: experiment at 26 and 20 GPa. *Geochem. Int.* **59** (7), 661–682.
- Сафронов В.С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М., Наука. 224 с.
- Сорохтин О.Г., Чилингар Дж. Б., Сорохтин Н.О. (2010) Теория развития Земли (происхождение, эволюция и трагическое будущее). Москва-Ижевск. Изд-во “Институт компьютерных исследований”. 751 с.
- Стишов С.М., Белов Н.В. (1962) О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема. *ДАН СССР*. **143** (4), 951–954.
- Стишов С.М., Попова С.В. (1961) Новая плотная модификация кремнезема. *Геохимия*. (10), 923–926.
- Юдин И.А., Коломенский В.Д. (1987) Минералогия метеоритов. Свердловск. 74 с.
- Abe Y. (1997) Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Phys. Earth Planet. Inter.* **100** (1–4), 27–39.
- Akaogi M. (2007) Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. In: *Advances in High-Pressure Mineralogy* (Ohtani E., Ed.). *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* (421), 1–15.
- Akaogi M., Navrotsky A. (1984) The quartz-coesite-stishovite transformations: new calorimetric measurements and calculation of phase diagrams. *Phys. Earth Planet. Inter.* **36** (2), 124–134.
- Akimoto S.-i., Syono Y. (1969) Coesite-stishovite transition. *J. Geophys. Res.* **74** (6), 1653–1659.
- Andrault D., Fiquet C., Guot F., Hanfland M. (1998) Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science* **282** (5389), 720–724.
- Andrault D., Bolfan-Casanova N., Nigro G.L., Boufild M.A., Garbarino G., Mezour M. (2011) Solidus and liquidus profiles of hondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304** (1), 251–259.
- Armstrong K., Frost D.J., McCammon C.A., Rubie D.C., Boffa Balagan T. (2019) Deep magma ocean formation set the oxidation state of Earth’s mantle. *Science*. **365** (6456), 903–906.
- Bajgain S.K., Ashley A.W., Mookherjee M., Ghosh D.B., Kariki B.B. (2022) Insights into magma ocean dynamics from the transport properties of basaltic melt. *Nature Communications*, **13**, 7590, 1–10.
- Bohor B.F., Foord E.E., Modreski P.J., Triplehorn D.M. (1984) Mineralogical evidence for an impact event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* **234**, 867–869.
- Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Popova S.V. (1991) The kinetics of the transition of the metastable phase of SiO₂, stishovite and coesite to the amorphous state. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **136**, 241–248.
- Carlson R.W., Garnero E., Harrison T.M. (2014) How did early Earth become our modern world? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **42**, 151–178.
- Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J., Milton D.J. (1962) Stishovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. *J. Geophys. Research*, **67** (1), 419–421.
- Davies R.M., Griffin W.L., O’Reilly S.Y., et al. (2004) Mineral inclusions and geochemical characteristics of microdiamonds from the D027, A154, A21, A418, D018, DD17 and Ranch Lake kimberlites at Las de Gras, Slave Craton, Canada. *Lithos*. **77** (1–4), 39–55.
- De Carli P.S., Jamieson J.C. (1959) Formation of an amorphous form of quartz under shock conditions. *J. Chem. Phys.* **31**, 1675–1676.
- De Carli P.S., Milton D.J. (1965) Stishovite: Synthesis by shock waves. *Science*. **147**, 144–145.
- Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Lazor P., Ahuja R., Eriksson O., Wills J.M., Johansson B. (1997) Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica. *Nature*. **388**, 362–365.
- El Goresy A., Dera P., Sharp T.G., Prewitt C.T., Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B., Boctor N.Z., Hemley R.Z. (2008) Seifertite, a dense polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *Eur. J. Mineral.* **20**, 523–528.
- Fiquet G., Auzende A.L., Siebert J., Corgne A., Bureau H., Ozaiva H., et al. (2010) Melting of peridotite to 140 GPa. *Science*. **329**, 1516–1518.
- Frye K., ed. (1981) *Encyclopedia of Earth Sciences*, v. IVB. The Encyclopedia of Mineralogy. Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publ. Comp. (Перевод: Фрей К., ред. (1985) Минералогическая Энциклопедия. Л., Недра. 512 с.).
- Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T. et al. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (Eds. Fey Y. et al.). *Geochim. Soc. Spec. Publ.* **6**, 125–153.
- Horiuchi H., Hirano M., Ito E., Matsui Y. (1982) MgSiO₃ (ilmenite-type) single crystal X-ray diffraction study. *Amer. Mineral.* **67**, 788–793.
- Huss G.R., Lewis R.C. (1995) Presolar diamond, SiC and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **59**, 115–160.
- Irifune T., Ringwood A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **117**, 101–110.

- Irifune T., Tsuchiya (2007) Mineralogy of the Earth-phase transitions and mineralogy of the lower mantle. In: Treatise on Geophysics. Elsevier, pp. 33–62.
- Ishii T., Kojitani H., Akaogi M. (2011) Post-spinel transitions in pyrolite and Mg_2SiO_4 and akimotoite-perovskite transition in MgSiO_3 : Pressure comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique. *Earth Planet. Sci. Lett.* **309** (3–4), 185–197.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure. Springer, 331 p.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., et al. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140** (6), 734–753.
- Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Goshino T., Ito E. (2010) Adiabatic temperature profile in the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **183**, 212–218.
- Kingma K.J., Kohn R.E., Hemley R.J., Mao H.-k. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature* **374**, 16 March, 243–245.
- Knittle E., Jeanloz R. (1987) Synthesis and equation of state of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ –perovskite to over 100 Gigapascals. *Science* **235**, 668–670.
- Kojitani H., Yamazaki M., Tsunekawa Y., Katsuragi S., Noda M., Inoue T., Inaguma M., Akaogi M. (2022) Enthalpy, heat capacity and thermal expansivity measurements of MgSiO_3 akimotoite: Reassessment of its self-consistent thermodynamic data set. *Phys. Earth Planet. Interiors* **333**(B10):106937.
- Proceedings of the National Academy of Sciences.* **115** (29), 2497.
- Kuwayama Y., Hirose K., Nagayoshi S., Ohishi Y. (2005) The pyrite-type high-pressure form of silica. *Science*. **309**, 5 August, 107–109.
- Litvin Yu.A. (2007) High-pressure mineralogy of diamond genesis. In: Advances in High-Pressure Mineralogy (E. Ohtani, ed.). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **421**, 83–103.
- Litvin Yu.A. (2017) Genesis of Diamonds and Associated Phases. Springer, 137 p.
- Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Spivak A.V. (2020) Evolution of the mantle magmatism and formation of ultrabasic-basic rock series: importance of peritectic reactions of the rock-forming minerals. In: Advances in Experimental and Genetic Mineralogy (Litvin Yu.A. and Safonov O.G., eds), Springer Mineralogy, Springer, Cham., p. 165–199.
- Liu L., Zhang J., Green H.W., Jin Z., Bozhilov K.N. (2007) Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km. *Earth Planet. Sci. Letters* **263**, 180–191.
- Lyubetskaya N.T., Korenaga I. (2007) Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. *J. Geophys. Res.* **112**, B03211.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Liu Y., George R. Rossman G.R., Sinogeikin S.V., Smith J.S., Taylor L.A. (2016) Ahrensite, $\text{c-Fe}_2\text{SiO}_4$, a new shock-metamorphic mineral from the Tissint meteorite: Implications for the Tissint shock event on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **184**, 240–256.
- Macgregor I.D., Carter J.L. (1970) The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor Mine, South Africa. *Phys. Earth Planet. Interiors.* **3**, 391–397.
- Martini J.E.J. (1978) Coesite and stishovite in the Vredefort Dome, South Africa. *Nature* **272**, 715–717.
- McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223–253.
- McHone J.E.J., Nieman R.A., Lewis C.F., Yates A.M. (1989) Stishovite at the Cretaceous-Tertiary boundary, Raton, New Mexico. *Science*, **243**, 1182–1184.
- McQueen R.G., Fritz J.N., Marsh S.R. (1963) On the equation of state of stishovite. *J. Geophys. Res.* **68** (8), 2319–2322.
- Murakami M., Hirose K., Ono S., Ohishi Y. (2003) Stability of CaCl_2 -type and $\alpha\text{-PbO}_2$ -type SiO_2 at high pressure and temperature determined by in-situ X-ray measurements. *Geophys. Res. Lett.* **30** (5), 1207(4 p.).
- Oganov A.R., Ono S. (2004) Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO_3 in Earth's D" layer. *Nature*. **430**, 445–448.
- Ohtani E., Ozawa S., Miyahara M., Ito Y., Mikouchi T., Kimura M., Arai T., Sato K., Hiraga K. (2011) Coesite and stishovite in a shocked lunar meteorite, Asuka-881757, and impact events in lunar surface. *PHAS.* **108** (2), 463–466.
- Ono S., Ito E., Katsura T. (2001) Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Letters.* **190**, 57–63.
- Pressner J.L.B., Sikder A.M. (2002) Raman spectroscopic analysis of diamonds and their mineral inclusions from “lamproites” in the Capibary, San Pedro Dpto, Paraguay. Reprint, p. 1–18.
- Ringwood A.E. (1962) Mineralogical constitution of the deep mantle. *J. Geophys. Research.* **67** (10), 4005–4010.
- Ringwood A.E. (1975) Composition and petrology of the Earth's mantle. New York McGraw-Hill, 618 p.
- Sclar C.B., Young A.P., Carrison L.C., Schwarte C.M. (1962) Synthesis and optical crystallography of stishovite, a very high pressure polymorph of SiO_2 . *J. Geophys. Res.* **67** (10), 4049–4054.
- Sharp T.G., El Goresy A., Wopenka B., Chen M. (1999) A post-stishovite SiO_2 polymorph in the meteorite Shergotty: implications for impact events. *Science.* (284), 325–327
- Shim S.-H., Duffy T.S., Shen G. (2001) Stability and structure of MgSiO_3 perovskite to 2300-kilometer depth in Earth's mantle. *Science.* (293), 2063–2066.
- Sidorin I., Gurnis M., Helmberger D.V. (1999) Evidence for a ubiquitous discontinuity at the base of the mantle. *Science.* (286), 1326–1331.
- Smith E.M., Krebs M.Y., Genzel P.-T., Brenker F.E. (2022) Raman identification of inclusions in diamond. In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America. **88**, 451–474.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A. (2019) Evolution of Magmatic and Diamond-Forming Systems of the Earth's Lower Mantle. Springer Geology, 95 p.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II. Lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140** (1), 16–27.
- Tappert R., Stachel T., Harris J.W., et al. (2005) Mineral inclusions in diamonds from the Slave Province, Canada. *Eur. J. Mineral.* **17** (3), 423–440.

- Tripathi R. P., Mathur S. C., Truppt G., Chandracheknaram D. (2010) Occurrence of stishovite in the Precambrian Siwana Volcanic Province, Western Rajasthan, India. *Current Science*. **98** (1), 30–32.
- Tschauner O., Hujano S., Yang S., Humayun M., Stephanie W. L., Corer M. O., Bechtel H. A., Tischler J., Rossman G. (2021) Discovery of davemaoite, CaSiO_3 -perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science*. **374**, 6569, 891–894.
- Tsuchiya Y., Yagi T. (1989) A new, post-stishovite high-pressure polymorph of silica. *Nature*. **340**, 217–220.
- Wackerle J. (1962) Shock-wave compression of quartz. *J. Appl. Phys.* **55**, 922–937.
- Warr L. N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. **85** (3), 291–320.
- Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. (2007) Nanocrystalline hydrous aluminum silicate in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil). *Earth Planet. Sci. Lett.* **259** (3–4), 384–399.
- Zhang J., Liebermann R., Gasparik T., Herzberg C. T. (1993) Melting and subsolidus relations of SiO_2 at 9–14 GPa. *J. Geophys. Res.* **98** (B11), 19785–19793.

STISHOVITE – THE VARIABILITY OF GEHESIS UNDER EARTH'S CONDITIONS: PHYSICO-GEOCHEMICAL ASPECTS

Yu. A. Litvin†, A. V. Spivak*, A. V. Kuzyura

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences
Academika Osipyan Str., 4, Moscow District, Chernogolovka, 142432 Russia

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

Received: October 17, 2022

Revised: May 23, 2023

Accepted: September 4, 2023

Experimental data of studying the stishovite (SiO_2) genesis under the Earth's conditions are systemized. The *PT*-diagram of SiO_2 state up to 350 GPa and 3200 °C was drawn. The phase fields of quartz, coesite, stishovite, phase SiO_2 of CaCl_2 -type, seifertite (α - PbO_2 -type) and phase SiO_2 of pyrite-type were designated. The early accumulation of the Earth's mass in the period of meteorite accretion was accompanied with impact-in-waves genesis and underground disposal of stishovite which was completely assimilated with the global magma ocean of pyrolite composition. Crystallization of the magma ocean has been completed with a stratification of the mantle with the seismic boundaries between upper mantle, transition zone and lower mantle. The fractional ultrabasic-basic evolution of the mantle magmas was accompanied by peritectic reactions of ringwoodite+akimotoite and bridgmanite with stishovite formation. These reactions are revealed in physical-chemical experiments at 20 and 26 GPa. These reactions in the diamond-parental carbonate-silicate-carbon melts provided formation of stishovite with its capturing into diamonds as paragenic inclusions. The stishovite genesis is also connected with the global mantle convection as at subduction of the lithospheric plates with silica to the layer D", so at uplift of the superplumes from the layer D" up to the Earth's crust. The impact-meteoritic genesis of stishovite is restarted with formation of the Earth's crust.

Keywords: stishovite genesis, silica minerals, polymorphism, phase *PT*-diagram, bridgmanite, ringwoodite, akimotoite, peritectic reaction, lower mantle, transition zone, subduction, superplumes, experiment

Приложение

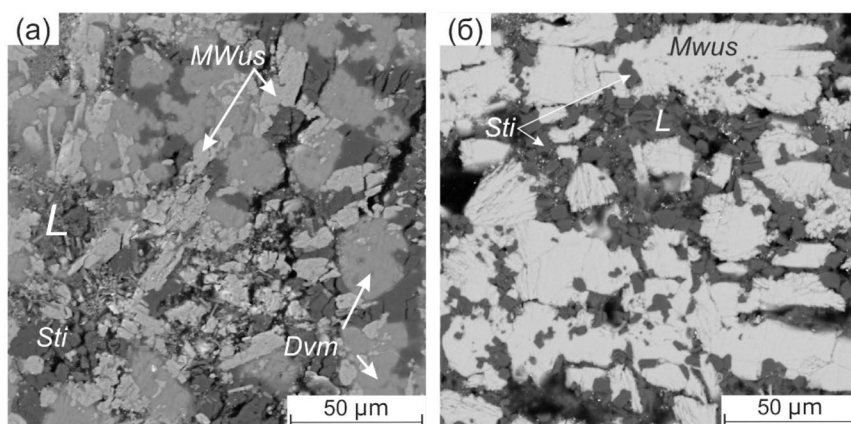


Рис. 1. Снимки СЭМ фаз базитовых ассоциаций переходной зоны $L + MWus + Sti + Dvm$ при 1200 °C: (а) $L + MWus + Sti$ при 1400 °C; (б) в результате закалки экспериментальных образцов с составами, соответствующими моновариантной котектике $L + MWus + Sti + Dvm$ при 20 ГПа. По данным (Литвин и др., 2021).

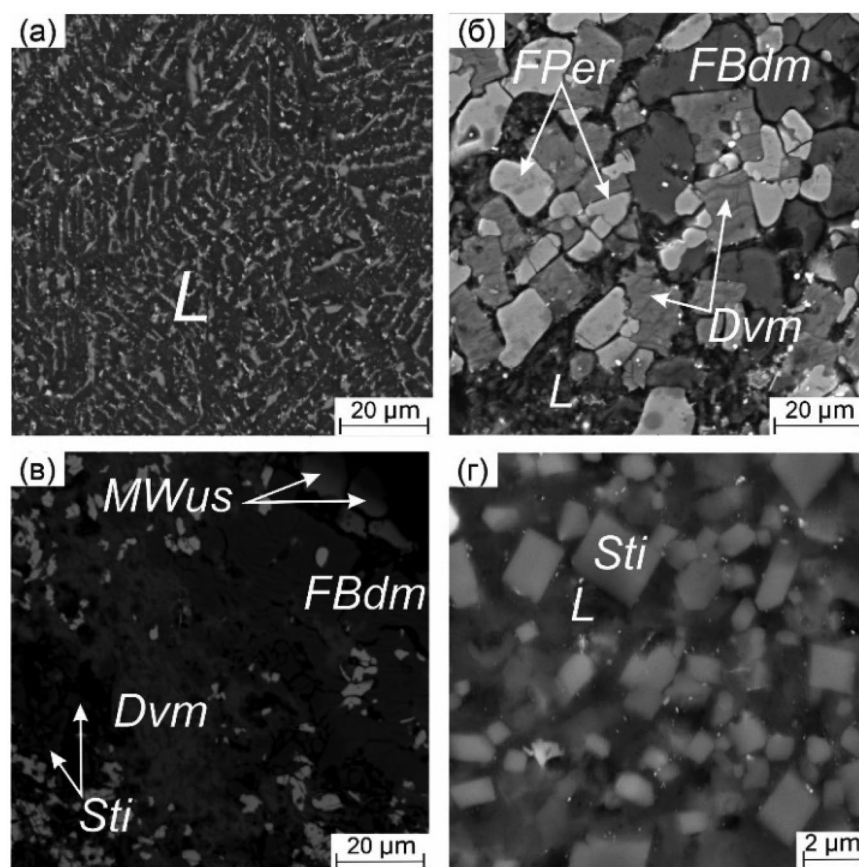


Рис. 2. Снимки СЭМ экспериментальных образцов при плавлении системы $Per - Sti - Wus - Dvm$ при 26 ГПа после закалки, в том числе: (а) полный расплав L при 2500 °C, (б) фазовая ассоциация симплекса $FPer + FBdm + Dvm$ при частичном плавлении (L) при 2000 °C, (в) фазовая ассоциация симплекса $FBdm + MWus + Sti + Dvm$ с промежуточными продуктами перитектической реакции бриджменита при 1650 °C, (г) ликвидусный стишовит Sti в расплаве L при 2500 °C. По данным (Spivak, Litvin, 2019).

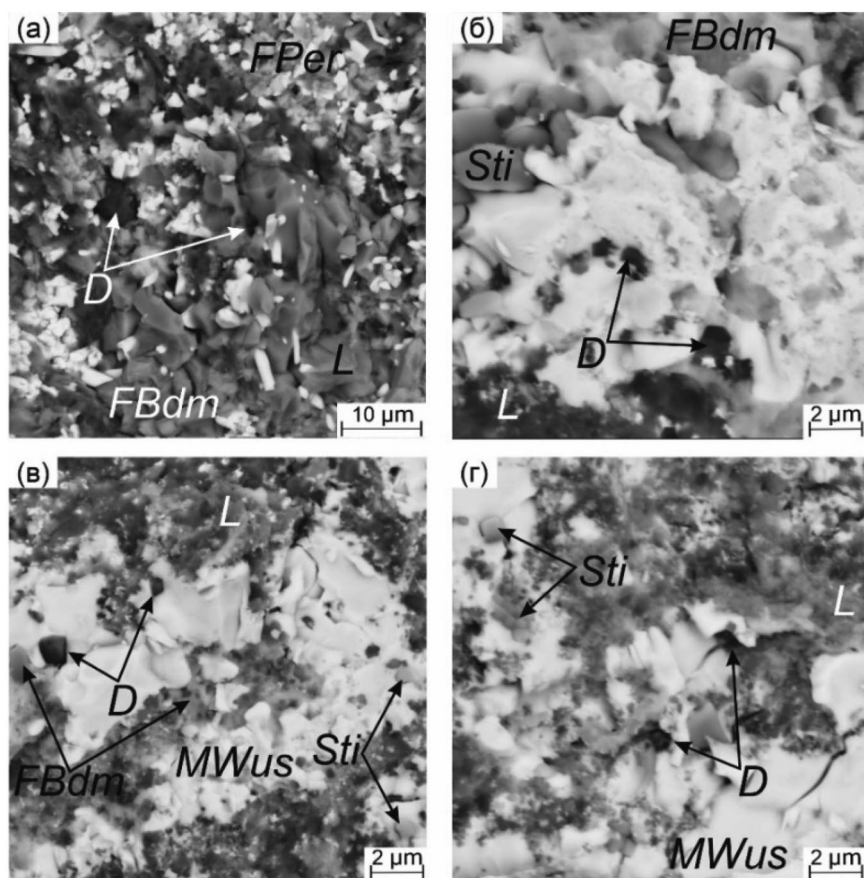


Рис. 3. СЭМ снимки экспериментальных образцов, полученных при кристаллизации алмазов и ассоциированных минеральных фаз в расплавах, пересыщенных растворенным углеродом, в политермическом сечении $(\text{MgO})_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50} - (\text{SiO}_2)_{30}(\text{FeO})_{20}\text{Carb}^*_{50}$: (см. рис. 9 с алмазообразующими составами 1, 2 и 3 при 26 ГПа и 1700 °С). Алмазоносные образцы после закалки: (а, состав 1) – $L + \text{алмаз } D + FPer + FBdm$; (б и в, состав 2) – $L + D + FBdm + Sti$ и $L + FBdm + MWus + Sti$; (г, состав 3) – $L + D + MWus + Sti$. По данным (Spivak, Litvin, 2019).