

ВЛИЯНИЕ Al_2O_3 НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В ПЕРИКЛАЗЕ И ФЕРРОПЕРИКЛАЗЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ 25 ГПа

К.Д. Литасов

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Представлены результаты измерений растворимости воды методом инфракрасной спектроскопии в Al-содержащем периклазе и ферропериклазе ($Mg\# = 88$), синтезированных при 25 ГПа и 1400—2000 °С. ИК спектры кристаллов содержат узкие пики поглощения в области 3299, 3308 и 3474 cm^{-1} . Рассчитанные содержания H_2O в периклазе ($Al_2O_3 = 0.9—1.2$ мас.%) составляют 11—25 г/т, в ферропериклазе ($Al_2O_3 = 0.9—2.9$ мас.%) — 14—79 г/т. Ферропериклаз содержит больше H_2O и Al_2O_3 по сравнению с периклазом при повышенной температуре 1800—2000 °С. Вероятно, добавление Al_2O_3 не влияет на растворимость воды в ферропериклазе, однако может способствовать дополнительному вхождению Fe_2O_3 в структуру. В свою очередь, вхождение Fe^{3+} в ферропериклаз увеличивает растворимость воды за счет восстановления железа до Fe^{2+} . В работе показано, что растворимость воды в ферропериклазе, соответствующем мантийному перидотиту, ограничена, поэтому ферропериклаз не может рассматриваться как важный водосодержащий минерал в нижней мантии Земли.

Ферропериклаз, периклаз, нижняя мантия, вода, ИК-спектроскопия.

THE INFLUENCE OF Al_2O_3 ON THE H_2O CONTENT BEARING IN PERICLASE AND FERROPERICLASE AT 25 GPa

K.D. Litasov

In this paper I present results of IR spectroscopic measurements of water solubility in Al-bearing periclase and ferropericlase ($Mg\# = 88$) synthesized at 25 GPa and 1400–2000°C. The IR spectra of their crystals show narrow absorption peaks at 3299, 3308, and 3474 cm^{-1} . The calculated H_2O contents are 11–25 ppm in periclase ($Al_2O_3 = 0.9–1.2$ wt.%) and 14–79 ppm in ferropericlase ($Al_2O_3 = 0.9–2.9$ wt.%). Ferropericlase contains more H_2O and Al_2O_3 than periclase at 1800–2000°C. I suggest that addition of Al_2O_3 does not influence the solubility of water in ferropericlase but can favor the additional incorporation of Fe_2O_3 into the structure. The incorporation of Fe^{3+} into ferropericlase increases water solubility as a result of iron reduction to Fe^{2+} . It is shown that water has limited solubility in ferropericlase from mantle peridotite; therefore, ferropericlase cannot be considered an important hydrogen-bearing mineral in the lower mantle.

Ferropericlase, periclase, lower mantle, water, IR spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования последних лет показали, что вода (водород, водосодержащий флюид) может играть важнейшую роль в глубинных геологических процессах. Вода влияет на плавление, фазовые переходы и физические свойства минералов [Karato, 1990; Inoue, 1994; Mei, Kohlstedt, 2000; Ohtani et al., 2001, 2004]. Изучение океанических и континентальных базальтов и мантийных ксенолитов показывает, что следовые количества воды присутствуют практически во всех участках верхней мантии [Dixon et al., 1988; Sobolev, Chaussidon, 1996]. Вода входит в состав амфиболов и слюд, а также низкотемпературных минералов (таких как серпентин и хлорит), которые погружаются в мантию в составе субдукционных плит до глубин свыше 100—200 км [Thompson, 1992; Mysen et al., 1998].

Экспериментальные данные о растворимости воды (для удобства все концентрации приведены для H_2O , хотя точнее надо говорить о вхождении водорода или гидроксил-иона в структуру минералов) в глубинных минералах Земли свидетельствуют о том, что верхняя мантия, переходный слой и нижняя мантия имеют различный потенциал по содержанию воды. Растворимость воды в минералах верхней мантии (оливине, пироксене, гранате) не превышает 0.5 мас.% [Bell, Rossman, 1992; Kohlstedt et al., 1996; Литасов и др., 2009]. Для оливина максимальные концентрации H_2O при увеличении давления могут достигать 0.9 мас.% [Smyth et al., 2006]. Переходный слой может рассматриваться как важный водосодержащий резервуар из-за высокой растворимости H_2O (до 2—3 мас.%) в высокобарических модификациях $(Mg,Fe)_2SiO_4$, вадслеите и рингвудите [Inoue et al., 1995; Kohlstedt et al., 1996; Ohtani et al., 2000].

В условиях нижней мантии при пониженных температурах (<1400 °С) суперводная фаза *B* и фаза *D* могут содержать существенное количество воды [Ohtani et al., 2001]. Однако большая часть нижней мантии прогрета до температур существенно выше 1400 °С и, по мнению большинства исследователей, состоит из Mg-перовскита, ферропериклаза и Са-перовскита. Изучение вхождения воды в эти минералы дает противоречивые результаты. С. Миде с соавторами [Meade et al., 1994] определили, что MgSiO₃-перовскит, синтезированный при 27 ГПа, содержит 60—70 г/т H₂O. В работе [Bolfan-Casanova et al., 2000, 2003] показано практически полное отсутствие воды (<5 г/т H₂O) в MgSiO₃-перовските и Al-Fe-содержащем Mg-перовските, полученных при 24 ГПа. М. Мураками и К.Д. Литасов с соавторами [Murakami et al., 2002; Litasov et al., 2003] измерили до 4000 г/т H₂O в Al-Fe-Mg-перовските из примитивного мантийного перидотита, синтезированного при 25—27 ГПа. В той же работе М. Мураками отмечено, что Al-Si-содержащий ферропериклаз из перидотитовой ассоциации может концентрировать до 1000—2000 г/т H₂O. Наконец, Н. Болфан-Казанова с соавторами [Bolfan-Casanova et al., 2002] получили менее 20 г/т H₂O в ферропериклазе при 25 ГПа. Эти противоречия могут быть объяснены вхождением трехвалентных катионов (особенно Al³⁺ и Fe³⁺) в структуру перовскита и периклаза, влиянием сосуществующих фаз/состава системы (которые могут изменять механизм замещения катионов и вызывать появление дополнительных дефектов в структуре минералов), а также возможными ошибками в измерениях, вызванными присутствием мельчайших включений закалочных водосодержащих фаз [Navrotsky, 1999; Bolfan-Casanova et al., 2002; Litasov et al., 2003].

В данной работе исследовано вхождение воды в структуру Al-содержащих периклаза и ферропериклаза при давлении 25 ГПа и установлено влияние Al и Fe на растворимость воды. В обсуждении рассмотрены вопросы, касающиеся распределения и содержания воды в нижней мантии Земли.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала (табл. 1) использовалась смесь чистых оксидов, соответствующих составу периклаза или ферропериклаза (Mg# = 100Mg/[Mg + Fe] = 88), с добавлением 3 мас.% Al₂O₃. Вода была добавлена в виде Mg(OH)₂ с сохранением пропорции MgO. Среди продуктов некоторых экспериментов присутствует небольшое количество магнетита, что говорит о частичной реакции использованного брусита с CO₂ воздуха при хранении.

Эксперименты при давлении 25 ГПа и температуре 1400—2000 °С (табл. 2) проводились с использованием 3000-тонного гидравлического пресса в Университете Тохоку (г. Сендай, Япония) по методике, описанной в работе [Litasov, Ohtani, 2002]. В опытах применялась двухступенчатая конфигурация многопуансонного блока типа 6—8 «Кавай». Внутренняя ступень состояла из восьми кубических пуансонов из карбида вольфрама с треугольными рабочими площадками размером 2.0 мм. Прессованный оксид циркония использовался в качестве матрицы октаэдрической ячейки. В состав ячейки входили также цилиндрический нагреватель из хромита лантана, электроизолятор из оксида магния и молибденовые электроды для подачи напряжения на ячейку. Исходный материал помещался в центр ячейки в платиновой капсуле, запаянной с обоих концов. Калибровка ячейки при высоком давлении и температуре проводилась с использованием фазовых переходов вадслеит—рингвудит [Suzuki et al., 2000] и рингвудит—Mg-перовскит + периклаз [Chudinovskih, Boehler, 2001] в системе Mg₂SiO₄, а также используя данные о растворимости Al₂O₃ в MgSiO₃-перовските [Kubo, Akaogi, 2000]. Контроль температуры осуществлялся с помощью термпары из сплава вольфрама и рения диаметром 0.1 мм. После нагревания и выдержки при определенной температуре образец закаливался и после медленного снижения давления в течение суток извлекался из ячейки.

Состав фаз был определен рентгеноспектральным методом на микроанализаторе JEOL JXA 8800M Superprobe в Университете Тохоку (табл. 3). При анализе использовались стандартные условия съемки (ускоряющее напряжение 15 кВ и сила тока 10 нА).

Инфракрасные (ИК) спектры были получены с использованием спектрометра Jasco MFT-2000 FTIR в Университете Тохоку. Измерения проводились с использованием вольфрамового источника света,

Таблица 1.

Исходные составы для экспериментов (мас.%).

№ состава	Состав	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	H ₂ O
C1	Пер + H ₂ O	3	—	92	5
C2	Фпер + H ₂ O	3	18	74	5
C3	Фпер	3	19	78	—

Примечание. Фазы: Пер — периклаз, Фпер — ферропериклаз. Прочерк — не использовалось.

KBp расщепителя пучка с Ge-покрытием и высокочувствительного широкодиапазонного МСТ-детектора. Неполаризованные ИК спектры были получены при комнатной температуре в интервале от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ для плоскополированных пластинок периклаза толщиной 0.06—0.15 мм. В качестве подложки использовались тонкие пластинки KBp. Содержания воды были рассчитаны по среднему значению, полученному по результа-

Таблица 2. Результаты экспериментов и содержание воды в периклазе и ферропериклазе

№ эксп.	№ состава	Давление, ГПа	Темп., °С	Время, мин.	Продукты эксп.	H ₂ O, г/г	
						А	Б
К-223	С1	25	1400 (20)	120	Пер, Бр	11 (5)	8 (6)
К-220	С1	25	1600 (20)	120	Пер, Р	25 (9)	74 (18)
К-225	С1	25	1800 (60)	5	Пер, Р	21 (10)	27 (10)
К-216	С2	25	1400 (20)	360	Фпер, X-1, X-2, Маг, Р	14 (7)	25 (14)
К-213	С2	25	1600 (20)	120	Фпер, Маг, Р	25 (9)	58 (19)
К-224	С2	25	1800 (40)	20	Фпер, Р	79 (12)	163 (31)
К-233	С2	25	2000 (100)	60	Фпер, Р	46 (10)	75 (12)
К-234	С3	25	2000 (100)	20	Фпер	—	—

Примечание. Бр — брусит, Маг — магнетит, Р — расплав, X-1, X-2 — неизвестные фазы. $X-1 = (Al_{3,3}Fe_{2,7}^{3+})_6 \times (Mg_{5,6}Fe_{1,4}^{2+})_7O_{18}(OH)_4$ — суперводная фаза B(?), X-2 = $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_2Al_2O_4(OH)_2$ — фаза D(?). Содержание воды рассчитано по калибровкам ИК спектров из работ [Libowitzky, Rossman, 1997] — А и [Paterson, 1982] — Б. Номера составов соответствуют табл. 1. В скобках величина стандартного отклонения в содержании воды по результатам измерения нескольких кристаллов (4—5), а также приблизительная ошибка при определении температуры. Прочерк — не анализировалось.

Таблица 3. Представительные составы фаз в экспериментах (мас.%)

Компонент	К-223	К-220	К-25	К-216	К-213	К-224	К-233	К-234 ²	M ³	К-216 ⁴	К-216 ⁵
	1400 °С	1600 °С	1800 °С	1400 °С	1600 °С	1800 °С	2000 °С	2000 °С	1600 °С	1400 °С	1400 °С
	Пер	Пер	Пер	Пер	Фпер	Фпер	Фпер	Фпер	Фпер	X-1	X-2
SiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	0.70	—	—
Al ₂ O ₃	1.18	1.01	0.87	0.90	1.65	2.40	2.89	3.12	0.50	22.48	45.21
FeO ¹	—	—	—	17.39	18.09	15.92	14.67	11.78	12.81	40.50	22.08
MgO	97.33	98.91	98.17	80.81	81.94	81.02	82.54	84.89	85.73	30.52	24.31
Сумма	98.51	98.92	99.04	99.10	101.6	99.34	100.1	99.79	99.74	97.99	99.70
O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	18	6
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	0.005	—	—
Al	0.009	0.008	0.007	0.008	0.014	0.020	0.024	0.026	0.004	3.562	1.980
Fe	—	—	—	0.106	0.108	0.096	0.087	0.069	0.076	4.542	0.684
Mg	0.986	0.988	0.990	0.882	0.871	0.873	0.876	0.892	0.908	6.101	1.343
Сумма	0.995	0.996	0.997	0.996	0.993	0.989	0.988	0.987	0.993	14.21	4.008
Mg#	—	—	—	89.2	89.0	90.1	90.9	92.8	92.2	—	—

Примечание. Mg# = 100Mg/(Mg + Fe). Прочерк — не анализировалось.

¹ Все железо в форме FeO.

² Ферропериклаз, синтезированный в сухой системе.

³ Ферропериклаз водосодержащего перидотита KLB-1 [Murakami et al., 2002].

^{4,5} Принятые содержания воды 4.5 и 8.1 мас.% согласно основным формулам суперводной фазы B и фазы D соответственно.

там измерения нескольких пластинок из одного образца. Калибровка ИК спектров проводилась с использованием методов, описанных в работах [Paterson, 1982; Libowitzky, Rossman, 1997].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты опытов суммированы в табл. 2. Среди продуктов экспериментов были обнаружены крупные кристаллы периклаза (до 200 мкм) и ферропериклаза (до 350 мкм) с небольшим количеством побочных фаз, а также дендриты закаленного расплава. Наличие расплава после опытов и крупный размер кристаллов периклаза свидетельствуют об избытке воды и ее малой потере сквозь платиновую капсулу при экспериментах разной длительности. Составы минералов представлены в табл. 3. Содержания Al₂O₃ в периклазе незначительно уменьшаются с увеличением температуры — от 1.2 мас.% при 1400 °С до 0.9 мас.% при 1800 °С. Содержания Al₂O₃ в ферропериклазе, напротив, заметно увеличиваются с повышением температуры — от 0.9 мас.% при 1400 °С до 2.9 мас.% при 2000 °С. Количество Al₂O₃ в ферропериклазе в водосодержащей и сухой системах при 2000 °С оказалось почти одинаковым (3.1 мас.% Al₂O₃ в «сухом» ферропериклазе). Магнезиальность (Mg#) ферропериклаза варьирует в пределах 89—91.

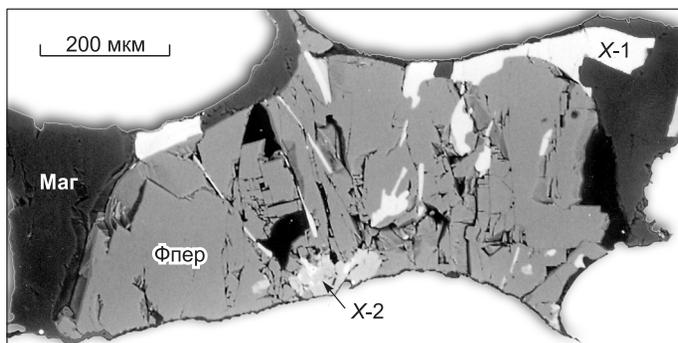


Рис. 1. Продукты эксперимента К-261 (1400 °С).

Усл. обозн. см. табл. 1, 2. Часть черного поля занимают пустоты, флюид/расплав.

Потери железа в платиновую капсулу фиксировались только при высокой температуре (1800—2000 °С) и лишь в краевых частях кристаллов ферропериклаза, где магнизиальность повышается до 92. Небольшое количество двух неизвестных фаз было обнаружено в эксперименте К-216 (рис. 1). Составы этих фаз близки по стехиометрии к суперводной фазе *B* (*X*-1) и фазе *D* (*X*-2) (см. табл. 2, 3). В большинстве кристаллов периклаза присутствуют мелкие флюидные или минеральные включения по границам зерен. Центральная часть кристаллов в основном не содержала включений, видимых под микроскопом при максимальном увеличении. Кристаллы ферропериклаза имели яркий зеленый цвет, что говорит об отсутствии или очень малом количестве трехвалентного железа в составе.

ИК спектры образцов К-223, К-224 и К-233 содержат пик поглощения в области 3698 см^{-1} (рис. 2), который отвечает основной линии брусита [Volfan-Casanova et al., 2002]. Поэтому данный пик можно отнести к микровключениям брусита, образовавшимся в результате закалки образца. Данный пик не был учтен при расчете содержания воды. ИК спектры периклаза содержат слабые пики поглощения в области 3299 , 3308 и 3404 см^{-1} , а ферропериклаза — в области 3299 , 3411 и 3474 см^{-1} (см. рис. 2).

Содержания H_2O в периклазе, рассчитанные по высоте основного пика в области 3299 см^{-1} , используя калибровку [Libowitzky, Rossman, 1997], составляют менее 11 г/т при 1400 °С и $20\text{—}25\text{ г/т}$ при $1600\text{—}1800\text{ °С}$. Количество H_2O в ферропериклазе по высоте основного пика 3299 см^{-1} — 14 г/т при

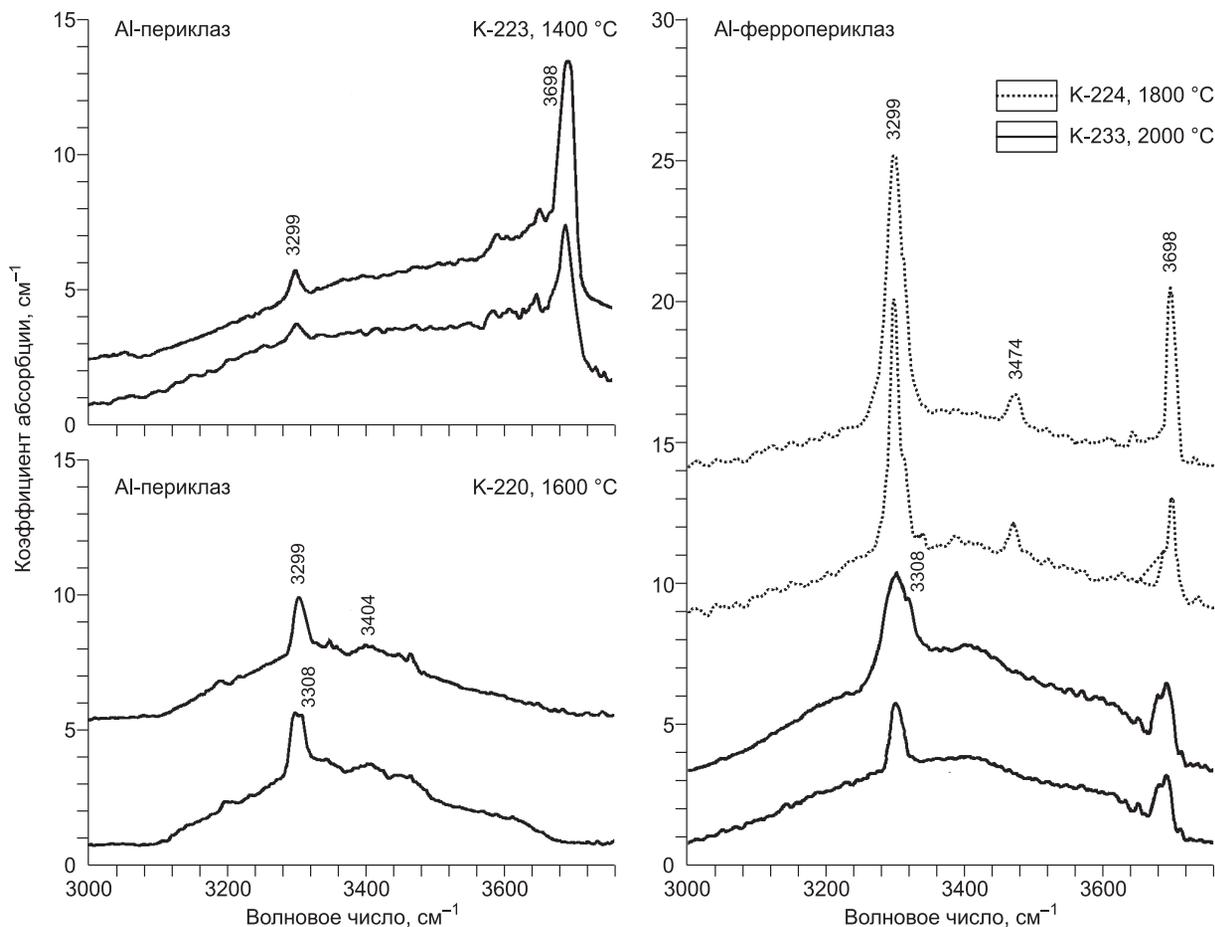
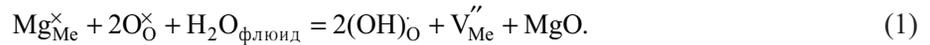


Рис. 2. Представительные ИК спектры Al-периклаза и Al-ферропериклаза.

1400 °С, 25 г/т при 1600 °С, 79 г/т при 1800 °С и 46 г/т при 2000 °С. Рассчитанные содержания H₂O по методу [Paterson, 1982], основанному на интегрировании области вибраций гидроксил-иона, оказались более высокими (см. табл. 2). Однако в данном случае тяжело учесть влияние фонового профиля, который может создаваться мелкими флюидными включениями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм вхождения водорода в структуру ферропериклаза и роль Al₂O₃ и Fe₂O₃. Вхождение водорода в структуру MgO можно выразить следующим образом:



Здесь Mg_{Me} и V_{Me} обозначают Mg-катион и вакансию, оба в октаэдрической позиции магния. Нижний индекс (O) обозначает позицию кислорода, верхний — показывает заряд: (·) — положительный, (') — отрицательный, (×) — нейтральный. Все обозначения соответствуют принятым в работе [Kröger, Vink, 1956]. Слабый пик в области 3374 см⁻¹ (см. рис. 2) совпадает с основным пиком ИК спектров чистого MgO [Bolfan-Casanova et al., 2000] и, вероятно, соответствует вхождению водорода по данному механизму.

Замещение Mg (или Mg и Fe в ферропериклазе) трехвалентным катионом создает точечный дефект в структуре. Это замещение может быть выражено как [Gourdin, Kingery, 1979]:



где M — трехвалентный катион (например, Al³⁺, Fe³⁺). Данный механизм отличается от замещения кремния в Mg-перовските и стишовите, где вхождение трехвалентных катионов может приводить к образованию вакансий в позиции кислорода. Последующее замещение кислородной вакансии протоном является основным механизмом вхождения водорода в эти минералы [Chung, Kagi, 2002; Litasov et al., 2003, 2007a]



Наиболее вероятный механизм вхождения водорода в структуру ферропериклаза как восстановление трехвалентного железа, создающего кислородную вакансию, был предложен в работе [Bolfan-Casanova et al., 2002]:



Как периклаз, так и ферропериклаз содержат достаточно Al₂O₃ для вхождения существенного количества водорода по механизму (3) (например, 2Mg²⁺ = Al³⁺ + H⁺). Однако содержания воды в Al-содержащем периклазе не отличаются от таковых в чистом MgO (25 г/т) [Bolfan-Casanova et al., 2000]. Поэтому прямое влияние Al₂O₃ на растворимость воды в периклазе и вхождение водорода в структуру по механизму (3) можно считать несущественным. Добавление воды в систему также не сказывается на вхождении Al₂O₃ и, возможно, Fe₂O₃ в ферропериклаз, так как содержание Al₂O₃ в ферропериклазе, синтезированном в сухой и водосодержащей системах, примерно одинаковы (см. табл. 3). Следует отметить, что содержания H₂O и Al₂O₃ в ферропериклазе выше, чем в периклазе при повышенной температуре (1800—2000 °С). Также содержание Al₂O₃ в ферропериклазе, сосуществующем с Mg-перовскитом, увеличивается с повышением температуры (от 0.3—0.4 мас.% при 1650 °С до 1.0—1.2 мас.% при 1900 °С) [Frost, Langenhorst, 2002].

Данные о содержании Fe³⁺ в ферропериклазе весьма ограничены. В работе [McCammon et al., 1998] приводятся низкие значения Fe³⁺/ΣFe (0.02—0.07) в ферропериклазе, синтезированном при 18 ГПа и 1000 °С. Авторы статьи [Frost, Langenhorst, 2002] изучили распределение Fe и Mg между Mg-перовскитом и ферропериклазом в «сухих» Al-содержащих системах и системах без Al при 24—25 ГПа и 1600—1900 °С. Они установили, что отношение Fe³⁺/ΣFe не зависит от присутствия Al в системе, но сильно меняется с изменением магнезиальности в ней. В ферропериклазе с Mg# = 88 отношение Fe³⁺/ΣFe было близко к нулю и при Mg# = 82 Fe³⁺/ΣFe = 0.07—0.11. Н. Болфан-Казанова с коллегами [Bolfan-Casanova et al., 2002] установили очень низкие концентрации Fe³⁺ в водосодержащем ферропериклазе, частично благодаря восстановлению Fe³⁺ водородом (4). В данной работе содержание Fe³⁺ в ферропериклазе не измерялось (из-за малого количества материала), однако на основании приведенных выше данных можно утверждать, что Al-содержащий ферропериклаз с высоким содержанием Al₂O₃ должен содержать больше Fe³⁺, чем ферропериклаз с низким содержанием Al₂O₃. Таким образом, вхождение Al₂O₃ в структуру может иметь косвенное влияние на растворимость воды в ферропериклазе, увеличивая концентрацию Fe³⁺. Соответственно, вхождение дополнительного количества Fe³⁺ будет увеличивать растворимость воды в ферропериклазе по механизму (4). Важно подчеркнуть, что в работе [Wright, Catlow, 1994] механизм (4)

считается энергетически выгодным для вхождения водорода в структуру оливина. А растворимость воды в оливине увеличивается с ростом давления и температуры (ниже температуры интенсивного плавления, см. ниже), так же как и в ферропериклазе [Kohlstedt et al., 1996; Bolfan-Casanova et al., 2002; Zhao et al., 2004; Litasov et al., 2007b].

Содержание H_2O в ферропериклазе при 2000 °С ниже, чем при 1800 °С. Это может быть связано: а) с изменением природы сосуществующей суперкритической жидкости (несмотря на то, что при давлениях выше второй критической точки нет разницы между флюидом и расплавом, при определенной температуре существует достаточно резкий переход к интенсивному плавлению твердой фазы или, другими словами, переход от жидкости с высоким содержанием воды к жидкости с высоким содержанием растворенной твердой фазы), б) с изменением распределения Fe^{3+} между ферропериклазом и расплавом при переходе в область интенсивного плавления. Вторая критическая точка в системе силикат—вода располагается при давлениях ниже 12 ГПа [Stalder et al., 2001]. К.Д. Литасов, Э. Отани [Litasov, Ohtani, 2002] установили, что отмеченные выше различия в составе суперкритической жидкости (начало интенсивного плавления) выражаются в текстуре закаленной жидкой фазы. Итак, несмотря на полную смесимость между флюидом и расплавом, можно определить температуру «мнимого» солидуса, при которой фракция расплава превышает определенный предел и начинается интенсивное плавление твердых фаз. По-видимому, интенсивное плавление в системе ферропериклаз +5 мас.% H_2O начинается в интервале температур между 1800 и 2000 °С, поэтому содержание воды в ферропериклазе снижается при температуре выше 1800 °С.

Вода в нижней мантии. Вода может привноситься в нижнюю мантию при субдукции водосодержащих силикатов, таких как суперводная фаза *B* и фаза *D*. Стабильность этих фаз ограничена верхней частью нижней мантии [Shieh et al., 1998; Ohtani et al., 2001]. Учитывая постепенное снижение градиента температур между погружающейся плитой и окружающей мантией (и подразумевая *a priori* проникновение некой холодной субдукционной плиты в нижнюю мантию), эту зону можно рассматривать как важный уровень дегидратации в мантии. Примерный состав примитивного перидотита в нижней мантии включает 80 мас.% Mg-перовскита, 15 мас.% ферропериклаза и 5 мас.% Ca-перовскита [Wood, 2000]. Ca-перовскит может содержать до 3000—5000 г/т H_2O . Mg-перовскит — до 4000 г/т H_2O [Murakami et al., 2002; Litasov, Ohtani, 2003; Litasov et al., 2003]. По результатам работы [Murakami et al., 2002], ферропериклаз также может содержать 1000—2000 г/т H_2O . Согласно этим данным, максимальное количество воды в нижней мантии может составлять $3.42 \cdot 10^{21}$ кг [Litasov et al., 2003]. Эта цифра превышает массу океанической воды в 2.5 раза и сопоставима с количеством воды, потенциально возможным в переходном слое.

Однако авторы статей [Bolfan-Casanova et al., 2002, 2003] определили, что растворимость воды в ферропериклазе и Mg-перовските весьма ограничена и не превышает первых десятков г/т. Эти данные противоречат результатам М. Мураками с коллегами [Murakami et al., 2002], полученным методом вторично-ионной масс-спектрометрии. ИК спектры [Murakami et al., 2002] содержат лишь широкий пик в области 3400 см^{-1} , который соответствует флюидным включениям или суперводной фазе *B*, а также линию брусита в области 3690 см^{-1} . В работе [Bolfan-Casanova, 2005] приводится детальный обзор данных по растворимости воды в нижнемантийных минералах и утверждается, что на данный момент следует доверять только результатами ИК спектроскопии и, в частности, спектрам с четко выраженными линиями поглощения, которые не пересекаются с линиями известных водосодержащих фаз. Эти фазы могут быть закалочными включениями. Таким образом, предположено, что вода не входит в структуру Mg-перовскита. На взгляд автора, вопрос о растворимости воды в Mg-перовските все еще остается открытым, так как существует вероятность того, что структурные группы ОН становятся нестабильными и выпадают из структуры перовскита при декомпрессии образца до атмосферного давления. При этом могут возникать обильные включения размером менее 1 мкм, не дающие четких линий поглощения на ИК спектрах, которые трудно распознать даже с помощью просвечивающей электронной микроскопии [Murakami et al., 2002; Litasov, Ohtani, 2003].

Данные настоящей работы согласуются с низкой растворимостью воды в ферропериклазе, установленной Н. Болфан-Казановой [Bolfan-Casanova et al., 2002]. Поэтому ферропериклаз не может рассматриваться как важный водосодержащий минерал в нижней мантии. Между тем увеличение содержания H_2O в ферропериклазе с ростом температуры может иметь важное значение. При повышенной температуре в нижней мантии (1800 °С при 25 ГПа) содержание воды в ферропериклазе и Mg-перовските может быть одинаковым и, соответственно, ферропериклаз может влиять на распределение воды между твердыми фазами нижней мантии и расплавом.

Автор выражает благодарность рецензентам работы за критические замечания.

Работа выполнена при поддержке Японского общества поддержки и развития науки (JSPS), РФФИ (грант 09-05-00917) в рамках глобальной программы Японского правительства «21st Century Center of Excellence» в Университете Тохоку.

ЛИТЕРАТУРА

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Кацура Т., Отани Э. 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 // *Геология и геофизика*, 2009, т. 50 (11—12), с. 1456—1469.

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

Bolfan-Casanova N. Water in the Earth's mantle // *Miner. Mag.*, 2005, v. 69, p. 229—257.

Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, v. 182, p. 209—221.

Bolfan-Casanova N., Mackwell S., Keppler H., McCammon C., Rubie D. Pressure dependence of H solubility in magnesiowüstite up to 25 GPa: implications for the storage of water in the Earth's lower mantle // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, doi: 10.1029/2001GL014457.

Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D. Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, doi: 10.1029/2003GL017182.

Chudinovskikh L., Boehler R. High-pressure polymorphs of olivine and the 660-km seismic discontinuity // *Nature*, 2001, v. 411, p. 574—577.

Chung J.I., Kagi H. High concentration of water in stishovite in the MORB system // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29, p. 2020, doi: 10.1029/2002GL015579.

Dixon J.E., Stolper E., Delaney J.R. Infrared spectroscopic measurements of CO_2 and H_2O in Juan de Fuca Ridge basaltic glass // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, v. 90, p. 87—104.

Frost D., Langenhorst F. The effect of Al_2O_3 on Fe-Mg partitioning between magnesiowüstite and magnesium silicate perovskite // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 199, p. 227—241.

Gourdin W.H., Kingery W.D. The defect structure of MgO containing trivalent cation solutes: shell model calculations // *J. Mater. Sci.*, 1979, v. 14, p. 2053—2073.

Inoue T. Effect of water on melting phase relations and melt compositions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Mg—SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ up to 15 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1994, v. 85, p. 237—263.

Inoue T., Yurimoto H., Kudoh Y. Hydrous modified spinel, $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$: a new water reservoir in the mantle transition region // *Geophys. Res. Lett.*, 1995, v. 22, p. 117—120.

Karato S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle // *Nature*, 1990, v. 347, p. 272—273.

Kolhstedt 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.

Kröger F.A., Vink H.J. Relation between the concentration of imperfections in crystalline solids / Eds. F. Seitz, D. Tumball // *Solid state physics 3*. New York, Academic Press, 1956, p. 367—435.

Kubo A., Akaogi M. Post-spinel transitions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2000, v. 121, p. 85—102.

Libowitzky E., Rossman G.R. An IR absorption calibration for water in minerals // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 1111—1115.

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. Hydrous lower mantle: the water source for wet plumes? // 8th Int. Kimb. Conf., Long Abstract, 2003, FLA030.

Litasov K.D., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 211, p. 189—203.

Litasov K.D., Kagi H., Shatskiy A., Ohtani E., Lakshatnov D.L., Bass J.D., Ito E. High hydrogen solubility in Al-rich stishovite and water transport to the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007a, v. 262, p. 620—634.

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.*, 2007b, v. 34, L16314, doi:10.1029/2007GL030737.

McCammon C., Peyronneau J., Poirier J.-P. Low ferric iron content of $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ at high pressures and temperatures // *Geophys. Res. Lett.*, 1998, v. 25, p. 1589—1592.

Meade C., Reffner J.A., Ito E. Synchrotron infrared absorbance measurements of hydrogen in MgSiO_3 perovskite // *Science*, 1994, v. 264, p. 1558—1560.

Mei S., Kohlstedt D.L. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates, 2. Dislocation creep regime // *J. Geophys. Res.*, 2000, v. 105, p. 21471—21481.

Murakami M., Hirose K., Yurimoto H., Nakashima S., Takafuji N. Water in Earth's lower mantle // *Science*, 2002, v. 295, p. 1885—1887.

Mysen B.O., Ulmer P., Konzett J., Schmidt M.W. The upper mantle near convergent plate boundaries / Ed. R.J. Hemley // *Ultrahigh-Pressure Mineralogy, Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior. Rev. Miner. Geochem.*, 1998, v. 37, p. 97—138.

Navrotsky A. Mantle geochemistry: a lesson from ceramics // *Science*, 1999, v. 284, p. 1788—1789.

Ohtani E., Mizobata H., Yurimoto H. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{MgSiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ at pressures up to 27 GPa // *Phys. Chem. Miner.*, 2000, v. 27, p. 533—544.

Ohtani E., Toma M., Litasov K., Kubo T., Suzuki A. Stability of hydrous phases and water storage capacity in the transitional zone and lower mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2001, v. 124, p. 105—117.

Ohtani E., Litasov K., Hosoya T., Kubo T., Kondo T. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, v. 143—144, p. 255—269.

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.

Shieh S.R., Mao H.-K., Hemley R.J., Ming L.Ch. Decomposition of phase D in lower mantle and the fate of dense hydrous silicates in subducting slabs // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 159, p. 13—23.

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. H_2O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: implications for H_2O storage and recycling in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 137, p. 45—55.

Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunther D. High pressure fluids in the system $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ under upper mantle conditions // *Contr. Miner. Petrol.*, 2001, v. 140, p. 607—618.

Suzuki A., Ohtani E., Morishima H., Kubo T., Okada T., Terasaki H., Kato T., Kikegawa T. In situ determination of the phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 // *Geophys. Res. Lett.*, 2000, v. 27, p. 803—806.

Thompson A.B. Water in the Earth's mantle // *Nature*, 1992, v. 358, p. 295—302.

Wood B.J. Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, v. 174, p. 341—354.

Wright K., Catlow C.R.A. A computer simulation study of (OH) defects in olivine // *Phys. Chem. Miner.*, 1994, v. 20, p. 515—518.

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.

Рекомендована к печати 26 июня 2009 г.

В.С. Шацким

Поступила в редакцию

12 января 2009 г.