

МИНЕРАЛОГИЯ ЛИТОСФЕРЫ

УДК 548.75:549.621.13

ВХОЖДЕНИЕ ВОДОРОДА В ФОРСТЕРИТ В СИСТЕМАХ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$
И $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—H}_2\text{O—C}$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 7.5—14.0 ГПа

К.Д. Литасов^{1,2}, А.Ф. Шацкий², Ю.Н. Пальянов¹, А.Г. Сокол¹, Т. Кацура³, Э. Отани²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Конюга, 3, Россия

² Department of Earth and Planetary Materials Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

³ Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, Tottori 682-0193, Japan

Эксперименты по растворимости H_2O в форстерите в системах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—H}_2\text{O—C}$ проведены при 7.5—14.0 ГПа и 1200—1600 °С. Содержание воды в полученных кристаллах варьирует от 448 до 1480 г/т, что на 40—70 % ниже, чем при аналогичных параметрах в системе форстерит—вода. Данное различие может объясняться более низкой активностью воды в карбонатсодержащем расплаве. Установлено, что количество воды в форстерите меняется систематически с изменением температуры и давления. Так, при 14 ГПа в системе форстерит—карбонат— H_2O содержание H_2O в форстерите уменьшается от 1140 г/т при 1200 °С до 450 г/т при 1600 °С, а при 8 ГПа остается постоянным или увеличивается от 550 до 870 г/т при 1300—1600 °С. Приводятся первые данные по D-H-содержащему форстериту. Установлены существенные различия в ИК спектрах D-H- и H-содержащего форстерита. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что присутствие CO_2 может оказывать существенное влияние на ширину зоны перехода оливин-вадслеит, т.е. на величину сейсмической границы 410 км, которая зависит от содержания воды в оливине и вадслеите.

Форстерит, вода, верхняя мантия, карбонат, углерод, флюид.

HYDROGEN INCORPORATION INTO FORSTERITE IN THE SYSTEMS $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$
AND $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—H}_2\text{O—C}$ AT 7.5—14.0 GPa

K.D. Litasov, A.F. Shatskiy, Yu.N. Pal'yanov, A.G. Sokol, T. Katsura, and E. Ohtani

Experiments on water solubility in forsterite in the systems $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—H}_2\text{O—C}$ were conducted at 7.5—14.0 GPa and 1200—1600 °C. The resulting crystals contain 448 to 1480 ppm water, which is 40—70% less than in the forsterite—water system under the same conditions. This can be attributed to lower water activity in the carbonate-bearing melt. The water content of forsterite was found to vary systematically with temperature and pressure. For instance, at 14 GPa, the H_2O content of forsterite in the system forsterite—carbonate— H_2O drops from 1140 ppm at 1200 °C to 450 ppm at 1600 °C, and at 8 GPa it remains constant or increases from 550 to 870 ppm at 1300—1600 °C. Preliminary data for D-H-bearing forsterite are reported. Considerable differences were found between IR spectra of D-H- and H-bearing forsterite. The results suggest that CO_2 can significantly affect the width of the olivine-wadsleyite transition, i.e., the 410 km seismic discontinuity, which is a function of the water content of olivine and wadsleyite.

Forsterite, water, upper mantle, carbonate, carbon, fluid

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накопилось значительное количество данных о том, что вода и водород играют важнейшую роль не только в приповерхностных геологических процессах, но и в глубинных процессах в мантии и, возможно, ядре Земли. Водород и связанные с ним дефекты в структуре минералов снижают вязкость пород [Mei, Kohlstedt, 2000a,b], усиливают лучистый теплоперенос [Hofmeister, 2004], снижают скорости и амплитуду сейсмических волн [Karato, Jung, 1998; Shito et al., 2006; Suetsugu et al., 2006], резко увеличивают электропроводность пород и диффузию основных элементов [Karato, 1990; Huang et al., 2005; Hier-Majumder et al., 2005; Hae et al., 2006]. В самых небольших количествах вода снижает температуру плавления пород на сотни градусов [Green, 1973; Hirose, Kawamoto, 1995; Litasov, Ohtani, 2002] и влияет на фазовые переходы [Litasov et al., 2005; Komabayashi, 2006]. Данные по геохимии

базальтоидов свидетельствуют о том, что в достаточно сухих и истощенных источниках базальтов срединно-океанических хребтов может содержаться до 200 г/т H_2O [Michael, 1988; Sobolev, Chaussidon, 1996; Ligi et al., 2005], а в источнике базальтов океанических островов до 1000 г/т [Jamtveit et al., 2001; Wallace et al., 2002; Dixon et al., 2002]. Если умножить массу верхней мантии на предполагаемое содержание воды (100—1000 г/т), это будет эквивалентно нескольким массам воды, сосредоточенной в Мировом океане [Smyth, Jacobsen, 2006].

В ходе экспериментальных исследований была установлена способность номинально безводных силикатов растворять существенное количество воды (например, до 2—3 мас.% H_2O в высокобарических модификациях оливина, вадслеите (β - $(Mg,Fe)_2SiO_4$) и ригвудите (γ - $(Mg,Fe)_2SiO_4$) [Inoue, 1995; Kohlstedt et al., 1996]). Строго говоря, мы не можем использовать термин «вода» применительно к глубинному веществу Земли. Обычно вода входит в структуру высокобарических минералов в виде структурно связанного протона, образующего гидроксил-ион (OH^-). И даже в высокобарических расплавах вода находится преимущественно в виде гидроксила. Для удобства в большинстве работ содержание водорода или гидроксил-иона в минералах выражается в процентном содержании H_2O . Ниже при использовании терминов «вода» или H_2O следует иметь в виду данное ограничение.

Оливин является основным минералом верхней мантии (около 60 % в пиrolитовой модели), он стабилен до глубины 410 км и является ликвидусной фазой перидотита при давлении до 14—15 ГПа [Herzberg, Zhang, 1996]. Поэтому растворимость воды в оливине является на протяжении многих лет важным объектом исследования. На возможность вхождения гидроксильных групп в оливины и пироксены указывал В.С. Соболев [1973]. Природные оливины содержат до 400 г/т H_2O (обычно 10—100 г/т и меньше) [Bell, Rossman, 1992; Bell et al., 2004; Matsuyk, Langer, 2004]. Однако некоторые глубинные оливины, вынесенные на поверхность базальтовыми или кимберлитовыми расплавами, свидетельствуют о частичной или полной потере воды во время подъема на поверхность (вследствие быстрой диффузии водорода через оливин) [Demouchy et al., 2006]. Поэтому измеренные содержания H_2O в мантийных оливинах отражают, скорее всего, нижний порог концентраций при высоком давлении.

Растворимость воды и механизмы вхождения водорода в структуру оливина интенсивно исследовались в экспериментах при высоких давлениях и температуре. Одним из важных свойств является увеличение содержания H_2O в оливине с ростом давления [Kohlstedt et al., 1996; Mosenfelder et al., 2006; Bali et al., 2008]. Максимальные концентрации 8900 г/т (0.89 мас.%) были установлены в форстерите, полученном при 12 ГПа и 1250 °С в системе форстерит— H_2O [Smyth et al., 2006]. Кроме давления на растворимость H_2O в оливине влияют температура [Zhao et al., 2004; Smyth et al., 2006; Litasov et al., 2007a; Литасов и др., 2009], активность MgO и SiO_2 в системе [Matveev et al., 2001; 2005; Lemaire et al., 2004], активность H_2O в расплаве [Hirschmann et al., 2005], содержание FeO [Zhao et al., 2004], окислительные условия (фугитивность кислорода) [Mosenfelder et al., 2006] и в меньшей степени наличие примесных компонентов [Kent, Rossman, 2002; Berry et al., 2005].

В настоящее время система форстерит— H_2O исследована достаточно детально в широком интервале температур и давлений. Поэтому следующим шагом должно стать изучение сложных систем с летучими компонентами, более близких по составу к природным. Известно, что кроме воды (водорода) в мантии может содержаться большое количество других летучих компонентов, таких как углекислота, метан, галоиды, сера, азот и т.д. Главными из них, наряду с водой, являются углекислота и метан. Наличие карбонатов и углерода в мантии подтверждается как по данным экспериментов (магнезит, или алмаз в определенных окислительных условиях, остается стабильным при температуре субдукции, а также вдоль средней мантийной геотермы [Katsura, Ito, 1990; Ghosh et al., 2009; Litasov, Ohtani, 2009]), так и по результатам изучения мантийных ксенолитов и включений в алмазах [Navon et al., 1988, 2003; Hauri et al., 1993; Rudnick et al., 1993; Sobolev et al., 1998; Promprated et al., 2004; Taylor, Anand, 2004; Logvinova et al., 2008]. Во многих работах отмечается значение щелочных карбонатов, понижающих вязкость и температуру плавления мантийных пород как важнейшего метасоматизирующего агента в мантии [Шацкий и др., 2002]. Особая роль в процессах алмазообразования, которым было посвящено большое количество работ В.С. Соболева [1960; и др.], отводится ультракалиевым жидкостям, захватываемым алмазами и находящимся вместе как с перидотитовыми, так и эклогитовыми минеральными включениями [Navon et al., 2003; Izraeli et al., 2004]. Высокие содержания калия, углекислоты и воды установлены во многих рассолах, законсервированных в алмазах. Влияние состава систем, моделирующих мантийные алмазообразующие среды на процессы нуклеации и роста алмаза, экспериментально исследовано в работах [Pal'yanov et al., 1999, 2007; Пальянов и др., 2005; Sokol, Pal'yanov, 2008].

В данной статье мы исследовали влияние углеродсодержащих сред (K - Mg -карбоната и C) на вхождение водорода в форстерит в системах Mg_2SiO_4 — $K_2Mg(CO_3)_2$ — H_2O (далее форстерит— H_2O —карбонат (ФНК)) и Mg_2SiO_4 — H_2O — C (ФНС) при давлении 7.5—14.0 ГПа и температуре 1200—1600 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходного материала использовался синтетический форстерит или эквивалентная по стехиометрии смесь оксидов. Вода была добавлена в виде $Mg(OH)_2$ с сохранением соотношения MgO/SiO_2 или в виде дистиллированной воды (в системе ФНС). В большинстве экспериментов в системе ФНК для получения крупных кристаллов использовался метод роста кристаллов из раствора в поле температурного градиента [Shatskiy et al., 2007]. В качестве растворителя использовалась смесь гидрокарбоната калия и брусита (табл. 1, рис. 1, А). Во всех экспериментах в системе ФНК мольное соотношение $H_2O/(H_2O + CO_2)$ составляло 0.5.

Эксперименты в системе ФНК при давлении 8—14 ГПа и температуре 1200—1600 °С (табл. 2) проводились с использованием 1000- и 5000-тонного гидравлических прессов в Университете Окаяма (г. Мисаса, Япония) [Ito, Takahashi, 1989; Shatskiy et al., 2007]. В опытах применялась двухступенчатая конфигурация многопуансонного блока типа 8-6 «Кавай». Внутренняя ступень состояла из восьми кубических пуансонов из карбида вольфрама с треугольными рабочими площадками размером 8.0 и 6.0 мм. Один эксперимент (К-296Н) был проведен на 1000-тонном прессе в Университете Тохоку (г. Сендай, Япония) с использованием сходной методики. В качестве среды, передающей давление образцу, использовались спеки на основе оксидов магния и циркония. Нагрев осуществлялся с помощью цилиндрического нагревателя из хромита лантана. Образец в запаянной платиновой капсуле размещался в центре нагревателя и электроизолировался втулкой из MgO (см. рис. 1). В опытах А-1113/5С, А-1108/5С и А-778/1С размещались две капсулы: с системой ФНК и системой форстерит + H_2O (ФН). Капсулы располагались симметрично относительно температурного поля нагревателя. Результаты экспериментов в системе ФН включены в другую работу [Литасов и др., 2009] и рассмотрены для сравнения в разделе «Обсуждение результатов». Калибровка по давлению проводилась при температуре 1500 °С, используя фазовые превращения коэзит—стишовит (в системе SiO_2) [Zhang et al., 1996] и оливин—вадслеит [Katsura et al., 2004] в системе Mg_2SiO_4 . Измерение температуры осуществлялось с помощью термпарного датчика $W_{97}Re_3-W_{75}Re_{25}$. Каждый опыт проводился в следующей последовательности: создание давления, нагрев со скоростью 50 °С/мин, выдержка при заданной температуре, закалка со скоростью ~1000 °С/мин, снижение давления.

Эксперименты в системе ФНС при давлении 7.5 ГПа и температуре 1200—1600 °С (см. табл. 2) проводили на аппарате «разрезная сфера» в Институте геологии и минералогии СО РАН [Пальянов и др., 1997]. Основные отличия состояли в конфигурации многопуансонного блока типа 8-6. Внутренняя ступень пуансонов из карбида вольфрама представляла собой октаэдр, разрезанный на шесть сегментов с прямоугольными рабочими площадками. Ячейка высокого давления в форме тетрагональной призмы

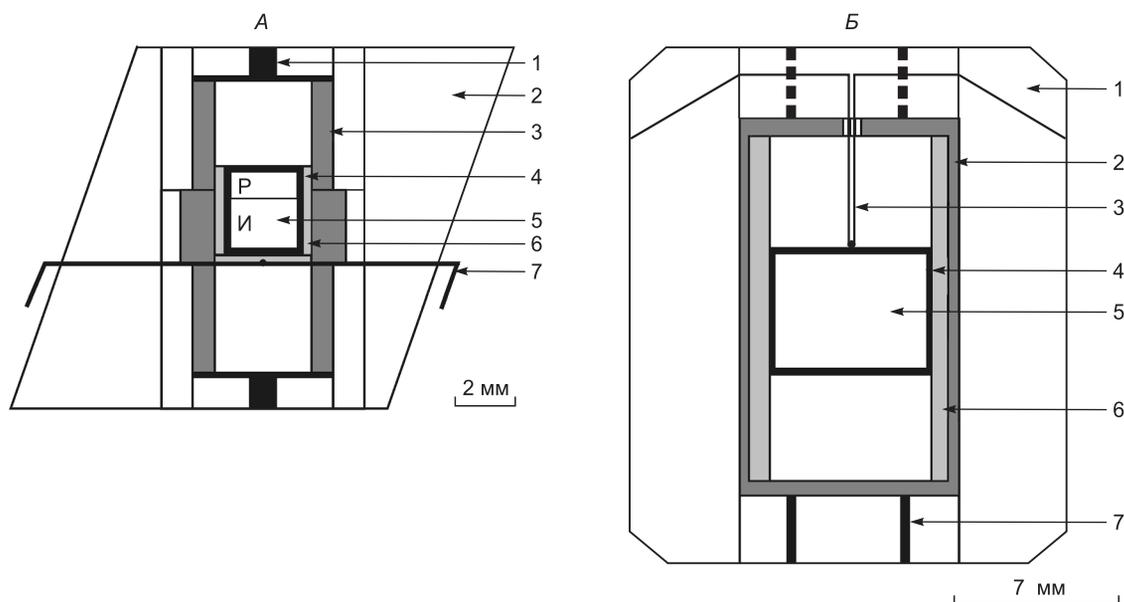


Рис. 1. Схематические разрезы ячеек высокого давления.

А — ячейка 14/6 мм (14 мм — ребро октаэдрического контейнера ZrO_2 , 6 мм — усечение углов кубических наковален из карбида вольфрама) (Университет Окаяма): 1 — Мо электрод, 2 — ZrO_2 контейнер, 3 — нагреватель ($LaCrO_3$), 4 — Pt капсула, 5 — образец (И — источник, Р — растворитель), 6 — электроизолятор (Сг-содержащий MgO), 7 — термпара ($W_{97}Re_3-W_{75}Re_{25}$). Б — тетрагональная призма 19 × 19 × 22 мм (Институт геологии и минералогии СО РАН): 1 — ZrO_2 контейнер, 2 — графитовый нагреватель, 3 — термпара ($Pt_{94}Rh_6-Pt_{70}Rh_{30}$), 4 — Pt капсула, 5 — образец, 6 — электроизолятор (MgO), 7 — Мо электрод.

Таблица 1. Исходные составы для экспериментов в системе ФНК (мас.%)

Образец	SiO ₂	MgO	K ₂ O	CO ₂	H ₂ O
Источник	42.71	57.29	—	—	—
Растворитель	—	15.59	36.44	34.05	13.93
K-296H*	30.45	40.85	14.93	9.77	4.00
A-1113/5C	31.77	42.62	13.32	8.72	3.57
A-684/5	28.19	37.81	17.69	11.57	4.74
A-1108/5C	28.37	38.05	17.47	11.43	4.68
A-778/1C	31.28	41.95	13.93	9.11	3.73
A-650/5	28.19	37.81	17.69	11.57	4.74
A-1083/5	36.92	49.53	7.05	4.61	1.89

* Гомогенная смесь без разделения на источник и растворитель.

Таблица 2. Условия и результаты экспериментов

№ образца	Давление, ГПа	Температура, °C	Время, ч	Продукты	H ₂ O, г/т	
					А	Б
Форстерит—K ₂ Mg(CO ₃) ₂ —H ₂ O						
K-296H	8.0	1200	12	Фo + P	527	178
A-1113/5C	8.0	1300	3	»	543	181
A-684/5	8.0	1400	4	»	554	194
A-1108/5C	8.0	1600	1.5	»	867	304
A-778/1C	13.0	1200	5	»	1135	464
A-650/5	14.0	1500	20	»	961	372
A-1083/5	14.0	1600	6	»	448	163
Форстерит—H ₂ O—C						
P-1136-2	7.5	1200	40	Фo + A + P	1202	482
P-1097-2H	7.5	1400	40	»	1391	552
P-1118-2	7.5	1400	40	»	1480	586
P-1097-2D*	7.5	1400	40	»	1364	539
P-716-2	7.5	1600	40	»	980	307

Примечание. Фo — форстерит, P — расплав, A — алмаз. Соотношения компонентов (мас.%): обр. P-1136-2, P-1097-2H и P-716-2: Фo = 71, H₂O = 13, C = 16; обр. P-1118-2: Фo = 61, H₂O = 18, C = 21. Содержание воды в форстерите, рассчитанное по калибровкам ИК спектров из работ [Bell et al., 2003] — A, [Paterson, 1982] — Б.

* Опыт в системе форстерит—D₂O—C (измеренное содержание D₂O = 2720 г/т).

изготавливалась из композита на основе оксида циркония. Создание и контроль температуры осуществлялись соответственно с помощью цилиндрического графитового нагревателя и Pt₉₄Rh₆-Pt₇₀Rh₃₀ термопары. В одном из опытов (P-1097) использовали две капсулы. Первая — была с обычным составом (см. табл. 2), а во вторую — был помещен исходный материал форстерит + D₂O + C в сходных пропорциях с составом ФНС. D-форстерит предполагается использовать для структурных исследований методом нейтронной дифрактометрии. Особенности калибровки давления и температуры приведены в работе [Pal'yanov et al., 2002].

При идентификации продуктов экспериментов использовались микрозондовый анализ (микроанализатор JEOL JXL8800M Superprob, Университет Тохоку) и рентгеновская дифрактометрия (микродифрактометр MacScience M18XSE, Университет Окаяма). При микрозондовом анализе применялись типовые условия съемки (ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 10 нА) и специальная программа для более точного определения катионных соотношений в форстерите с постоянным контролем стандартов и синтетических кристаллов форстерита, не содержащих H₂O.

Инфракрасные (ИК) спектры форстерита были получены с использованием спектрометра JEOL Diamond 20, укомплектованного МСТ-детектором в Университете Тохоку, при комнатной температуре в интервале от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Поляризованные спектры были получены для плоскополированных пластинок толщиной 0.07—0.40 мм, изготовленных из кристаллов форстерита, предварительно ориентированных параллельно кристаллографическим осям с точностью около 10—15°. В качестве подложки использовались тонкие пластинки KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Условия и результаты опытов и содержания H_2O в форстерите суммированы в табл. 2. В большинстве экспериментов форстерит являлся единственной силикатной фазой и образовывал крупные (до 1—2 мм) прозрачные кристаллы. Для исследования методом ИК спектроскопии мы выбирали образцы, не содержащие включений, однако анализ нескольких кристаллов, содержащих небольшое количество флюидных и минеральных включений (состав которых не определялся), показывал практически одинаковые результаты. Идентификация фаз в карбонатной составляющей опытов и определение ее состава не проводилось, так как полученная масса рыхлого закалочного материала обычно содержит существенное количество воды и карбонатов, что препятствует полировке для определения состава. В системе ФНС кроме форстерита были получены кристаллы алмаза.

Представительные ИК спектры форстерита показаны на рис. 2. При давлении 8 ГПа спектры форстеритов в системе ФНС очень похожи при температуре 1200—1600 °С. Выраженные узкие симметричные полосы поглощения гидроксил-иона наблюдаются на ИК спектрах с направлением поляризации вектора напряженности электрического поля световой волны (**E**) параллельно кристаллографической оси *a* (наиболее короткой для форстерита) и расположены в области 3612, 3579 и 3566 cm^{-1} . Более мелкие линии присутствуют в области 3533 и 3480 cm^{-1} . В ИК спектрах с **E**//*b* наиболее выражены широкая линия в области 3550 cm^{-1} и узкие линии на 3612 и 3579 cm^{-1} . В ИК спектрах с **E**//*c* наблюдается узкая линия в области 3566 cm^{-1} и широкая асимметричная линия в области 3160 cm^{-1} (см. рис. 2, *A*). Такая же, еще более выраженная, линия просматривается и в форстеритах, полученных в системе ФНС при 7.5 ГПа (см. рис. 2, *B*). Возможно, асимметричность линии на 3160 cm^{-1} связана с дополнительной слабой линией пог-

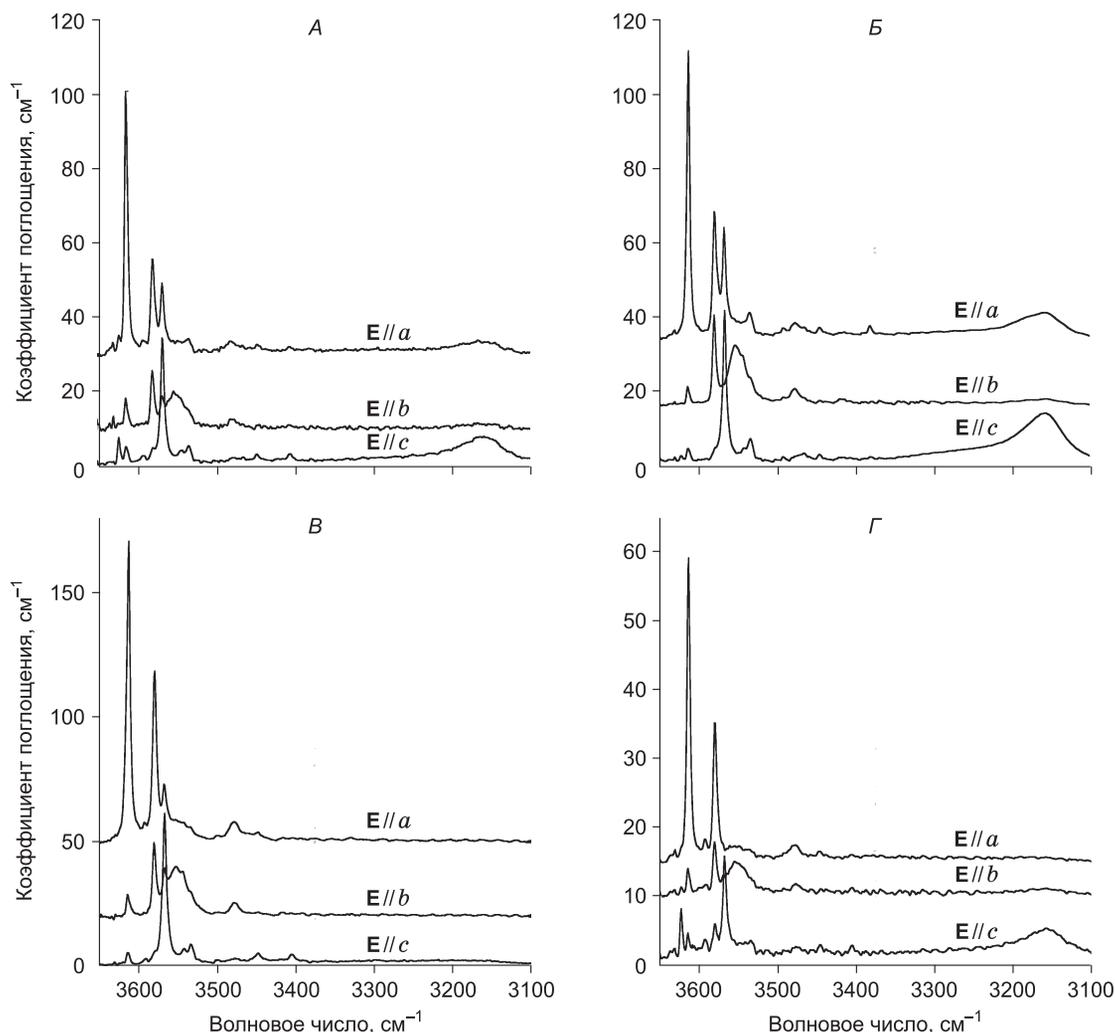
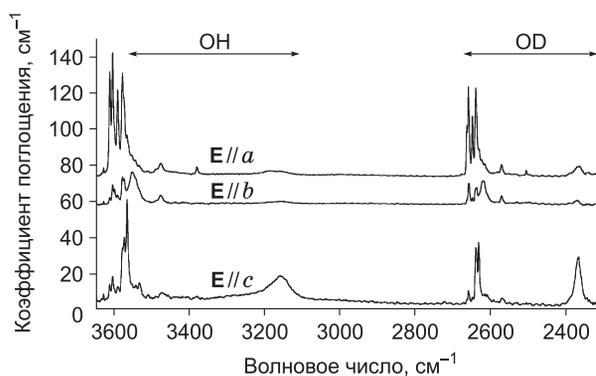


Рис. 2. ИК спектры форстерита.

A — обр. А-1108/5С (8 ГПа, 1600 °С, 867 г/т H_2O); *B* — обр. Р-716-2 (7.5 ГПа, 1600 °С, 980 г/т H_2O); *В* — обр. А-778/1С (13 ГПа, 1200 °С, 1135 г/т H_2O); *Г* — обр. А-1083/5 (14 ГПа, 1600 °С, 448 г/т H_2O).

Рис. 3. ИК спектры форстерита, содержащего водород и дейтерий (обр. P-1097-2D, 7.5 ГПа, 1400 °С, 1364 г/т H₂O).



поглощения в области 3190—3200 см⁻¹. В ИК спектрах с E//c присутствуют также мелкие линии поглощения в области 3621, 3533 и 3404 см⁻¹. При давлении 14 ГПа в ИК спектрах форстеритов наблюдаются небольшие отличия. Основные линии поглощения гидроксил-иона расположены в тех же областях. Однако линии в области 3621 и 3160 см⁻¹ (E//c) наблюдаются только в высокотемпературном форстерите (см. рис. 2, Г).

ИК спектры D-содержащего форстерита показаны на рис. 3. Кроме полос поглощения OD на спектрах присутствуют полосы в области OH. Это связано с контаминацией образца водородом из соседней капсулы или окружающего материала ячейки либо частичной контаминацией водородом воздуха при загрузке капсулы (известно, что D₂O быстро поглощает пары воды при контакте с воздухом). В области колебаний OH присутствуют дополнительные полосы поглощения. Кроме основных линий поглощения в области 3612, 3579 (E//a), 3553 (E//b), 3566 и 3162 см⁻¹ (E//c) наблюдаются линии в области 3605, 3592 и 3574 см⁻¹. Линии поглощения OD являются почти симметричным отражением линий OH в области 2700—2350 см⁻¹ (см. рис. 3). В порядке убывания длины волны полосы поглощения OD соответствуют следующим полосам поглощения OH на ИК спектре: 3629—2679, 3612—3663, 3605—2659, 3592—2649, 3579—2640, 3480—2572, 3380—2506 см⁻¹ (E//a), 3553—2620 см⁻¹ (E//b), 3566—2632, 3162—2368 см⁻¹ (E//c), здесь для осей b и c указаны только полосы, которые не выражены на спектре с E//a. Некоторые линии имеют различную интенсивность, а другие отсутствуют/присутствуют в области колебаний OD. При этом полоса поглощения OD в области 2368 см⁻¹ существенно интенсивнее и уже, чем относительная интенсивность соответствующей линии группы OH (3160 см⁻¹). Соотношение линий OD и OH показывает, что в присутствии дейтерия водород кроме основных структурных позиций входит в дополнительные по отношению к H-форстериту; изменение интенсивности полос поглощения указывает на то, что некоторые позиции становятся энергетически более выгодными для водорода.

Содержания H₂O в форстеритах приведены в табл. 2 и на рис. 4 в сравнении с данными предыдущих работ. Для расчета содержания H₂O использовался метод, представленный в работе Д. Бэлла с соавторами [Bell et al., 2003]. Хотя данная калибровка была получена для образцов, содержащих до 200 г/т H₂O, она была разработана специально для оливина и в целом согласуется с концентрациями, полученными методом вторично-ионной масс-спектрометрии для форстеритов, синтезированных при сходных условиях (12—14 ГПа, 1200 °С) [Chen et al., 2002; Hirschmann et al., 2005; Smyth et al., 2006; Bali et al., 2008]. Для сравнения приведены расчеты содержания воды по методу М. Патерсона [Paterson, 1982], который, вероятнее всего, дает заниженные оценки для оливина (см. табл. 2).

Максимальное содержание H₂O (1391 г/т) установлено в форстерите в системе ФНС при 7.5 ГПа и 1400 °С; при этом следует учесть, что данный образец содержит дополнительно D₂O (точное количество D₂O не определялось из-за отсутствия калибровочного метода, однако по соотношению линий OH и OD

Таблица 3.

Представительные составы форстерита

№ образца	N	SiO ₂		MgO		H ₂ O**	Сумма		Si	Mg	H	Сумма
A-1113/5C	3	42.64	(0.13)	56.88	(0.27)	0.05	99.59	(0.31)	1.002	1.992	0.009	3.003
A-1108/5C	6	42.46	(0.11)	57.23	(0.14)	0.09	99.78	(0.18)	0.996	2.001	0.014	3.011
A-778/1C	8	42.47	(0.10)	57.20	(0.15)	0.11	99.79	(0.13)	0.996	1.999	0.018	3.013
A-1083/5	4	42.63	(0.18)	57.08	(0.24)	0.05	99.76	(0.22)	1.000	1.996	0.008	3.004
P-716-2	6	42.63	(0.32)	56.93	(0.45)	0.10	99.66	(0.46)	1.001	1.991	0.015	3.007
A-677/1*	4	42.55	(0.09)	57.01	(0.18)	—	99.56	(0.25)	1.001	1.998	0.000	2.999
P-184-3*	3	42.47	(0.11)	57.03	(0.13)	—	99.50	(0.16)	1.000	2.001	0.000	3.000

Примечание. Содержания оксидов приведены в мас.%, элементов в ат.%. N — количество анализов. В скобках указана величина стандартного отклонения.

* Форстериты, не содержащие воды (A-677/1, система ФНС, 13 ГПа, 1750 °С, 14 ч, отсутствие воды связано с утечкой во время опыта в результате гидроразрыва капсулы; P-184-3, система форстерит—K₂CO₃, 7 ГПа, 1600 °С, 5 ч).

** Данные табл. 2.

примерное содержание D_2O составляет 2720 г/т). В данной системе мы не проводили опыты при 14 ГПа, но сравнение результатов при давлении 7.5—8.0 ГПа показывает, что содержание H_2O в форстерите выше в системе ФНС, чем в ФНК (если не брать в расчет различия в длительности экспериментов). В системе ФНК максимальное содержание H_2O (1135 г/т) было установлено в форстерите, полученном при 13 ГПа и 1200 °С. С повышением температуры до 1600 °С содержание H_2O падает до 448 г/т. Однако при давлении 8 ГПа наблюдается незначительное увеличение концентрации H_2O от 527 г/т при 1300—1400 °С до 867 г/т при 1600 °С.

Состав изученных форстеритов близок к стехиометрическому (табл. 3). В образцах с наибольшим содержанием H_2O (в системе ФНК) наблюдается небольшой дефицит кремния (до 0.004 ф. ед.). Эти отклонения находятся в пределах погрешности наших определений по микронзондовому анализу (0.002—0.005). Следует отметить, что форстериты, не содержащие H_2O , имеют стехиометрический состав (см. табл. 3), что свидетельствует о высокой точности определения концентраций SiO_2 и MgO в данной работе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм вхождения водорода в структуру форстерита. Одним из важных вопросов, интенсивно обсуждаемых в последнее время в зарубежных публикациях, является механизм вхождения водорода в структуру форстерита. Согласно данным ИК спектроскопии и структурных исследований, основным способом является вхождение водорода в точечные дефекты, связанные с вакансиями в тетраэдрических (Si) и октаэдрических (M1 и M2 — Mg) позициях [Bai, Kohlstedt, 1993; Lemaire et al., 2004; Smyth et al., 2006; Mosenfelder et al., 2006; Litasov et al., 2007a; Литасов и др., 2009]. Однако сопоставление линий поглощения на ИК спектрах с определенными точечными дефектами (основываясь на позициях линий поглощения и ориентировкой диполей гидроксил-ионов) является достаточно сложной задачей.

В работах [Matveev et al., 2001, 2005; Lemaire et al., 2004; Litasov et al., 2007a] утверждается, что основные линии (3612, 3579, 3566 cm^{-1}) отвечают колебаниям протонов, связанных с терминальными атомами кислорода в окрестности Si-вакансий в структуре форстерита. Например, в работе [Lemaire et al., 2004] (2 ГПа, 1200—1400 °С) была установлена связь между активностью SiO_2 (a_{SiO_2}) в системе и положением линий поглощения на ИК спектрах. Упомянутые выше линии наблюдались в форстеритах, сосуществующих с периклазом, т.е. кристаллизовавшихся в системе с низкой a_{SiO_2} , тогда как форстериты в равновесии с энстатитом (в системе с высокой a_{SiO_2}) имели линии поглощения в области 3600, 3220 и 3160 cm^{-1} . Соответственно, авторы работы [Lemaire et al., 2004] связали эти линии с водородом, связанным с Mg-вакансиями. К.Д. Литасов с соавторами [Litasov et al., 2007a; Литасов и др., 2009] показали, что форстерит и оливин ($Фo_{90-96}$) имеют явный дефицит кремния по данным микронзондового анализа. А большинство линий поглощения на ИК спектрах согласуются с линиями, приведенными в работе [Lemaire et al., 2004], а также в данной статье. По результатам опытов в системах ФНК и ФНС и учитывая данные [Литасов и др., 2009] в системе ФН, мы можем сделать важный вывод, что появление линии в области 3160 cm^{-1} может быть обусловлено высокой a_{SiO_2} . Данная линия наиболее выражена на ИК спектрах форстеритов в системе ФНС (где a_{SiO_2} в расплаве выше, чем в системе ФНК), что согласуется с его отношением к Mg-вакансиям в структуре. Необходимо отметить влияние давления и температуры (а скорее соотношения Mg/Si в расплаве или a_{SiO_2} , которое изменяется в зависимости от *PT*-условий) на появление линии в области 3160 cm^{-1} . В опытах при 14 ГПа эта линия появляется только при высокой температуре (более низком Mg/Si-отношении в расплаве), а в опытах при 7.5—8.0 ГПа присутствует во всех образцах, включая форстериты в системе ФН [Литасов и др., 2009].

Существенное протонирование Si-вакансий следует и из теоретических оценок с использованием квантово-химических расчетов «из первых принципов». В статьях [Brodholt, Refson, 2000; Braithwaite et al., 2003] показано, что энергия вхождения протона в тетраэдрические (Si) вакансии существенно меньше таковой при вхождении протона в октаэдрические (Mg) вакансии ($E_p(4H)_{Si}^0 \approx E_p(2H)_{Mg}^0 > E_p H_{Mg}^+ > E_p(3H)_{Si}^+$, где E_p — энергия переноса протона для образования структурного дефекта). По уровню энергии переноса первый протон входит в структуру форстерита с образованием Mg-вакансии в том случае, если уже три протона связаны с Si-вакансией.

Однако в работах [Mosenfelder et al., 2006; Smyth et al., 2006; Keppler, Bolfan-Casanova, 2006] было показано, что вариации ИК спектров могут быть связаны с различными окислительными условиями в экспериментах (особенно для Fe-содержащих оливинов, имеющих ИК спектры, сходные с форстеритом, не содержащим железа), а при 12 ГПа a_{SiO_2} в системе не влияет на форму ИК спектров. Кроме этого, Дж. Смит с соавторами [Smyth et al., 2006] показали, что различия в рассчитанных межатомных расстояниях в чистом и водородсодержащем форстерите также указывают на протонирование Mg-вакансий; тот же вывод был подтвержден в работе [Kudoh et al., 2007]. Несмотря на то, что положение линий поглощения на ИК спектрах в данной статье согласуется с существенным протонированием Si-вакансий в структуре форстерита [Litasov et al., 2007a; Литасов и др., 2009], для точного сопоставления линий поглоще-

ния на ИК спектрах с позициями водорода в структуре форстерита нужны более детальные исследования водородсодержащего форстерита.

«Растворимость» воды и вторая критическая точка. При низких давлениях «растворимость» воды означает содержание воды в минерале, который находится в равновесии с водным флюидом. Это определение подразумевает, что активность H_2O (a_{H_2O}) во флюиде близка к единице [Keppler, Bolfan-Casanova, 2006]. Однако при высоких давлениях и температуре растворимость силикатов во флюиде резко возрастает, соответственно a_{H_2O} во флюиде становится существенно меньше единицы. Снижение a_{H_2O} приводит к снижению содержания H_2O в минералах, равновесных с данным флюидом. Кроме этого, во всех системах силикат—вода силикатный расплав и водный флюид становятся полностью смешиваемыми при определенных давлениях и температуре (вторая критическая точка — 2КТ) [Bureau, Keppler, 1999; Kessel et al., 2005]. Результаты по растворимости, полученные при давлениях и температуре, не превышающих критическую кривую, не могут быть адекватно применены к суперкритическим условиям. В таком случае мы не можем говорить о пересыщенном водой расплаве, так как «пересыщенный» подразумевает наличие водного флюида в виде самостоятельной фазы, что невозможно при полной смешиваемости расплава и флюида. Точно так же мы не можем применить термин «растворимость» воды по отношению к минералу, равновесному с водосодержащим расплавом, так как активность воды в расплаве будет зависеть от валового состава системы и содержания в ней воды.

В некоторых случаях термин «растворимость» воды может быть термодинамически корректно применен и к суперкритическим условиям. Это возможно, если мы имеем инвариантную ассоциацию при определенных PT -условиях, в которой a_{H_2O} буферизуется на одном уровне во всех сосуществующих фазах. Например, в системе ФН мы имеем три компонента MgO , SiO_2 , H_2O . При давлении 12—14 ГПа и температуре 1300—1600 °С расплав имеет $Mg/Si > 2$ [Kawamoto et al., 2004; Литасов и др., 2009]. Поэтому, если исходный состав системы имеет $Mg/Si = 2$, то среди продуктов опытов к форстериту добавляется $MgSiO_3$ -клинопироксен (клиноэнстатит). В соответствии с правилом фаз присутствие трех фаз в трехкомпонентной системе оставляет две степени свободы. Если давление и температура зафиксированы, степеней свободы не остается, т. е. содержание воды во всех фазах будет зависеть только от давления и температуры. Таким образом, при заданных PT -условиях изменение содержания воды в системе лишь изменит модалное содержание расплава без изменения состава фаз. В этом случае мы также можем говорить о «растворимости» воды, однако с соответствующими ограничениями в определении, отмеченными более детально в работе [Keppler, Bolfan-Casanova, 2006].

В различных системах силикат— H_2O 2КТ была установлена в широком интервале давлений и температур и пока трудно говорить о консенсусе в данном вопросе. Например, Р. Сталдер с соавторами предположили, что в системе $MgO—SiO_2—H_2O$ 2КТ расположена при 12 ГПа и 1000—1100 °С [Stalder et al., 2001]. В системе эклогит— H_2O 2КТ была помещена при 5—6 ГПа и 1000—1100 °С [Kessel et al., 2005]. В этих работах использовался метод измерения состава флюид/расплав в алмазной ловушке. С помощью метода рентгеновской радиографии (с использованием синхротронного излучения) К. Мибе с соавторами расположили 2КТ при 3.8 ГПа и 1000 °С в системе перидотит— H_2O и при 3.0 ГПа и 1000 °С в системе эклогит— H_2O [Mibe et al., 2004, 2007; Kawamoto, 2006]. Последние оценки согласуются с более ранними экспериментальными данными [Рябчиков, 1988]. Положение 2КТ в системе перидотит— $CO_2—H_2O$ пока не определялось, однако в работах [Schneider, Eggler, 1986; Wyllie, Ryabchikov, 2000] отмечается, что CO_2 восстанавливает компоненты, растворенные во флюиде, поэтому 2КТ должна смещаться в сторону более высоких давлений. Так, П. Уайли и И.Д. Рябчиков поместили 2КТ при 7.5 ГПа и 1000—1100 °С в системе перидотит— $CO_2—H_2O$ [Wyllie, Ryabchikov, 2000].

Основываясь на приведенных данных, достаточно сложно утверждать, были ли условия в экспериментах при 7.5—8.0 ГПа суперкритическими. Поэтому корректное сравнение данных о содержании H_2O в форстерите в системах ФНК и ФН затруднено. При давлении 13—14 ГПа мы имеем, скорее всего, суперкритическую жидкость (для удобства назовем ее расплав). Поэтому, учитывая различия в исходном содержании воды в системах ФНК и ФН, можно оценить влияние CO_2 на содержания воды в форстерите.

Влияние CO_2 на содержание воды в форстерите. В целом содержания воды в форстерите в углеродсодержащих системах оказались значительно ниже, чем в системе ФН [Mosenfelder et al., 2006; Smyth et al., 2006; Литасов и др., 2009] (рис. 4, 5). Например, в образцах, содержащих две капсулы с составами ФНК и ФН, содержания H_2O равны соответственно 543 и 1670 г/т (А-1113/5С), 867 и 1580 г/т (А-1108/5С), 1135 и 5370 г/т (А-778/1С). Кроме этого, в экспериментах при 8 ГПа установлено, что с ростом температуры содержание H_2O немного увеличивается (система ФНК) или остается постоянным (ФН) [Литасов и др., 2009]. В системе ФНС содержание H_2O уменьшается с ростом температуры в интервале 1400—1600 °С. В экспериментах при 14 ГПа содержание H_2O также уменьшается с ростом температуры от 1135 до 448 г/т в интервале 1200—1600 °С.

Более низкое содержание воды в форстерите в присутствии углерода или карбонатов в сравнении с системой ФН связано с более низкой a_{H_2O} в сосуществующем расплаве. Понижение a_{H_2O} в расплаве

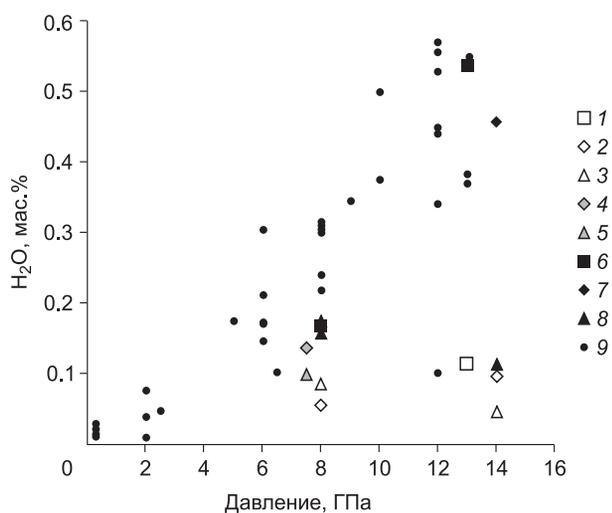


Рис. 4. Содержание H_2O в форстерите в зависимости от давления.

1—5 — по данным настоящей работы, температура: 1 — 1200 °C, 2 — 1350—1500 °C, 3 — 1600 °C, 4 — 1400 °C (ФНС), 5 — 1600 °C (ФНС); 6—8 — по данным [Litasov et al., 2007a]; 6 — 1200 °C, 7 — 1400 °C, 8 — 1600 °C; 9 — по данным работы [Kohlstedt et al., 1996; Chen et al., 2002; Lemaire et al., 2004; Zhao et al., 2004; Smyth et al., 2006; Mosenfelder et al., 2006].

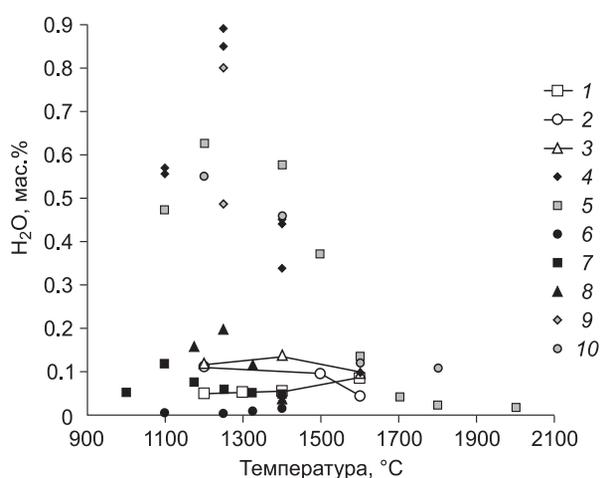


Рис. 5. Содержание H_2O в форстерите в зависимости от температуры.

Давление: 1 — 8 ГПа (ФНК), 2 — 13—14 ГПа (ФНК), 3 — 8 ГПа (ФНС); 4, 5 — оливин с $Mg\# = 89—95$: 4 — 12 ГПа, по [Smyth et al., 2006], 5 — 14 ГПа, по [Litasov et al., 2007a]; 6—10 — форстерит: 6 — 3 ГПа, по [Bali et al., 2008], 7 — 6 ГПа, по [Bali et al., 2008], 8 — 9 ГПа, по [Bali et al., 2008], 9 — 12 ГПа, по [Smyth et al., 2006], 10 — 14 ГПа, по [Литасов и др., 2009].

может быть обусловлено: более низким содержанием воды в исходном составе (3.5—4.7 мас.% в системе ФНК и 9—10 мас.% в большинстве опытов в системе ФН); более низкой a_{SiO_2} в карбонатной системе и с влиянием CO_2 на a_{H_2O} в расплаве.

Содержание воды в исходном составе и, соответственно, в расплаве, сосуществующем с форстеритом, имеет второстепенную роль, так как в системе ФН количество воды в форстерите не зависит от содержания воды в системе (если присутствует дополнительная фаза, клиноэнстатит или периклаз), т.е. содержания близки к растворимости H_2O в данных условиях согласно определению, данному выше. Активность SiO_2 (или MgO) также не может быть определяющим фактором, так как пониженная a_{SiO_2} в расплаве, обогащенном К-Mg карбонатом, должна создавать благоприятные условия для образования Si-вакансий в структуре и их дополнительного протонирования, т.е. действовать на увеличение содержания воды в форстерите (конечно лишь в том случае, если основные линии поглощения на ИК спектрах связаны с протонированием Si-вакансий). Поэтому основным фактором будет влияние CO_2 (или точнее карбонат-иона CO_3^{2-}) на активность воды в расплаве.

Содержание воды в форстерите в системе ФНС оказалось несколько больше, чем в системе ФНК. Это связано с более высоким содержанием воды в исходном материале (13 мас.%) и меньшей ролью CO_3^{2-} в расплаве по сравнению с системой ФНК. В системе ФНС углерод в расплаве может присутствовать в виде CO_3^{2-} и в виде растворенного углерода [Sokol, Pal'yanov, 2008]. Последний в водосодержащем расплаве вряд ли влияет на a_{H_2O} в той же степени, что и CO_3^{2-} . По-видимому, если источником углерода является графит/алмаз, содержание $C + CO_3^{2-}$ в расплаве гораздо ниже, чем в системе ФНК.

Влияние CO_2 и H_2O на динамику мантии вблизи границы 410 км. Растворимость углерода в оливине (и других фазах верхней мантии) составляет несколько г/т и увеличивается с ростом давления, достигая 12 г/т при 12 ГПа [Shcheka et al., 2006]. Эти содержания пренебрежимо малы по сравнению с растворимостью воды. Однако, как показано выше, присутствие углерода или карбонатов может существенно снижать растворимость воды в оливине и соответственно влиять на динамику и плавление мантийного вещества.

Предыдущими исследованиями установлено, что добавление воды в систему влияет на фазовый переход оливин—вадслеит (связанный с сейсмической границей 410 км). Б. Вуд [Wood, 1995] предложил простую термодинамическую модель, в которой показал, что добавление небольшого количества воды в систему существенно расширяет зону перехода оливин—вадслеит. В более поздних работах эта модель была пересчитана с учетом новых данных и влиянием дополнительных факторов, таких как присутствие железа в системе или наличие дополнительных фаз [Frost, 2003; Hirschmann, 2006; Frost, Dolejš, 2007]. Расширение зоны перехода оливин—вадслеит было показано и в экспериментальных работах в системах

$Mg_2SiO_4-H_2O$, $(Mg,Fe)_2SiO_4-H_2O$ и перидотит— H_2O [Smyth, Frost, 2002; Litasov, Ohtani, 2003; Litasov et al., 2006; 2007b; Frost, Dolejš, 2007]. Расширение зоны перехода оливин—вадслеит напрямую связано с растворимостью воды в этих фазах, т.е. коэффициентом распределения воды $D_{H_2O}^{вд/ол}$. Например, в публикациях [Litasov et al., 2006; Frost, Dolejš, 2007] было показано, что расширение границы 410 км по глубине (до 35 км) установленное в Средиземноморском регионе [van der Meijde et al., 2003], будет отвечать содержаниям H_2O в оливине 1500—2000 г/т и в вадслеите 6000—8000 г/т (если принять $D_{H_2O}^{вд/ол} = 4$). В настоящей работе показано, что присутствие CO_2 существенно снижает содержание воды в оливине и, следовательно, будет влиять на ширину зоны перехода оливин—вадслеит. Даже полуколичественные оценки данной модели пока невозможны, так как мы не знаем влияние CO_2 на растворимость воды в вадслеите.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований по растворимости воды в форстерите при давлении 7.5—14.0 ГПа и температуре 1200—1600 °С в системах $Mg_2SiO_4-K_2Mg(CO_3)_2-H_2O$ и $Mg_2SiO_4-H_2O-C$ можно сформулировать следующие основные выводы.

1. Содержания воды в форстерите в углеродсодержащих системах оказались значительно ниже, чем в системе форстерит— H_2O , что согласуется со снижением активности H_2O в карбонатсодержащем расплаве. Максимальные концентрации установлены в форстерите в системе ФНС при 7.5 ГПа и 1400 °С (1391 г/т H_2O).

2. Зависимость содержания воды в форстерите от давления и температуры в углеродсодержащих системах оказалась значительно менее выражена, чем в системе форстерит— H_2O .

3. Присутствие CO_2 может оказывать существенное влияние на ширину зоны перехода оливин—вадслеит, т.е. на величину сейсмической границы 410 км, которая зависит от содержания воды в оливине и вадслеите.

Авторы выражают благодарность А.А. Ширяеву и Ю.В. Сереткину за критические замечания к статье и Н.В. Соболеву за приглашение участвовать в этом специальном выпуске.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-05-64740, 06-05-64576, 07-05-00642), Фонда содействия отечественной науке, Японского общества поддержки и развития науки (JSPS), в рамках глобальной программы Правительства Японии «21st Century Center of Excellence» в Университетах Тохоку и Окаяма.

ЛИТЕРАТУРА

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Кацура Т., Отани Е. Растворимость воды в форстерите при давлении 7.5—14.0 ГПа // Докл. РАН, 2009, т. 425, № 4, с. 522—526.

Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М., Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (5), с. 882—906.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.

Рябчиков И.Д. Геохимическая эволюция мантии Земли. М., Наука, 1988, 37 с.

Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика, 1960 (1), с. 7—22.

Соболев В.С. Строение верхней мантии и способы образования магмы. М., Наука, 1973, 34 с.

Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.

Bai Q., Kohlstedt D.L. Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine // Phys. Chem. Miner., 1993, v. 19, p. 460—471.

Bali E., Bolfan-Casanova N., Koga T. Pressure and temperature dependence of H solubility in forsterite: an implication to water activity in the Earth interior // Earth Planet. Sci. Lett., 2008, v. 268, p. 354—363.

Bell D.R., Rossman G.R. Water in the Earth's mantle: role of nominally anhydrous minerals // Science, 1992, v. 255, p. 1392—1396.

Bell D., Rossman G., Maldener J., Endisch D., Rauch F. Hydroxide in olivine: a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum // J. Geophys. Res., 2003, v. 108 (B2), 2105, doi:10.1029/2001JB000679.

Bell D.R., Rossman G.R., Moore R.O. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa // J. Petrol., 2004, v. 45, p. 1539—1564.

- Berry A.J., Hermann J., O'Neill H.S., Foran G.J.** Fingerprinting the water site in mantle olivine // *Geology*, 2005, v. 33, p. 869—872.
- Braithwaite J.S., Wright K., Catlow C.R.A.** A theoretical study of the energetic and IR frequencies of hydroxyl defects in forsterite // *J. Geophys. Res.*, 2003, v. 108(B6), 2284, doi:10.1029/2002JP002126.
- Brodholt J.P., Refson K.** An ab initio study of hydrogen in forsterite and a possible mechanism for hydrolytic weakening // *J. Geophys. Res.*, 2000, v. 105, p. 18977—18982.
- Bureau H., Keppler H.** Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle; experimental evidence and geochemical implications // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 165, p. 187—196.
- Chen J., Inoue T., Yurimoto H., Weidner D.J.** Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the (Mg,Fe)₂SiO₄ system // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, doi:10.1029/2001GL014429.
- Demouchy S., Jacobsen S.D., Gaillard F., Stern C.R.** Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine // *Geology*, 2006, v. 34, p. 429—432.
- Dixon J.E., Leist L., Langmuir C., Schilling J.-G.** Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt // *Nature*, 2002, v. 420, p. 385—389.
- Frost D.J.** The structure and sharpness of (Mg,Fe)₂SiO₄ phase transformations in the transition zone // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 216, p. 313—328.
- Frost D.J., Dolejš D.** Experimental determination of the effect of H₂O on the 410-km seismic discontinuity // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 256, p. 182—195.
- Ghosh S., Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H.** Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesio碳酸 melt in the Earth's deep mantle // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 17—28.
- Green D.H.** Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under H₂O-saturated and H₂O-undersaturated conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, v. 19, p. 37—45.
- Hae R., Ohtani E., Kubo T., Koyama T., Utada H.** Hydrogen diffusivity in wadsleyite and water distribution in the mantle transition zone // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 243, p. 141—148.
- Hauri E.H., Shimizu N., Dieu J.J., Hart S.R.** Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle // *Nature*, 1993, v. 356, p. 221—227.
- Herzberg C., Zhang J.** Melting experiment on anhydrous peridotite KLB-1: composition of magmas in the upper mantle and transition zone // *J. Geophys. Res.*, 1996, v. 101, p. 8271—8295.
- Hier-Majumder S., Anderson I.M., Kohlstedt D.L.** Influence of protons on Fe-Mg interdiffusion in olivine // *J. Geophys. Res.*, 2005, v. 110, B02022, doi: 10.1029/2004JB003292.
- Hirose K., Kawamoto T.** Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: the effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 133, p. 463—473.
- Hirschmann M.M., Abaud C., Withers A.C.** Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 236, p. 167—181.
- Hirschmann M.M., Withers A.C., Aubaud C.** Petrologic structure of a hydrous 410 km discontinuity / Eds S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*, AGU Geophys. Monogr., 2006, v. 168, p. 277—287.
- Hofmeister A.M.** Enhancement of radiative transfer in the upper mantle by OH⁻ in minerals // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, v. 146, p. 483—495.
- Huang X., Xu Y., Karato S.** Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite // *Nature*, 2005, v. 434, p. 746—749.
- Inoue T., Yurimoto H., Kudoh Y.** Hydrous modified spinel, Mg_{1.75}SiH_{0.5}O₄: a new water reservoir in the mantle transition region // *Geophys. Res. Lett.*, 1995, v. 22, p. 117—120.
- Ito E., Takahashi E.** Postspinel transformations in the system Mg₂SiO₄—Fe₂SiO₄ and some geophysical implications // *J. Geophys. Res.*, 1989, v. 94, p. 10637—10646.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561—2575.
- Jamtveit B., Brooker R., Brooks K., Larsen L.M., Pedersen T.** The water content of olivines from the North Atlantic Volcanic Province // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 186, p. 401—415.
- Karato S.** The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle // *Nature*, 1990, v. 347, p. 272—273.
- Karato S., Jung H.** Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 157, p. 193—207.
- Katsura T., Ito E.** Melting and subsolidus relations in the MgSiO₃—MgCO₃ system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, v. 99, p. 110—117.
- Katsura T., Yamada H., Nishikawa O., Song M., Kubo A., Shinmei T., Yokoshi S., Aizawa Y., Yoshino T., Walter M.J., Ito E., Funakoshi K.** Olivine—wadsleyite transition in the system (Mg,Fe)₂SiO₄ // *J. Geophys. Res.*, 2004, v. 109, B02209 doi:10.1029/2003JB002438.

- Kawamoto T.** Hydrous phases and water transport in the subduction slab // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 62, p. 273—289.
- Kawamoto T., Matsukage K.N., Mibe K., Isshiki M., Nishimura K., Ishimatsu N., Ono S.** Mg/Si ratios of aqueous fluids coexisting with forsterite and enstatite based on the phase relations in the $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ system // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 1433—1437.
- Kent A.J.R., Rossman G.R.** Hydrogen, lithium, and boron in mantle-derived olivine: the role of coupled substitutions // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1432—1436.
- Keppler H., Bolfan-Casanova N.** Thermodynamics of water solubility and partitioning // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 62, p. 193—230.
- Kessel R., Ulmer P., Pettke T., Schmidt M.W., Thompson A.B.** The water—basalt system at 4 to 6 GPa: phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400 °C // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 237, p. 873—892.
- Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C.** Solubility of water in the α , β , and γ phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ // *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, v. 123, p. 345—357.
- Komabayashi T.** Phase relations of hydrous peridotite: implications for water circulation in the Earth's mantle reverberations / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle, AGU Geophys. Monogr.*, 2006, v. 168, p. 29—44.
- Kudoh Y., Kuribayashi T., Litasov K.D., Ohtani E.** Cation vacancies and possible hydrogen atom positions in Fe-bearing hydrous forsterite, $\text{Mg}_{1.85}\text{Fe}_{0.14}\text{Si}_{0.99}\text{H}_{0.06}\text{O}_4$, synthesized at 13.5 GPa and 1400 °C // *J. Miner. Petrol. Sci.*, 2007, v. 102, p. 306—310.
- Lemaire C., Kohn S.C., Brooker R.A.** The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: a polarized infrared spectroscopic study // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 147, p. 48—57.
- Ligi M., Bonatti E., Cipriani A., Ottolini L.** Water-rich basalts at mid-ocean-ridge cold spots // *Nature*, 2005, v. 434, p. 66—69.
- Litasov K.D., Ohtani E.** Phase relations and melt compositions in CMAS—pyrolite— H_2O system up to 25 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2002, v. 134, p. 105—127.
- Litasov K.D., Ohtani E.** Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite— H_2O system up to 25 GPa // *Phys. Chem. Miner.*, 2003, v. 30, p. 147—156.
- Litasov K.D., Ohtani E.** Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—CO}_2$ to the lower mantle depths // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 177, p. 46—58.
- Litasov K.D., Ohtani E., Sano A., Suzuki A., Funakoshi K.** Wet subduction versus cold subduction // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, L13312, doi:10.1029/2005GL022921.
- Litasov K.D., Ohtani E., Sano A.** Influence of water on major phase transitions in the Earth's mantle / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle, AGU Geophys. Monogr.*, 2006, v. 168, p. 95—112.
- Litasov K.D., Ohtani E., Kagi H., Jacobsen S., Ghosh S.** Temperature dependence and mechanism of hydrogen incorporation in olivine at 12.5—14.0 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 2007a, v. 34, L16314, doi:10.1029/2007GL030737.
- Litasov K.D., Ohtani E., Suzuki A., Funakoshi K.** In situ X-ray diffraction study of influence of water on olivine-wadsleyite transition // 7th High Pressure Mineral Physics Seminar, Programs and Abstracts, Matsu-shima, Japan, 2007b, p. 52—53.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—332.
- Matsyuk S.S., Langer K.** Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites from the Siberian platform // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 147, p. 413—437.
- Matveev S., O'Neill H.S., Ballhaus C., Taylor W.R., Green D.H.** Effect of silica activity on OH-IR spectra of olivine: implications for low $a\text{-SiO}_2$ mantle metasomatism // *J. Petrol.*, 2001, v. 42, p. 721—729.
- Matveev S., Portnyagin M., Ballhaus C., Brooker R.A., Geiger C.A.** FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magmas // *J. Petrol.*, 2005, v. 46, p. 603—614.
- Mei S., Kohlstedt D.L.** Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates: 1. Diffusion creep regime // *J. Geophys. Res.*, 2000a, v. 105, p. 21457—21469.
- Mei S., Kohlstedt D.L.** Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates, 2. Dislocation creep regime // *J. Geophys. Res.*, 2000b, v. 105, p. 21471—21481.
- van der Meijde M., Marone F., Giardini D., van der Lee S.** Seismic evidence for water deep in the Earth's upper mantle // *Science*, 2003, v. 300, p. 1556—1558.
- Mibe K., Kanzaki M., Kawamoto T., Matsukage K.N., Fei Y., Ono S.** Determination of the second critical end point in silicate— H_2O systems using high-pressure and high-temperature X-ray radiography // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 5189—5195.

- Mibe K., Kanzaki M., Kawamoto T., Matsukage K.N., Fei Y., Ono S.** Second critical endpoint in the peridotite—H₂O system // *J. Geophys. Res.*, 2007, v. 112, B03201, doi:10.1029/2005JB004125.
- Michael P.J.** The concentration, behavior and storage of water in the suboceanic upper mantle: implications for mantle metasomatism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52, p. 555—566.
- Mosenfelder J.L., Deligne N.I., Asimow P.D., Rossman G.R.** Hydrogen incorporation in olivine from 2—12 GPa // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 285—294.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
- Navon O., Izaeli E.S., Klein-Ben David O.** Fluid inclusions in diamonds: the carbonatitic connection // 8th Int. Kimb. Conf., Long Abstracts, 2003, FLA0107.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F.** Fluid-bearing alkaline-carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, № 3—4, p. 145—159.
- Pal'yanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.
- Paterson M.S.** The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials // *Bull. Miner.*, 1982, v. 105, p. 20—29.
- Promprated P., Taylor L.A., Anand M., Floss C., Sobolev N.V., Pokhilenko N.P.** Multiple-mineral inclusions in diamonds from the Snap Lake / King Lake kimberlite dike, Slave Craton, Canada: a trace-element perspective // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 69—81.
- Rudnick R.L., McDonough W.F., Chappell B.W.** Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 114, p. 463—475
- Schneider M.E., Eggler D.H.** Fluid in equilibrium with peridotite minerals: implications for mantle metasomatism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 711—724.
- Shatskiy A., Fukui H., Matsuzaki T., Yoneda A., Yamazaki D., Ito E., Katsura T.** Growth of large (1 mm) MgSiO₃ perovskite single crystals: a thermal gradient method at ultra-high pressure // *Amer. Miner.*, 2007, v. 92, p. 1744—1749.
- Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H.** Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 245, p. 730—742.
- Shito A., Karato S., Matsukage K., Nishihara Y.** Towards mapping the three-dimensional distribution of water in the transition zone from velocity and attenuation tomography reverberations / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*, AGU Geophys. Monogr., 2006, v. 168, p. 225—236.
- Smyth J., Frost D.** The effect of water on the 410-km discontinuity: an experimental study // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, doi:10.1029/2001GL014418.
- Smyth J.R., Jacobsen S.D.** Nominally anhydrous minerals and Earth's deep water cycle reverberations / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*, AGU Geophys. Monogr., 2006, v. 168, p. 1—11.
- Smyth J.R., Frost D.J., Nestola F., Holl C.M., Bromiley G.** Olivine hydration in the deep upper mantle: effect of temperature and silica activity // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, L15301, doi:10.1029/2006GL026194.
- Sobolev A.V., Chaussidon M.** H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: implications for H₂O storage and recycling in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 137, p. 45—55.
- Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M., Anderson P.F.N., Barron K.M.** Unusual upper mantle beneath Guaniamo, Guyana shield, Venezuela: evidence from diamond inclusions // *Geology*, 1998, v. 26., p. 971—974.
- Sokol A.G., Pal'yanov Y.N.** Diamond formation in the system MgO—SiO₂—H₂O at 7.5 GPa and 1600 °C // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155, p. 33—43.
- Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunther D.** High pressure fluids in the system MgO—SiO₂—H₂O under upper mantle conditions // *Contr. Miner. Petrol.*, 2001, v. 140, p. 607—618.
- Suetsugu D., Inoue T., Yamada A., Zhao D., Obayashi M.** Towards mapping the three-dimensional distribution of water in the transition zone from P-velocity tomography and 660-km discontinuity depths reverberations / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*, AGU Geophys. Monogr., 2006, v. 168, p. 237—250.
- Taylor L.A., Anand M.** Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.

Wallace P.J., Frey F.A., Weis D., Coffin M.F. Origin and evolution of the Kerguelen Plateau, Broken Ridge and Kerguelen Archipelago: editorial // *J. Petrol.*, 2002, v. 43, p. 1105—1108.

Wood B.J. The effect of H₂O on the 410-kilometer seismic discontinuity // *Science*, 1995, v. 268, p. 74—76.

Wyllie P.J., Ryabchikov I.D. Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // *J. Petrol.*, 2000, v. 41, p. 1195—1206.

Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R.C. In situ X-ray observations of the coesite—stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics // *Phys. Chem. Miner.*, 1996, v. 23, p. 1—10.

Zhao Y.-H., Ginsberg S.B., Kohlstedt D.L. Solubility of hydrogen in olivine: dependence on temperature and iron content // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 147, p. 155—161.

*Поступила в редакцию
19 сентября 2008 г.*