

## 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 °C) 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 °C и, по мнению большинства исследователей, состоит из Mg-перовскита, ферропериклаза и Ca-перовскита. Изучение вхождения воды в эти минералы дает противоречивые результаты. С. Миде с соавторами [Meade et al., 1994] определили, что MgSiO<sub>3</sub>-перовскит, синтезированный при 27 ГПа, содержит 60—70 г/т H<sub>2</sub>O. В работе [Bolfan-Casanova et al., 2000, 2003] показано практически полное отсутствие воды (<5 г/т H<sub>2</sub>O) в MgSiO<sub>3</sub>-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 H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O. Наконец, Н. Болфан-Казанова с соавторами [Bolfan-Casanova et al., 2002] получили менее 20 г/т H<sub>2</sub>O в ферропериклазе при 25 ГПа. Эти противоречия могут быть объяснены вхождением трехвалентных катионов (особенно Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>) 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.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вода была добавлена в виде Mg(OH)<sub>2</sub> с сохранением пропорции MgO. Среди продуктов некоторых экспериментов присутствует небольшое количество магнетита, что говорит о частичной реакции использованного брусита с CO<sub>2</sub> воздуха при хранении.

Эксперименты при давлении 25 ГПа и температуре 1400—2000 °C (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 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а также используя данные о растворимости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в MgSiO<sub>3</sub>-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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | MgO | H <sub>2</sub> O |
|-----------|-------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|
| C1        | Пер + H <sub>2</sub> O  | 3                              | —   | 92  | 5                |
| C2        | Фпер + H <sub>2</sub> 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<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup> 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 <sub>2</sub> 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 <sup>2</sup> | M <sup>3</sup> | К-216 <sup>4</sup> | К-216 <sup>5</sup> |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|
|                                | 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 <sub>2</sub>               | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —                  | 0.70           | —                  | —                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.18    | 1.01    | 0.87    | 0.90    | 1.65    | 2.40    | 2.89    | 3.12               | 0.50           | 22.48              | 45.21              |
| FeO <sup>1</sup>               | —       | —       | —       | 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.

<sup>1</sup> Все железо в форме FeO.

<sup>2</sup> Ферропериклаз, синтезированный в сухой системе.

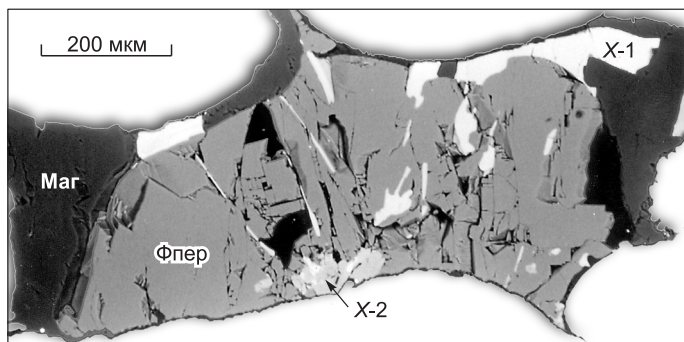
<sup>3</sup> Ферропериклаз водосодержащего перидотита KLB-1 [Murakami et al., 2002].

<sup>4,5</sup> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в периклазе незначительно уменьшаются с увеличением температуры — от 1.2 мас.% при 1400 °С до 0.9 мас.% при 1800 °С. Содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферропериклазе, напротив, заметно увеличиваются с повышением температуры — от 0.9 мас.% при 1400 °С до 2.9 мас.% при 2000 °С. Количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферропериклазе в водосодержащей и сухой системах при 2000 °С оказалось почти одинаковым (3.1 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в «сухом» ферропериклазе). Магнезиальность (Mg#) ферропериклаза варьирует в пределах 89—91.



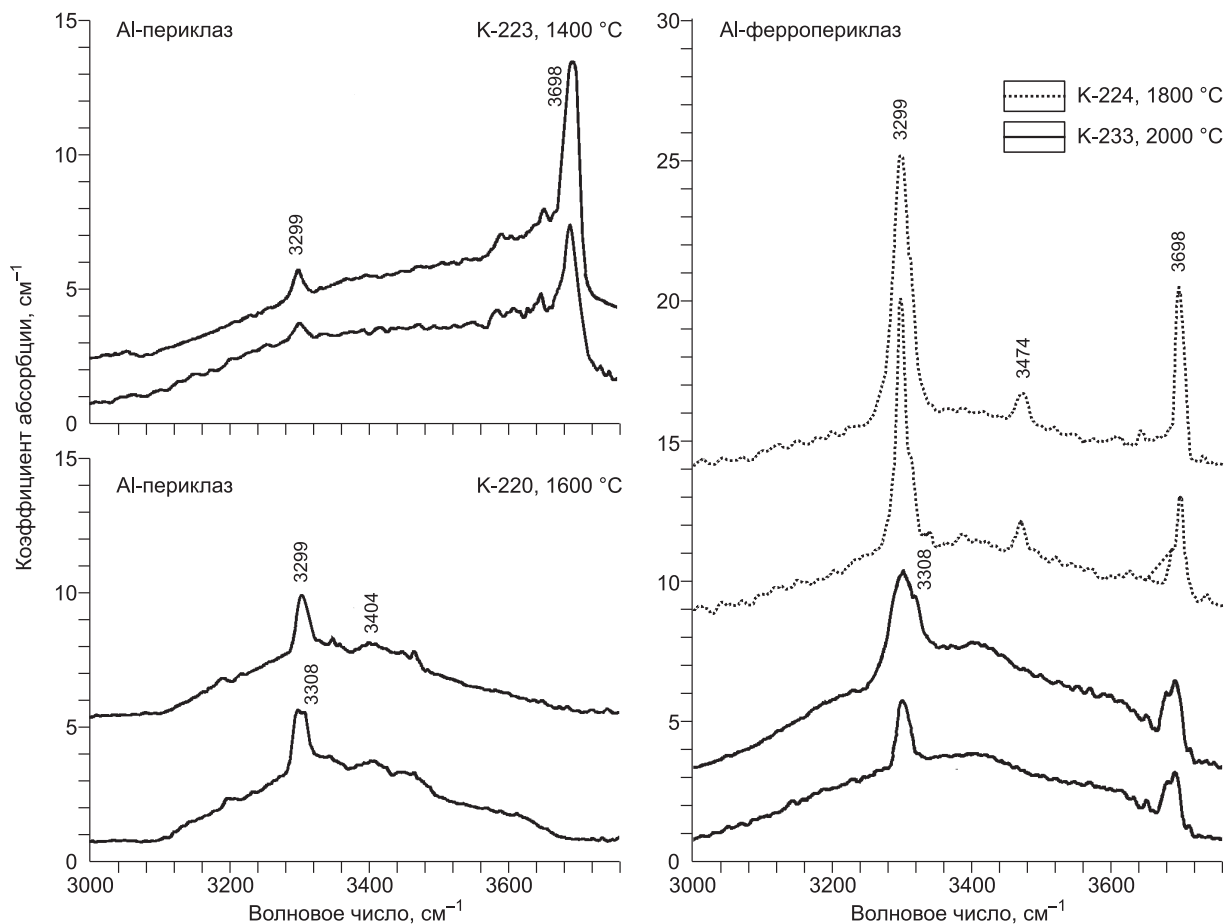
**Рис. 1. Продукты эксперимента К-261 (1400 °С).**

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  $3698\text{ см}^{-1}$  (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  $3404\text{ см}^{-1}$ , а ферропериклаза — в области  $3299$ ,  $3411$  и  $3474\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2).

Содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в периклазе, рассчитанные по высоте основного пика в области  $3299\text{ см}^{-1}$ , используя калибровку [Libowitzky, Rossman, 1997], составляют менее 11 г/т при  $1400\text{ °С}$  и  $20\text{—}25\text{ г/т}$  при  $1600\text{—}1800\text{ °С}$ . Количество  $\text{H}_2\text{O}$  в ферропериклазе по высоте основного пика  $3299\text{ см}^{-1}$  —  $14\text{ г/т}$  при

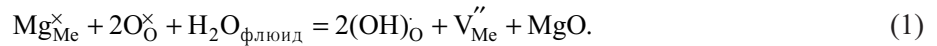


**Рис. 2. Представительные ИК спектры Al-периклаза и Al-ферропериклаза.**

1400 °С, 25 г/т при 1600 °С, 79 г/т при 1800 °С и 46 г/т при 2000 °С. Рассчитанные содержания H<sub>2</sub>O 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Вхождение водорода в структуру MgO можно выразить следующим образом:



Здесь Mg<sub>Me</sub> и V<sub>Me</sub> 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<sup>-1</sup> (см. рис. 2) совпадает с основным пиком ИК спектров чистого MgO [Bolfan-Casanova et al., 2000] и, вероятно, соответствует вхождению водорода по данному механизму.

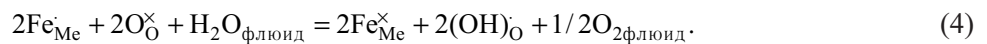
Замещение Mg (или Mg и Fe в ферропериклазе) трехвалентным катионом создает точечный дефект в структуре. Это замещение может быть выражено как [Gourdin, Kingery, 1979]:



где M — трехвалентный катион (например, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для вхождения существенного количества водорода по механизму (3) (например, 2Mg<sup>2+</sup> = Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup>). 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, возможно, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферропериклаз, так как содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферропериклазе, синтезированном в сухой и водосодержащей системах, примерно одинаковы (см. табл. 3). Следует отметить, что содержания H<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферропериклазе выше, чем в периклазе при повышенной температуре (1800—2000 °С). Также содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Fe<sup>3+</sup> в ферропериклазе весьма ограничены. В работе [McCammon et al., 1998] приводятся низкие значения Fe<sup>3+</sup>/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 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe не зависит от присутствия Al в системе, но сильно меняется с изменением магнезиальности в ней. В ферропериклазе с Mg# = 88 отношение Fe<sup>3+</sup>/ΣFe было близко к нулю и при Mg# = 82 Fe<sup>3+</sup>/ΣFe = 0.07—0.11. Н. Болфан-Казанова с коллегами [Bolfan-Casanova et al., 2002] установили очень низкие концентрации Fe<sup>3+</sup> в водосодержащем ферропериклазе, частично благодаря восстановлению Fe<sup>3+</sup> водородом (4). В данной работе содержание Fe<sup>3+</sup> в ферропериклазе не измерялось (из-за малого количества материала), однако на основании приведенных выше данных можно утверждать, что Al-содержащий ферропериклаз с высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должен содержать больше Fe<sup>3+</sup>, чем ферропериклаз с низким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, вхождение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в структуру может иметь косвенное влияние на растворимость воды в ферропериклазе, увеличивая концентрацию Fe<sup>3+</sup>. Соответственно, вхождение дополнительного количества Fe<sup>3+</sup> 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  $3400\text{ см}^{-1}$ , который соответствует флюидным включениям или суперводной фазе *B*, а также линию брусита в области  $3690\text{ см}^{-1}$ . 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  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Juan de Fuca Ridge basaltic glass // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, v. 90, p. 87—104.

**Frost D., Langenhorst F.** The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  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— $\text{H}_2\text{O}$  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., Lakshantov 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  $\text{MgSiO}_3$  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.**  $\text{H}_2\text{O}$  concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: implications for  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // *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.*