МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МИНЕРАЛОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ: НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ОЛИВИНА И ВОЛЛАСТОНИТА

© 2023 г. Почетный член Д. Ю. Пущаровский*

Московский государственный университет, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

**e-mail: dmitp01@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.
После доработки 04.07.2023 г.
Принята к публикации 18.08.2023 г.

Представлен обзор важных результатов изучения высокобарических (high-pressure, HP) минералов, достигнутых в 2018–2022 гг. Особый акцент сделан на характеристике открытых в этот период полиморфных модификаций оливина (асимовит, пуарьерит) и волластонита (брейит и дейвмаоит). Пуарьерит (ε-Mg_2SiO_4) содержит новый вид (Si,O)-цепочек с периодом в 1 тетраэдр. Соответственно структурная формула этой природной фазы – $Mg_2[SiO_3]O$, а его срастания с вадслеитом/рингвудитом в ударных хондритах подтверждают идею о том, что трансформация оливина в ригвудит происходит через образование пуарьерита. Найдено подобие отношений параметров элементарных ячеек волластонита (1T) при 8.9 ГПа и его синтетического аналога $CaGeO_3$. Отмечена устойчивость полиморфных модификаций волластонита (1T, 2M, псевдоволластонита и синтетического аналога брейита) в широком диапазоне глубин верхней мантии. Структуры и состав новых HP-минералов из импактных зон, метеоритов и алмазных включений несут информацию о сложной петрологии глубинных геосфер, которая не может проявиться в продуктах лабораторных экспериментов.

Ключевые слова: HP-трансформации минералов, HP-полиморфы оливина и волластонита, асимовит, пуарьерит, брейит, дейвмаоит

DOI: 10.31857/S0869605523050064, **EDN:** JCQCFU

ВВЕДЕНИЕ

Ультравысокие давления в глубинных оболочках Земли и ударные воздействия на внеземные метеориты сопровождаются образованием многих минералов с особым химическим составом и структурой. Современные представления о минералогии мантии Земли позволяют заключить, что ее разнообразие значительно шире, чем это предполагалось всего лишь 30–40 лет назад (табл. 1; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012). Характеристика допускаемых в глубинных геосферах минеральных фаз обогащает представления об их структурной топологии, координации атомов и других ключевых понятиях сравнительной кристаллохимии. Число этих фаз увеличивается. Стоит отметить, что еще недавно, в 1991 и в 2000 гг., структуры высокобарических (high-pressure, HP) силикатов описывались в рамках 12 и 20 структурных типов, соответственно. Однако уже сейчас, согласно (Krivovichev, 2021), свыше 160 силикатов, кристаллизующихся при высоком давлении, рассматриваются как представители более 115 структурных типов.

Таблица 1. Минералы глубинных геосфер (Пущаровский, 2022)
Table 1. Minerals of deep geospheres, after (Pushcharovsky, 2022); s.t. – structural type

Верхняя мантия	Оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$; ромбические (*Pbca*) и моноклинные (*P2/c*) пироксены $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$; гранат (пироп) $(Mg,Fe,Ca)_3(Al,Cr)_2Si_3O_{12}$; $KAlSi_3O_8$ – с.т. голландита
Переходная зона	Вадслеит β-$(Mg,Fe)_2SiO_4$ – асимовит Fe_2SiO_4 (с.т. вадслеита); рингвудит γ-$(Mg,Fe)_2SiO_4$ – аренсит Fe_2SiO_4 – с.т. шпинели; акимотоит $MgSiO_3$ (с.т. ильменита) – хемлеит $FeSiO_3$; мейджорит $Mg_3(Fe^{2+}Si)(SiO_4)_3$ (с.т. граната); $(Ca_{0.5}Mg_{0.5})Al_2Si_2O_8$ – с.т. голландита; стишовит SiO_2 – с.т. рутила TiO_2
Нижняя мантия	Бриджманит $MgSiO_3$ – хиросеит $FeSiO_3$; периклаз-вюстит (Mg,Fe)O; дейвмаоит $CaSiO_3$ – с.т. ромбического перовскита; $MgAl_2SiO_4$, карнегит $NaAlSiO_4$ – с.т. $CaFe_2O_4$; постстишовит SiO_2 – с.т. $CaCl_2$; сейфертит SiO_2 – с.т. α-PbO_2; граница с зоной D" – постперовскит $MgSiO_3$ – с.т. $CaIrO_3$

Примечание. с.т. – структурный тип.

Среди силикатов и оксидов плотные синтетические модификации кремнезема – аналоги коэсита и стишовита – стали первыми кристаллами, присутствие которых допускается в глубинных оболочках Земли и планет (Myahara et al., 2021). Искусственный аналог коэсита был синтезирован в 1953 г. при температуре 700 °С и давлении 4 ГПа. В 1960 г. минерал коэсит был открыт в песчаниках Аризонского импактного метеоритного кратера Метеор, также известного под названием Каньон Дьявола (Chao et al., 1960). Через два года там же была установлена более плотная (на 46% по отношению к коэситу) высокобарическая модификация кремнезема, получившая название стишовит (Chao et al., 1962). Третья еще более плотная полиморфная модификация кремнезема – минерал сейфертит со структурным типом α-PbO_2 – была найдена только в марсианских (Шерготти) и лунных метеоритах (El Goresy et al., 2008).

Из этих высокобарических модификаций кремнезема лишь коэсит связан с породами земного происхождения. Он был также найден в виде ксенолитов в содержащих алмаз кимберлитах. Кроме того, включения частично трансформировавшегося в кварц коэсита в крупных (до 25 см) кристаллах граната пироп-альмандинового состава позволили связать его образование с процессами высоко-барического метаморфизма и особенностями петрологии вмещающих его пород Западных Альп (Chopin, 1984). Моноклинная структура коэсита с плотностью на 14% выше по сравнению с кварцем представлена на рис. 1. В ее основе – каркас из власовитовых лент, содержащих характерные четверные кольца.

Среди природных объектов лишь включения в алмазах дают представления о глубинных минералах Земли. Вместе с тем, планетный материал, образование которого происходило при давлении, большем 35 ГПа, может служить источником для поиска возможных в мантийных условиях минеральных фаз. Поэтому минералы, присутствующие в метеоритах и в породах, залегающих вблизи земных импактных кратеров, становятся объектами детальных исследований.

В течение последующих десятилетий число высоко барических минералов значительно возросло. Полученные результаты расширили представления о минералогически возможных фазах глубинных геосфер. Новые возможности обработки геофизических (прежде всего сейсмотомографических) данных в сочетании с прогрессом в техническом обеспечении экспериментов, направленных на изучение состояния вещества в условиях высоких давлений и температур, позволили высказать новые идеи о составе, строении и эволюции Земли и ряда других планет (Пущаровский, Пущаровский, 2016). При этом в фокусе внимания оказались возможные структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли.

В настоящее время известно 44 минерала, сформировавшихся под давлением большим ~1 ГПа (рис. 2) (Miyahara et al., 2021). Среди них – ранее неизвестные полиморфные модификации важнейших породообразующих минералов: оливина (асимовит,

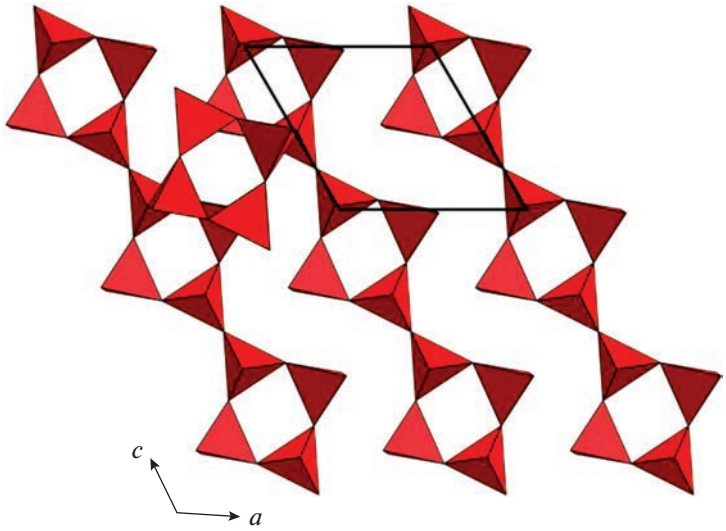

Рис. 1. Ленты власовитового типа, которые можно выделить в тетраэдрическом каркасе коэсита. Показано также четверное кольцо из ленты, расположенной на следующем уровне вдоль [010].
Fig. 1. The tetrahedral framework with vlasovite-like bands in the crystal structure of coesite. The 4-membered ring from the bands on the next level along [010] is outlined.

пуарьерит) и волластонита (брейит, дейвмаоит), которые были открыты в период с 2018 по 2021 гг. Новым результатам, полученным в результате их изучения, посвящена данная статья.

АСИМОВИТ И ПУАРЬЕРИТ – НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ОЛИВИНА, ОТКРЫТЫЕ В МЕТЕОРИТАХ

Во внеземных породах в ряде метеоритов была открыта большая группа силикатов. В их числе – мейджорит, акимотоит-хемлеит, вадслеит, рингвудит-аренсит и бриджманит. Согласно (Bindi et al., 2019), имеются убедительные основания считать, что содержащие их породы испытали высокобарические и высокотемпературные воздействия во внеземном пространстве. Эти минералы чрезвычайно важны для создания научных представлений о минералогии мантии Земли.

В 1936 британский кристаллограф Джон Бернал предположил, что скачок в скоростях сейсмических волн на глубине 400 км связан с перестройкой оливина в более плотную модификацию со структурой шпинели. После того, как начиная с 1950-х годов, были реализованы первые структурные эксперименты при высоких давлениях, трансформация оливина – одного из основных компонентов верхней мантии и метеоритов – привлекла особое внимание. В результате было установлено, что при возрастании давления оливин (форстерит, α-Mg_2SiO_4) на глубине 410 км сначала перестраивается в вадслеит β-Mg_2SiO_4, а далее на 520 км – в рингвудит γ-Mg_2SiO_4 со структурным типом шпинели (Akaogi, 2022). Таким образом, в верхней части переходной зоны вадслеит рассматривается как одна из главных минеральных фаз.

Впервые кристаллы β-Mg_2SiO_4 на 8% более плотные по сравнению с форстеритом и со структурой производной от структурного типа шпинели были получены и охарактеризованы А. Рингвудом и А.Мейджором в конце 60-х годов (Ringwood, Major, 1970). Спустя более 10 лет минерал того же состава, получивший название вадслеит, был от-

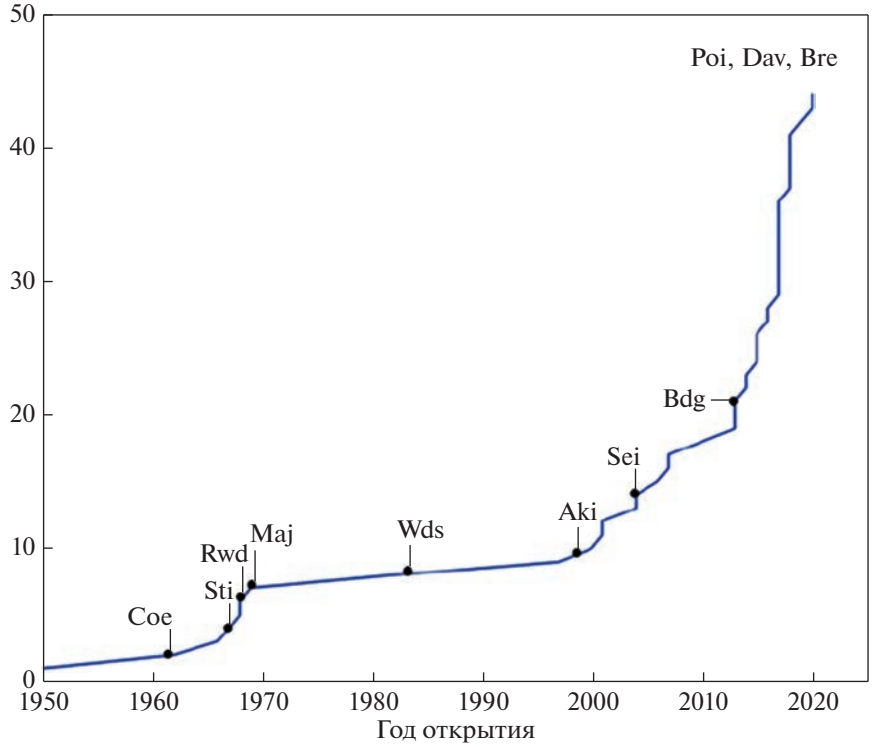

Рис. 2. HP-минералы из включений в алмазах, метеоритов и импактитов ($P > 1$ ГПа). По вертикальной оси указано число утвержденных комиссией ММА HP-минералов этих генетических типов. Сокращенные названия главных представителей, представляющих геофизический интерес: Coe – коэсит, Sti – стишовит, Rwd – рингвудит, Maj – мейджорит, Wds – вадслеит, Aki – акимотоит, Sei – сейфертит, Bdg – бриджманит, Poi – пуарьерит, Dav – дейвмаоит, Bre – брейит. По (Miyahara et al., 2021) с изменениями.

Fig. 2. HP-minerals discovered from the diamond inclusions, meteorites and rocks near terrestrial impact craters ($P >$ > 1 GPa). Vertical axis – the number of minerals accepted by IMA commission. Abbreviations correspond to names of the main minerals of geophysical interest: Coe – coesite, Sti – stishovite, Rwd – ringwoodite, Wds – wadsleyite, Maj – majorite, Aki – akimotoite, Bdg – bridgmanite, Sei – seifertite, Poi – poirierite, Bre – breyite, Dav – davemaoite; modified after (Miyahara et al., 2021).

крыт в хондритовом метеорите Тэнхэм, северо-восточная Австралия (Putnis, Price, 1979). Хотя со шпинелью у вадслеита есть ряд общих особенностей (расположение атомов O, близкое к кубической плотнейшей упаковке; одинаковая координация двух типов катионов и их соотношение в химической формуле), следует понимать, что между обеими структурами имеется важное отличие, связанное с объединением тетраэдров в структуре вадслеита в диортогруппы Si_2O_7 (рис. 3). Принимая во внимание эту особенность, его структурная формула должна быть представлена в виде $Mg_4[Si_2O_7]O$.

В отличие от β-Mg_2SiO_4 кристаллы железистого аналога β-Fe_2SiO_4 не были получены в лабораторных условиях. При давлении 15.2 ГПа и температуре 1973 K (параметры, соответствующие условиям переходной зоны) удалось получить синтетический аналог вадслеита с 40% фаялитовой компоненты. При больших содержаниях Fe исходный оливин сразу, минуя вадслеит, трансформируется в рингвудит. Однако недавно в микронных силикатных вкраплениях внутри двух (Fe, Ni)-хондритовых метеори-

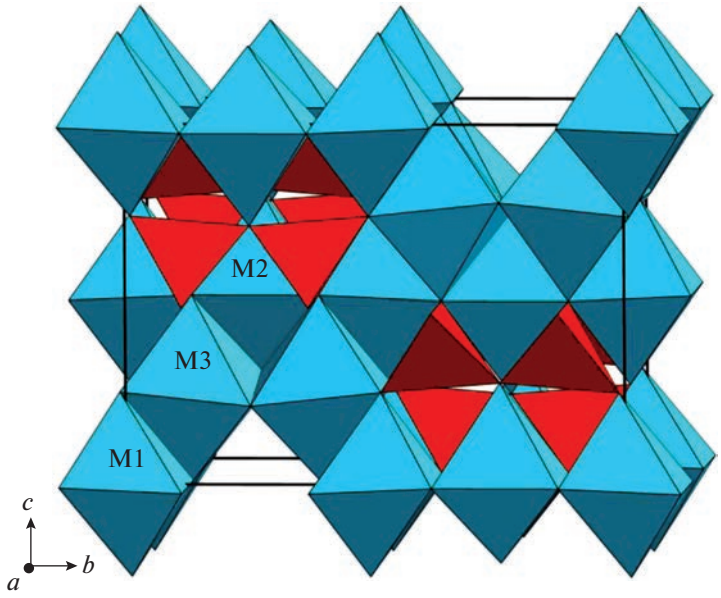

Рис. 3. Ромбическая структура вадслеита (пр. гр. *Imma*) с тремя неэквивалентными Mg-октаэдрами (голубой цвет). Диортогруппы Si_2O_7 выделены красным цветом. Согласно (Bindi et al., 2019) в структуре асимовита центральные катионы в M1 и M3 октаэдрах представлены преимущественно Fe, тогда как Mg-доминирующий катион находится внутри M2-октаэдра.

Fig. 3. The orthorhombic structure of wadsleite (sp. gr. *Imma*) with three nonequivalent Mg-octahedra (blue color). Si_2O_7-dimers are shown with red color. According to (Bindi et al., 2019) in the structure of asimovite M1 and M3 octahedra are Fe-dominant, whereas M2 octahedron is Mg-dominant.

тов Суйчжоу (Suizhou) L6, провинция Хубэй, Китай, и вблизи крупнейшего в мире медного рудника Эскондида (Minera Escondida) в каньоне Кебрада Чимборасо (Quebrada Chimborazo) на севере Чили, был открыт минерал со структурным типом вадслеита, но с преобладанием железа над магнием, названный асимовитом. Его состав соответствует идеализированной формуле $(Fe,Mg)_2SiO_4$ (Bindi et al., 2019). Этот минерал наряду с фаялитом и аренситом со структурным шпинели стал третьим полиморфом Fe_2SiO_4.

На глубине 660 км обоснована трансформация рингвудита в главные компоненты нижней мантии – $MgSiO_3$ со структурой перовскита и магнезиовюстит (Mg, Fe)O. Содержание оливина в верхней мантии приближается к 60%. Оставшиеся 40% содержат значительное количество гранатоподобных фаз и пироксенов. Поэтому чрезвычайно важна на этом рубеже, соответствующем границе переходной зоны и нижней мантии, перестройка мейджорита $Mg_3(Fe^{2+}Si)(SiO_4)_3$ со структурным типом граната и с частью кремния в 6-ной координации в перовскитоподобную фазу.

Сейсмотомографические карты позволяют заключить, что разница мантийных температур на одной глубине варьирует от 500 °C в верхней мантии до 2000 °C в нижней мантии, подтверждая представления о неоднородности мантии по латерали. Поэтому в более холодных частях верхней мантии и переходной зоны мейджорит, не меняя свой состав, сначала трансформируется в фазу со структурным типом ильменита, а далее вблизи 660 км – в перовскитоподобное соединение. Другой компонент верхней

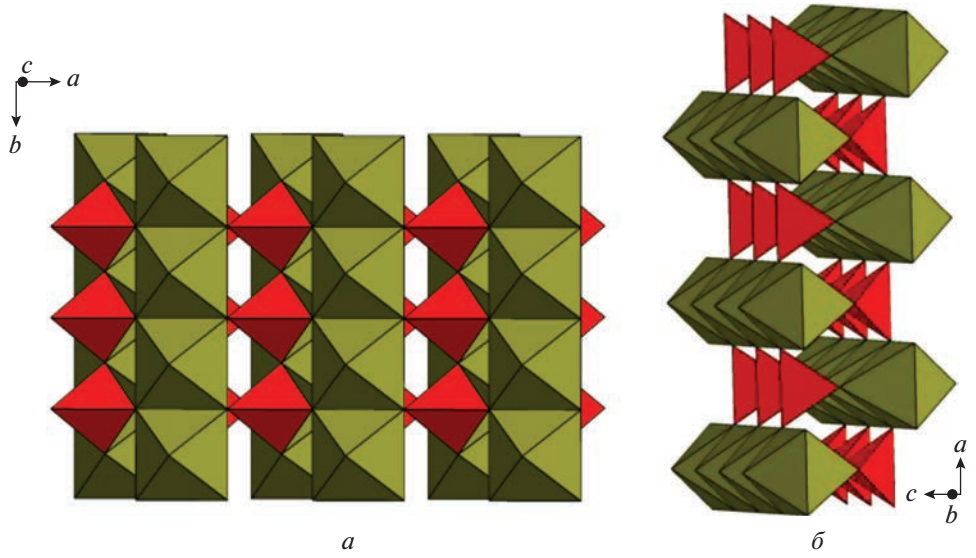

Рис. 4. Структура пуарьерита в проекциях вдоль [001] (*а*) и вдоль [010] (*б*). Построено на основе координат атомов из (Tomioka et al., 2021).
Fig. 4. The crystal structure of poirierite: projections along [001] (*a*) and along [010] (*б*); drawn using atomic coordinates from (Tomioka et al., 2021).

мантии – пироксен в переходной зоне перестраивается в гранатоподобную фазу. Новые результаты позволяют уточнить некоторые детали описанных перестроек основных минералов верхней мантии.

Гипотетическая “ε-модификация” Mg_2SiO_4, по данным (Madon, Poirier, 1983) рассматривается как промежуточная фаза в процессе перестройки структурного типа оливина (α) в структурный тип шпинели (γ). Недавно она была установлена в подвергнутых ударным воздействиям метеоритах и утверждена в качестве минерала пуарьерита (Tomioka et al., 2021). Срастания пуарьерита с вадслеитом/рингвудитом в ударных хондритах подтверждают идею (Madon, Poirier, 1983) о том, что ранее названная “ε-фаза” (минерал пуарьерит) сопровождает трансформацию оливина в ригвудит, которая происходит через образование пуарьерита (Miyahara et al., 2021).

Важно отметить, что в структуре пуарьерита открыт новый тип кремнекислородных цепочек $[SiO_3]$. Если принять во внимание наиболее броские черты кремнекислородных тетраэдрических комплексов, формирующих различные каркасы (таких как период цепочки, конфигурацию колец или их типы), то в настоящее время их число превысило 120 (Pushcharovsky et al., 2016). Таким образом, структура пуарьерита, представленная на рис. 4 и содержащая тетраэдрическую цепочку с периодом в 1 тетраэдр, по праву может считаться уникальной.

Ранее этот тип тетраэдрических цепочек был описан лишь в структуре синтетических кристаллов $CuGeO_3$ (Völlenkle et al., 1967; Green et al., 1994). При объединении двух цепочек пуарьерита образуются ленты $(Si,Al)_2O_5$ в структуре силиманита Al_2SiO_5. Соответственно структурная формула пуарьерита должна быть представлена в виде $Mg_2[SiO_3]O$ (Pekov, Pushcharovsky, 2023).

Однозвенная тетраэдрическая цепочка пуарьерита – абсолютно нехарактерный кремнекислородный комплекс для высокобарических силикатов. Его присутствие в

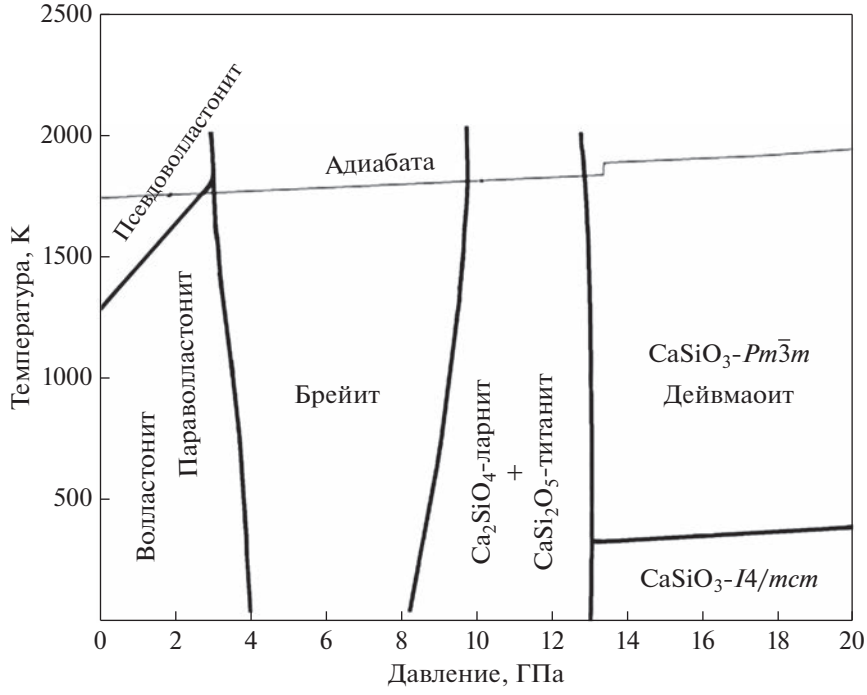

Рис. 5. Фазовые взаимоотношения в системе $CaSiO_3$. По (Сагатова и др., 2021) с изменениями.

Fig. 5. Phase diagram of the system $CaSiO_3$; modified from (Sagatova et al., 2021).

структуре этой переходной модификации Mg_2SiO_4 можно связать с ее метастабильной природой, подтверждением чего служат наномерные ламели, являющиеся результатом частичной трансформации вадслеита и рингвудита (Tomioka et al., 2021). Таким образом, можно допустить, что стабилизация энергетически невыгодной однозвенной (Si,O)-цепочки в структуре пуарьерита объясняется ее транзитным характером, тогда как на следующем этапе трансформации при повышении давления происходит ее деполимеризация, т.е. разрыв.

БРЕЙИТ И ДЕЙВМАОИТ – НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ АЛМАЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Ранее известные природные полиморфные модификации волластонита. Волластонит $CaSiO_3$ и его полиморфные модификации – главные Ca-силикаты, характеризуются значительным структурным разнообразием (Krivovichev, 2021; Milani et al., 2021) (рис. 5) и присутствуют в различных геологических формациях. В верхних частях земной коры образование триклинного волластонита (1T) с пироксеноидной структурой и его моноклинного политипа (2M) – параволластонита с удвоенной по сравнению с 1T элементарной ячейкой связано с особыми метаморфическими реакционными зонами (скарнами). Оба эти политипа наиболее распространены в природе и отличаются между собой способом укладки основных структурных элементов: трехрядных лент из Ca-полиэдров и тетраэдрических цепочек $[Si_3O_9]$ с периодом в 3 тетраэдра (рис. 6).

Различные сочетания модулей 1T и 2M политипов приводят к формированию волластонитовых сверхструктур, нередко с нарушенной периодичностью (3T, 4T и 5T). Образование конкретных политипных и полиморфных форм волластонита (рис. 7),

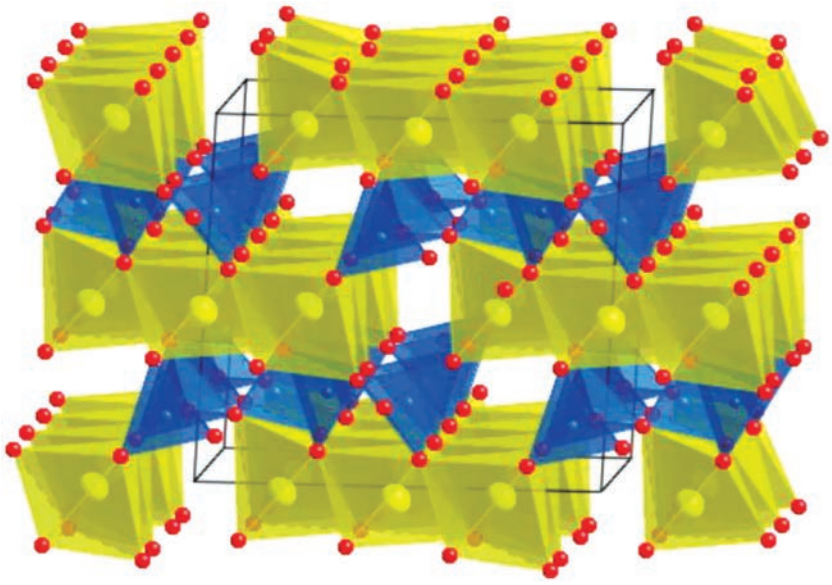

Рис. 6. Структура волластонита: трехрядные ленты из Ca-полиэдров выделены желтым цветом, а цепочки из Si-тетраэдров – синим цветом.
Fig. 6. The crystal structure of wollastonite-1T: Ca-polyhedra in the triple bands are shown with yellow color; Si-tetrahedra in the chains are blue.

связанное с достаточно высокой чувствительностью его структуры к изменению внешних условий, обуславливает важную роль этого минерала как свидетеля метаморфической истории вмещающих его пород.

В области температур выше 1125 °C при комнатном давлении устойчив третий полиморф волластонита, получивший название псевдоволластонит или α-волластонит (рис. 7, *в*). Первоначально предполагалось, что псевдоволластонит – это продукт лабораторных экспериментов, а также техногенных процессов, поскольку он был найден лишь в шлаке, цементе и керамических материалах. В дальнейшем оказалось, что псевдоволластонит – редкий минерал, установленный в трех месторождениях: в нефтяном поле Чиллингар (Иран) и в двух областях в Израиле. Эта полиморфная модификация волластонита, устойчивая при нормальном давлении и высокой температуре, типична для мелкозернистых роговиковых горных пород.

В структуре синтетического аналога псевдоволластонита присутствуют слои из не связанных между собой тройных колец Si_3O_9, чередующихся со слоями из Ca-октаэдров (Yang, Prewitt, 1999). В процессе исследования других синтетических аналогов этого минерала было выявлено несколько политипов, различающихся нарушенной последовательностью и взаимным сдвигом слоев из тригональных колец Si_3O_9.

Волластонит обычно содержит до 10 мол. % $FeSiO_3$ и $MgSiO_3$. В отличие от него, состав впервые исследованного в 2012 г. природного псевдоволластонита строго соответствует формуле $CaSiO_3$. Его структура, содержащая тройные кольца Si_3O_9, описана как четырехслойный политип и характеризуется моноклинной симметрией с пространственной группой $C2/c$ (Seryotkin et al., 2012).

Брейит и синтетические кристаллы $CaSiO_3$-валстромита. При давлении выше 3 ГПа и температуре ~1250–1500 K (Сагатова и др., 2021) образуется другая более плотная модификация волластонита, для которой первоначально в работе (Ringwood, Major, 1967) и позднее в (Essene, 1974) было предложено название волластонит II. Результаты

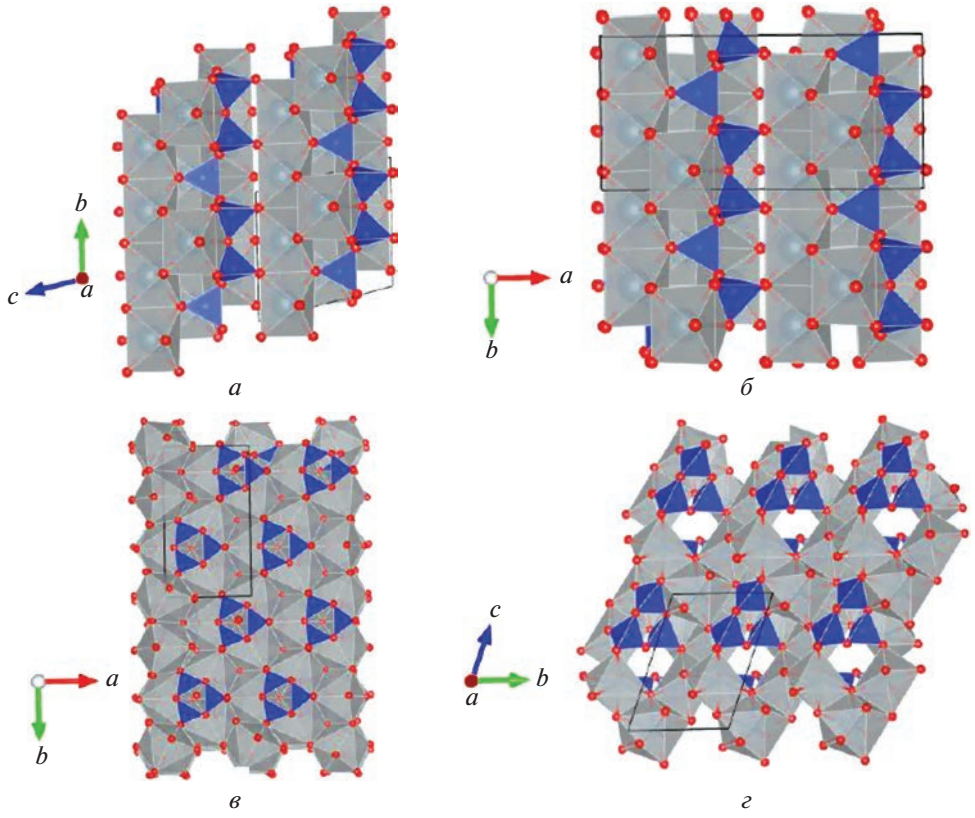

Рис. 7. Структуры волластонита и его полиморфных модификаций: (*а*) волластонит, (*б*) параволластонит-2M, (*в*) псевдоволластонит, (*г*) брейит (Milani et al., 2021).
Fig. 7. Structures of wollastonite and its polymorphous modifications: *а* – wollastonite (1T); *б* – parawollastonite-2M; *в* – pseudowollastonite; *г* – breyite (Milani et al., 2021).

первого рентгенодифракционного исследования этих синтетических кристаллов (Trojer, 1969) показали, что, как и псевдоволластонит, волластонит II содержит послойно расположенные тройные кольца Si_3O_9, чередующиеся со слоями из Ca-полиэдров. В последствие за этой фазой закрепилось название Ca-валстромит (Kanzaki et al., 1991).

В ходе исследования включения в алмазе из провинции Канкан в восточной Гвинее было установлено (Joswig et al., 2003), что параметры его элементарной ячейки очень близки к значениям, полученным для синтетических кристаллов, названных волластонитом II. Детальное сопоставление структур природного Ca-валстромита и синтетического волластонита II показало, что их главное отличие связано с противоположной ориентацией концевых вершин в кремнекислородных тетраэдрах тройных колец (рис. 8). При этом расположение катионов Ca и самих колец оказывается практически одинаковым (Joswig et al., 2003). $CaSiO_3$-валстромит устойчив в широком интервале температуры и давления, а свое название он получил благодаря структурному подобию с валстромитом $Ca_2BaSi_3O_9$, отличаясь от него лишь заменой Ba на Ca. В последние десятилетия в связи с интенсивными исследованиями состава верхней мантии его присутствие в алмазных включениях вместе с $CaSi_2O_5$ со структурой титанита и ларнитом (Ca_2SiO_4) привлекает особое внимание (Brenker et al., 2005; Anzolini et al., 2016).

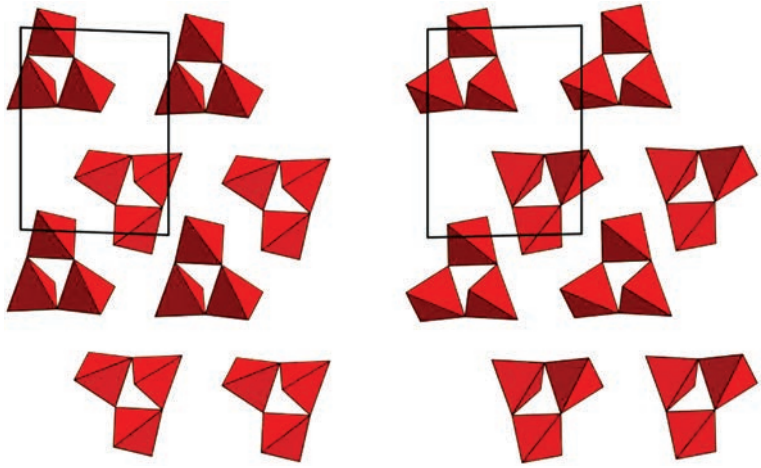

Рис. 8. Ориентация тройных тетраэдрических колец Si_3O_9 в структурах природного (*а*) и синтетического (*б*) Ca-валстромита. Построено по координатам из работ (Joswig et al., 2003) и (Trojer, 1969).

Fig. 8. Orientation of three-member tetrahedral rings Si_3O_9 in structures of the natural (*a*) and synthetic (*б*) $CaSiO_3$-walstromite. The atomic coordinates were used from (Joswig et al., 2003) and (Trojer, 1969).

Найденный во включениях в сверхглубинных алмазах $CaSiO_3$-валстромит недавно утвержден в качестве минерального вида под названием брейит (Brenker et al., 2020). Структура брейита представлена на рис. 9.

Внутри включений, описанных в сверхглубинных алмазах, брейит – второй по распространенности минеральный вид (первый – ферропериклаз). Его находка (Brenker et al., 2021) рассматривается как указание на связь самого кристалла алмаза и присутствующего в нем включения с нижней мантией или, по крайней мере, с наиболее глубокими горизонтами (>520 км) переходной зоны. Допускается, что брейит может образоваться при ослаблении давления до 10–12 ГПа внутри содержащего его включения из перовскитоподобного $CaSiO_3$ в процессе подъема к поверхности кристалла сублитосферного алмаза (Kaminsky, 2017). В отличие от кристалла брейита, рассмотренного в работе (Brenker et al., 2021), этот минерал (ранее – природный $CaSiO_3$-валстромит), сформировавшийся в результате указанного процесса, описан во включениях в алмазах, поднявшихся из более глубоких горизонтов нижней мантии. Например, такая находка в алмазе из шахты Летсенг (Лесото), зародившемся на глубине 750 км, детально охарактеризована в работах (Smith et al., 2016, 2017). Приведенная на рис. 5 фазовая диаграмма, согласно (Joswig et al., 1999), подтверждает возможность реакции распада перовскитоподобного $CaSiO_3$ внутри включений в кристалле алмаза: $3CaSiO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaSi_2O_5$ –титанит + β-Ca_2SiO_4 – ларнит при давлении ниже 12 ГПа. Дальнейшее снижение давления до 10 ГПа сопровождается образованием брейита.

Некоторые из таких нижне-мантийных алмазов относятся к категории, получившей название “CLIPPIR” (Cullinan-like, Large, Inclusion-Poor, Pure, Irregular, and Resorbed). Они кристаллизуется в интервале глубин 300–800 км, в отличие от литосферных алмазов, образующихся в верхней мантии в интервале глубин 120–220 км. Их включения содержат мелкие кристаллы редких силикатов и Fe-минералы. Это – достаточно небольшая группа, составляющая около 1% среди всех находок алмазов. Алмазы CLIPPIR рассматриваются как важный источник информации об условиях конвекционных процессов под древними кратонами внутри мантии. Кроме того, прояв-

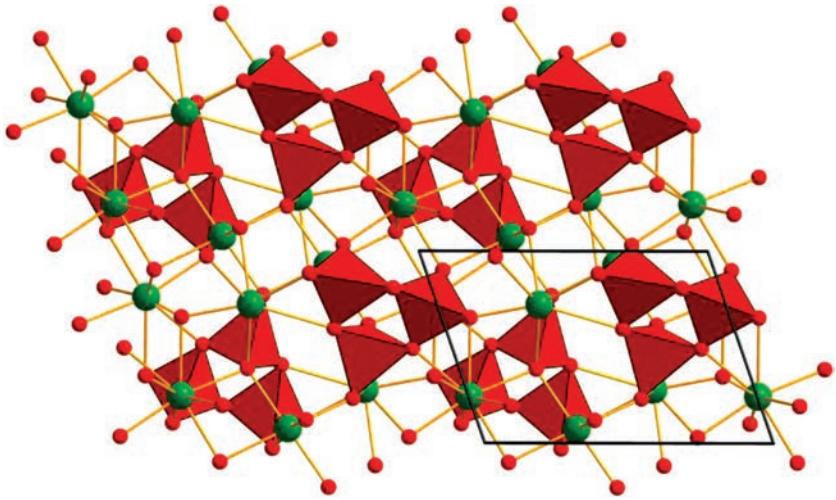

Рис. 9. Структура брейита в проекции на плоскость (001). Зеленые шары – атомы Ca. Красным цветом выделены тетраэдры колец Si_3O_9.

Fig. 9. Crystal structure of breyite in projection on the plane (001). Green balls – Ca atoms. The tetrahedra in the rings Si_3O_9 are shown with the red color.

ленный к ним особый интерес связан со специфической ассоциацией сравнительно небольшого количества включений в данных алмазах. Помимо указанных выше кальциевых силикатных фаз они содержат когенит (Fe, Ni)C_3, сплав Fe–Ni, пирротин с небольшим количеством акцессорных минералов в виде Fe-фосфата, Cr–Fe-оксида, Fe-оксида и мейджоритовый гранат (рис. 10) (Грязнов и др., 2019).

Следует отметить, что в работах, посвященных результатам структурных трансформаций волластонита под воздействием давления и температуры, используются разные названия для образующихся при этом модификаций. Первая перестройка волластонита в брейит происходит под влиянием обоих факторов. Под воздействием лишь давления в камере с алмазными наковальнями в структуре волластонита (волластонит I) при 8.3 ГПа фиксируется фазовый переход 1-го рода с образованием волластонита II[1], а затем при 19.2 ГПа – еще один переход, но уже 2-го рода с образованием волластонита III (рис. 11) (Milani et al., 2021). В обоих случаях сохраняется пространственная группа (P-1), но меняются размеры элементарной ячейки. Дифракционная картина волластонита II индицируется на основе сверхструктурной ячейки с размерами 1 × 1 × 2 по отношению к ячейке исходного волластонита, а волластонита III – 1 × 2 × 2. Во всех полиморфах сохраняются кремнекислородные цепочки волластонитового типа с периодом в три тетраэдра.

В структуре синтетических кристаллов $CaSiO_3$-валстромита при повышении давления в камере с алмазными наковальнями также фиксируются две трансформации (рис. 12). Первая из них, очевидно 1-го рода, происходит при 8.5 ГПа и сопровождается заменой пространственной группы P-1 на $C2/m$ (валстромит II). Вторая перестройка с заменой пространственной группы $C2/m$ на $P2_1/c$ (валстромит III) фиксируется в интервале давления 12–13 ГПа и с учетом плавного уменьшения объема элементарной ячейки рассматривается как фазовый переход 2-го рода. При этом тройные кольца из кремнекислородных тетраэдров сохраняются во всех трех модификациях.

[1] Для высокобарических модификаций волластонита в настоящее время нет общепринятой системы обозначений. В ряде работ (Trojer, 1969; Essene, 1974; Joswig et al., 2003) для синтетических кристаллов $CaSiO_3$-валстромита также используется название волластонит II.

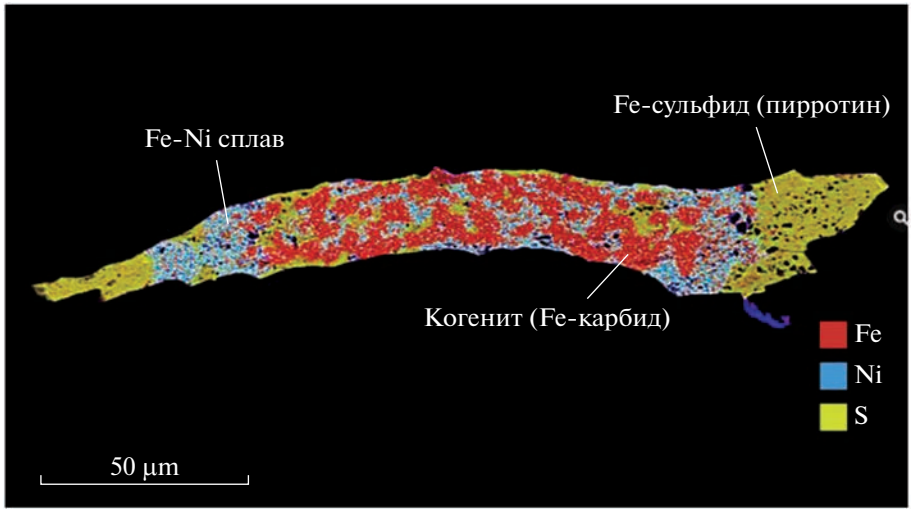

Рис. 10. Fe–Ni–C–S включение во фрагменте кристалла алмаза размером 2.14 карата из шахты Летсенг, Лесото (Smith et al., 2017).
Fig. 10. Fe–Ni–C–S inclusion in the fragment of the diamond crystal (2.14 Ct) from the Letšeng mine, Lesotho (Smith et al., 2017).

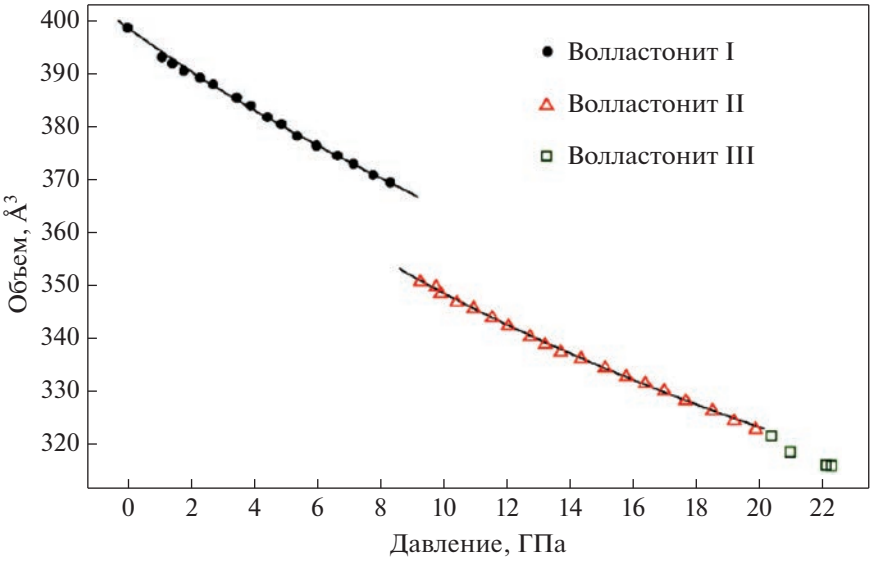

Рис. 11. Изменение объема элементарной ячейки волластонита под давлением (Milani et al., 2021).
Fig. 11. Evolution of volume of the $CaSiO_3$-wollastinite unit-cell under pressure (Milani et al., 2021).

Согласно (Chrappan Soldavini et al., 2022) параволластонит 2M при давлении 8.5 ГПа трансформируется с образованием триклинной структуры, а псевдоволластонит устойчив вплоть до 16 ГПа. Таким образом, сделан вывод об устойчивости волластонита и его полиморфных модификаций в широком диапазоне глубин верхней мантии.

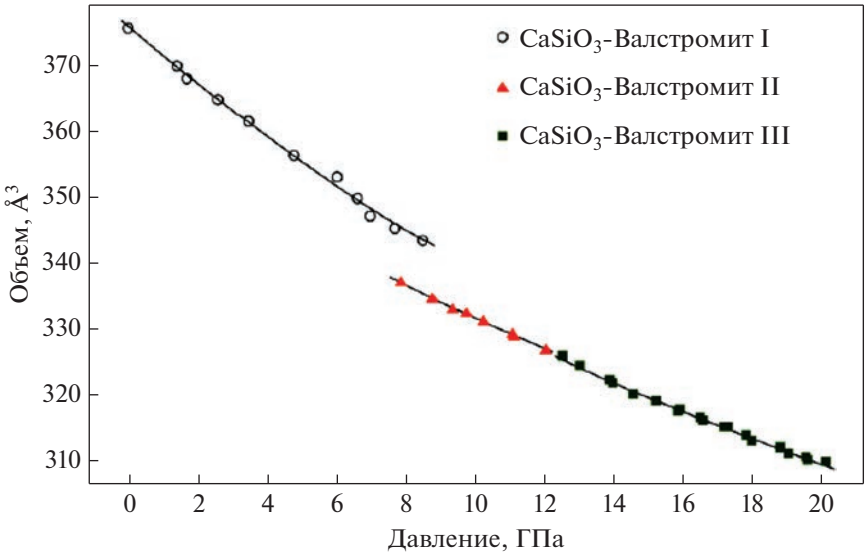

Рис. 12. Изменение объема элементарной ячейки $CaSiO_3$-валстромита под давлением (Milani et al., 2021).
Fig. 12. $CaSiO_3$-walstromite: Evolution of its unit-cell volume under pressure (Milani et al., 2021).

Представленные результаты исследования волластонита, валстромита, параволластонита и псевдоволластонита при высоком давлении были получены с использованием синхротронного излучения. В сравнительно недавнем прошлом структурные трансформации многих силикатов прогнозировались на основе их сопоставления с германатными аналогами (Ringwood, Major, 1967). Более 40 лет назад автору довелось работать с известным кристаллографом Ч. Пруитом, который поставил задачу вырастить и рентгенографически исследовать изоструктурные с волластонитом кристаллы $CaGeO_3$. Они были получены из эквимолярных количеств $CaCO_3$ и GeO_2 при их прокаливании в платиновой ампуле (T = 1430 °C, продолжительность опытов 5–6 ч) с последующим остыванием со скоростью 7.1°/ч в течение первых 20 ч. Дифрактометрически продукт идентифицирован как $CaGeO_3$. Результаты структурного исследования этих кристаллов были представлены в докторской диссертации автора, защищенной в 1984 г., а затем в монографии (Пущаровский, 1986). Зарубежным исследователям эти русскоязычные публикации оказались практически неизвестны и, вероятно, поэтому спустя более 10 лет результаты определения структуры $CaGeO_3$ вновь были приведены в статье (Barbier, Levy, 1997). Сравнение изменений параметров элементарной ячейки под воздействием давления у волластонита (Milani et al., 2021) с их отношением в кристаллах $CaGeO_3$ (табл. 2) подтверждает идею о подобии германатов с высокобарическими силикатами. Анализируя данные этой таблицы, следует иметь в виду, что вдоль наименее сжимаемой оси *b* вытянуты жесткие пироксеноидные цепочки Si_3O_9. Соответственно более сжимаемыми оказываются Ca-полиэдры. Поэтому в первую очередь при сжатии структуры волластонита изменяется отношение *a*/*c*, которое оказывается очень близким к аналогичным значениям в $CaGeO_3$.

Дейвмаоит $CaSiO_3$ – новый HP-минерал нижней мантии. Согласно современным представлениям, в качестве основных фаз нижней мантии допускаются ферропериклаз (Mg, Fe)O, бриджманит и $CaSiO_3$ со структурным типом перовскита. Объемное содержание CaSi-перовскита в погруженных базальтах срединно-океанических хребтов достигает 21–29% (Kaminsky, 2017). Таким образом, его значительное присутствие

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек волластонита (1T) (при 1 атм и при 8.9 ГПа) и его синтетического аналога $CaGeO_3$
Table 2. Unit cell parameters of wollastonite (1T) at 1 atm, at 8.9 GPa and of its synthetic analogue $CaGeO_3$

	Волластонит (Ohashi, 1984)	Волластонит (Milani et al., 2021)	Волластонит (8.29 ГПа) (Milani et al., 2021)	$CaGeO_3$ (Пущаровский, 1986)	$CaGeO_3$ (Barbier, Lévy, 1997)
a, Å	7.9258	7.934	7.684	8.1215	8.094
b	7.3202	7.3309	7.1945	7.5484	7.526
c	7.0653	7.079	6.895	7.2843	7.269
α	90.055	90.77	89.22	90.097	90.11
β	95.217	95.30	93.66	94.418	94.43
γ	103.426	103.41	103.62	103.439	103.44
$V_{яч}$	306.96	398.9	369.6	434.32	429.30
a/b	1.083	1.083	1.068	1.076	1.075
c/b	0.965	0.966	0.958	0.965	0.966
a/c	1.122	1.121	1.114	1.115	1.113

в нижней мантии снижает отношение Mg/Si и влияет на минералогию соответствующей зоны.

Захваченные в процессе роста кристаллов алмаза ферропериклаз, бриджманит и CaSi-перовскит выносятся к поверхности Земли без взаимодействия с породами окружающей мантии. Хотя химический состав всех включений не меняется, лишь у ферропериклаза сохраняется структурный тип NaCl. Так, в случае перовскитоподобного $CaSiO_3$ при подъеме в область умеренных глубин верхней мантии возникает брейит. При давлении большем 11–16 ГПа и температуре выше 1000 K, т.е. в условиях, соответствующих интервалу глубин переходной зоны (420–660 км) и нижней мантии (660–~2700 км), кубическая модификация $CaSiO_3$ сохраняется со структурным типом перовскита (пространственная группа $Pm\text{-}3m$).

Результаты экспериментов в камере с алмазными наковальнями показали, что при комнатной температуре в интервале давлений 27–156 ГПа синтетический Ca-перовскит стабилизируется в тетрагональной модификации $CaSiO_3$ с пространственной группой $I4/mcm$. Структура этой модификации характеризуется небольшими искажениями, вызванными поворотом SiO_6-октаэдров. Однако при температуре выше 500 K в указанном интервале давлений стабилизируется кубическая модификация $CaSiO_3$ (рис. 13). Недавно минерал с таким составом и с кубической структурой, получивший название дейвмаоит, был обнаружен во включении в алмазе с размером 4 × 4 мм из шахты Орапы, самого крупного по площади алмазного рудника в Ботсване (Tschauner et al., 2021).

Во многих более ранних публикациях $CaSiO_3$ со структурой перовскита рассматривается как геохимически наиболее важная и вероятная нижне-мантийная фаза, поскольку она содержит многие несовместимые в верхней мантии химические элементы. К ним относятся представители группы редких земель, крупные ионы литофильных элементов (LILE: K, Sr и Ba), Ti, а также такие генераторы тепловой энергии, как радиоактивные изотопы калия, тория и урана. Впервые на это обратили внимание Л. Лиу и А. Рингвуд (Liu, Ringwood, 1975), синтезировавшие перовскитоподобные кристаллы $CaSiO_3$ на основе пород базальтового и перидотитового состава при давлении и температуре нижней мантии. Поэтому дейвмаоит способен влиять на тепловой режим в глубинах мантии, где он термодинамически устойчив.

Характеризуя состав дейвмаоита и синтетических перовскитоподобных кристаллов $CaSiO_3$, следует отметить, что в обоих случаях среди LILE элементов фиксируется присутствие K. В проведенных экспериментах полученные на основе смеси перидотита и базальта срединно-океанических хребтов (MORB) образцы $CaSiO_3$ были обедне-

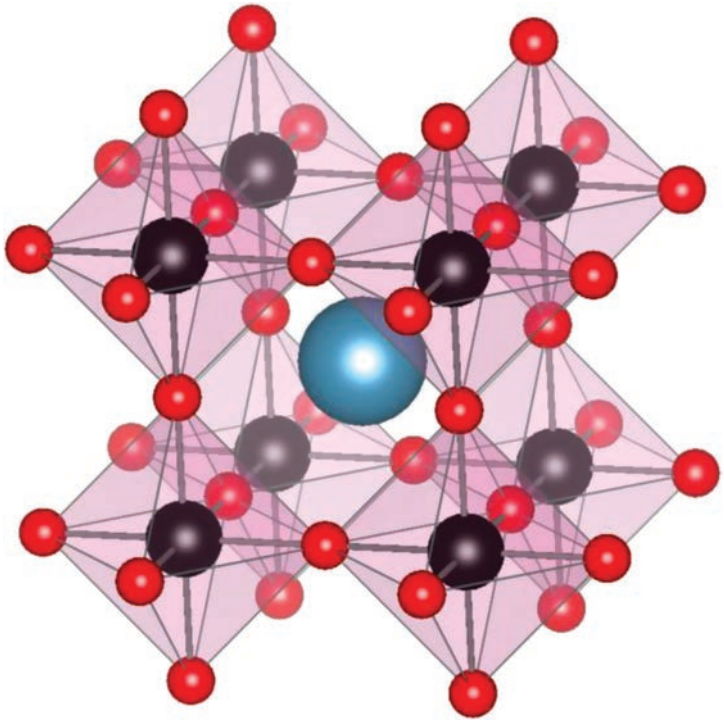

Рис. 13. Структура кубического перовскита, с которой кристаллизуется дейвмаоит $CaSiO_3$.

Fig. 13. Structure of the cubic perovskite: davemaoite $CaSiO_3$ crystallizes with this structure type.

ны K и обогащены Ti. Согласно (Tschauner et al., 2021), наоборот, низкое содержание Ti и высокое K в дейвмаоите отражает состав природной нижне-мантийной среды с возможностью метасоматоза, в который этот минерал может быть вовлечен. По-видимому, малое содержание Ti в дейвмаоите – это результат участия этого элемента в минералах, в составе которых он является основным компонентом. Среди них – полиморфная модификация ильменита – новый минерал люит (лиуит) $FeTiO_3$ со структурным типом ромбического перовскита, открытый в марсианском метеорите Шерготти (Ma et al., 2021). В свете этих заключений становится очевидной важность изучения высокобарических минералов, поскольку они несут информацию о сложной петрологии глубинных геосфер, которая не может проявиться в продуктах лабораторных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Автор благодарен академику С.В. Кривовичеву за советы и сделанные замечания и профессору Н.В. Зубковой за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Грязнов И.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Линденблот Е.С., Чепуров А.А., Соболев Н.В. Морфологические особенности кристаллов алмаза, возникающие при растворении в расплаве Fe–Ni–S при высоком давлении // Доклады РАН. **2019**. Т. 489. № 5. С. 497–501.

Пущаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, **1986**. 160 с.

Пущаровский Д.Ю. Современная кристаллография: полезна ли она наукам о Земле? // Вестник МГУ, серия 4, геология. **2022**. № 1. С. 3–23.

Пущаровский Д.Ю., Пущаровский Ю.М. Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планет земной группы. Вестник МГУ, серия 4, геология // **2016**. № 1. С. 3–9.

Сагатова Д.Н., Шацкий А.Ф., Сагатов Н.Е., Литасов К.Д. Фазовые взаимоотношения в системе $CaSiO_3$ до 100 ГПа и 2500 К // Геохимия. **2021**. Т. 66. № 8. С. 745–755.

Structural Transformations of Minerals in the Earth's Mantle: the New High Pressure Polymorphous Modifications of Olivine and Wollastonite

D. Yu. Pushcharovsky*

Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
**e-mail: dmitp01@mail.ru*

There are reviewed important results obtained in the studies of HP-minerals during 2018–2022 years. The emphasis is made on the characterization of HP-polymorphs modifications of olivine (asimovite, poirierite) and wollastonite (breyite and davemaoite) discovered in this period. The structure of poirierite (ε-Mg_2SiO_4) contains the unique silicate chain Si_3O_9 with one tetrahedron in its period. Consequently its structural formula is $Mg_2[SiO_3]O$, and its intergrowth with wadsleyite/ringwoodite in shocked chondrites support the idea that transformations of olivine into ringwoodite becomes via forming of poirierite. The close ratio of cell parameters in wollastonite (1T) at 8.9 GPa and its synthetic analogue $CaGeO_3$ exhibits the similarity of their structures. The HP/HT data confirm the stability of the wollastonite polymorph (1T, 2M, pseudowollastonite and synthetic analogue of breyite) at the upper mantle conditions. The crystal structures and composition of new HP-minerals discovered as inclusions in diamonds, in meteorites and in the rocks near terrestrial impact craters provide the richer information on the complicate petrology of deep-seated geospheres which cannot be obtained on the base of laboratory experiments.

Keywords: HP-transformations of minerals, HP-polymorphs of olivine and wollastonite, asimovite, poirierite, breyite, davemaoite

REFERENCES

Akaogi M. Olivine-modified spinel–spinel transitions. In: *High-Pressure Silicates and Oxides. Advances in Geological Science*. Singapore: Springer, **2022**. Ch. 5. P. 71–91

Anzolini C., Angel R.J., Merlini M., Derzsi M., Tokar K., Milani S., Krebs M.Y., Brenker F.E., Nestola F., Harris J.W. Depth of formation of $CaSiO_3$-walstromite included in super-deep diamonds. *Lithos*. **2016**. Vol. 265. P. 138–147.

Barbier J., Lévy D. Crystal structures of $Ca_5Ge_3O_{11}$ and wollastonite-type $GaGeO_3$. *Zeitschrift fur Kristallographie*. **1997**. Bd. 212. S. 519–528.

Bindi L., Brenker F.E., Nestola F., Koch T.E., Prior D.J., Lilly K., Krot A.N., Bizzarro M., Xie X. Discovery of asimowite, the Fe-analog of wadsleyite, in shock-melted silicate droplets of the Suizhou L6 and the Quebrada Chimborazo 001 CB3.0 chondrites. *Amer. Miner*. **2019**. Vol. 104. P. 775–778.

Brenker F.E., Vincze L., Vekemans B., Nasdala L., Stachel T., Vollmer C., Kersten M., Somogyi A., Adams F., Joswig W. Detection of a Ca-rich lithology in the Earth's deep (>300 km) convecting mantle. *Earth Planet. Sci. Lett*. **2005**. Vol. 236. P. 579–587.

Brenker F.E., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Harris J.W. Origin, properties, and structure of breyite: The second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. *Amer. Miner*. **2021**. Vol. 106. P. 38–43.

Chao E.C.T., Shoemaker E.M., Madsen B.M. First natural occurrence of coesite. *Science*. **1960**. Vol. 132. P. 220–222.

Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J., Milton D.J. Stishovite, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, AZ. *J. Geophys. Research*. **1962**. Vol. 67. P. 419–421.

Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Miner. Petrol*. **1984**. Vol. 86. P. 107–118.

Chrappan Soldavini B., Merlini M., Milani S. Structure determination of $CaSiO_3$ wollastonite polymorphs at HP/HT conditions by single crystal in-situ diffraction. In: *Proc. 4 Joint AIC – SILS Conference*. Trieste. 12–15 September **2022**. Contribution ID 79. 13 September 2022. https://eventi.mlib.ic.cnr.it/event/33/contributions/314/contribution.pdf

Essene E. High-pressure transformation in $CaSiO_3$. *Contrib. Miner. Petrol*. **1974**. 45. 247–250.

El Goresy A., Dera P., Sharp T.G., Prewitt C.T., Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B., Boctor N.Z., Hemley R.J. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *Eur. J. Miner*. **2018**. Vol. 20. P. 523–528.

Green M.A., Kurmoo M., Stalick J.K., Day P. The crystal structure and magnetic properties of $CuGeO_3$. *J. Chem. Soc. Chem. Comm*. **1994**. Vol. 17. P. 1995–1996.

Gryaznov L.A., Zhimulev E., Sonin V., Lindenblot E.S., Chepurov A., Sobolev N.V. Morphological features of diamond crystals resulting from dissolution in a Fe–Ni–S melt under high pressure. *Doklady Earth Sci*. **2019**. Vol. 489. N 2. P. 1449–1452. https://doi.org/10.1134/S1028334X19120122

Joswig W., Paulus E.F., Winkler B., Milman V. The crystal structure of $CaSiO_3$-walstromite, a special isomorph of wollastonite-II. *Zeitschrift fur Kristallographie*. **2003**. Bd. 218. S. 811–818.

Kaminsky F.V. The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure. Springer, **2017**. 331 p.

Kanzaki M., Stebbins J.F., Xue X. Characterization of quenched high pressure phases in $CaSiO_3$ system by XRD and Si^{29} NMR. *Geophys. Res. Lett*. **1991**. Vol. 18. P. 463–466.

Krivovichev S.V. High-pressure silicates: crystal chemistry and systematic. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc*.). **2021**. Vol. 150. N 5. P. 1–78.

Liu L., Ringwood A.E. Synthesis of a perovskite-type polymorph of $CaSiO_3$. *Earth Planet. Sci. Lett*. **1975**. Vol. 28. P. 209–211.

Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Prakapenka V. Discovery of feite ($Fe_2^{2+}(Fe^{2+}Ti^{4+})O_5$) and liuite ($GdFeO_3$-type $FeTiO_3$), two new shock induced, high-pressure minerals in the Martian meteorite Shergotty. In: *Proc. 52nd Lunar and Planetary Science Conference, held virtually, 15–19 March*, **2021**. LPI Contribution No. 2548, id.1681.

Madon M., Poirier J.P. Transmission electron microscope observation of α, β and γ-$(Mg, Fe)_2SiO_4$ in shocked meteorites: planar defects and polymorphic transitions. *Phys. Earth Planet. Inter*. **1983**. Vol. 33. P. 31–41.

Milani S., Comboni D., Lotti P., Fumagalli P., Ziberna L., Maurice J., Hanfland M., Merlini M. Crystal structure evolution of $CaSiO_3$ polymorphs at Earth's mantle pressures. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. P. 652. https://doi.org/10.3390/min11060652

Miyahara M., Tomioka N., Bindi L. Natural and experimental high-pressure, shock-produced terrestrial and extraterrestrial materials. *Progress Earth Planet. Sci*. **2021**. 8:59. https://doi.org/10.1186/s40645-021-00451-6

Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. The discovery of new minerals in modern mineralogy: Experience, implications and perspectives. In: *Celebrating the International Year of Mineralogy: Progress and landmark discoveries of the last decades* Eds. Bindi L. and Cruciani G. Springer, **2023**. Ch. 4. P. 69–99.

Pushcharovsky D.Yu. Structural Mineralogy of Silicates and their Synthetic Analogues. Moscow: Nedra, **1986.** 169 p. (*in Russian*).

Pushcharovsky D.Yu. Current crystallography: Is it helpful to Earth sciences? *Moscow University Geol. Bull*. **2022**. Vol. 77. N 2. P. 157–178.

Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M. The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review. *Earth-Science Reviews*. **2012**. Vol. 113. P. 94–109.

Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M. New insight into the composition and the structure of the deep layers of the terrestrial planets. Moscow University Geol. Bull. **2022**. Vol. 71. N 1. P. 1–7.

Pushcharovsky D.Yu., Zubkova N.V., Pekov I.V. Structural chemistry of silicates: new discoveries and ideas. *Struct. Chem*. **2016**. Vol. 27. P. 1593–1603.

Putnis A., Price G.D. High-pressure $(Mg, Fe)_2SiO_4$ phases in the Tenham chondritic meteorite. *Nature*. **1979**. Vol. 280. P. 217–218.

Ringwood A.E., Major A. Some high-pressure transformations of geophysical significance. *Earth Planet. Sci. Lett*. **1967**. Vol. 2. P. 106–110.

Ringwood A.E., Major A. The system Mg_2SiO_4–Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures. *Phys. Earth Planet. Inter*. **1970**. Vol. 3. P. 89–108.

Sagatova D.N., Shatskiy A.F., Sagatov N.E, Litasov K.D. Phase relations in $CaSiO_3$ system up to 100 GPa and 2500 K. *Geochem. Int*. 2021. Vol. 59. N 8. P. 791–800. https://doi.org/10.1134/S0016702921080073

Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Kokh S.N. Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context. *Lithos*. **2012**. Vol. 134–135. P. 75–90.

Smith E.M., Shirey S.B., Wang W. The very deep origin of the world's biggest diamonds. *Gems & Gemol*. **2017**. Vol. 53. No. 4. P. 388–403. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388

Tomioka N., Bindi L., Okuchi T., Miyahara M., Iitaka T., Li Z., Kawatsu T., Xie X., Purevjav N., Tani R., Kodama Y. Poirierite, a dense metastable polymorph of magnesium iron silicate in shocked meteorites. *Commun. Earth Environ*. **2021**. Vol. 2. N 1. P. 16

Trojer F.J. The crystal structure of a high-pressure polymorph of $CaSiO_3$. *Zeitschrift fur Kristallographie*. **1969**. Bd. 130. P. 185–206.

Tschauner O., Huang S., Yang S., Humayun M., Liu W., Gilbert Corder S.N., Bechtel H.A., Tischler J., Rossman G.R. Discovery of davemaoite, $CaSiO_3$-perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science*. **2021** Vol. 374(6569). P. 891–894. http://dx.doi.org/10.1126/science.abl8568

Völlenkle H., Wittmann A., Nowotny H. Zur Kristallstruktur von $CuGeO_3$. *Monatch Chem*. **1967**. Vol. 98. P. 1352–1357.

Yang H., Prewitt C.T. On the crystal structure of pseudowollastonite ($CaSiO_3$). *Amer. Miner*. **1999**. Vol. 84. P. 929–932.