

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МАТЕРИАЛА ГЛУБИННЫХ МАНТИЙНЫХ ПЛЮМОВ

И.Д. Рябчиков, Л.Н. Когарко*

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия*

** Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия*

Термодинамический анализ базы экспериментальных данных показал, что активность FeO в силикатных расплавах, идентичных по составу природным магмам, может быть описана моделью регулярных растворов, учитывающей взаимодействия всех катионов с кремнием, а также взаимодействие кальция с алюминием. Использование этой модели позволило предложить геооксометр для пары шпинель + магма, применимый к природным системам. Новый геооксометр, в отличие от предложенных ранее методов оценки потенциала кислорода, позволяет работать в области, близкой к ликвидусу магматического процесса.

Новый вариант геооксометра применен к оценкам потенциала кислорода для ряда магм плюмовой обстановки, включая сибирские меймечиты, пикриты Гавайских островов, крупной интрузивной провинции (LIP) Эмейшан и Гренландии. Показано, что в большинстве случаев магмы, связанные с деятельностью глубинных мантийных плюмов, характеризуются более высоким относительным потенциалом кислорода по сравнению с магматизмом срединных океанических хребтов.

Термодинамические расчеты полей устойчивости различных углеродсодержащих фаз при *P-T* параметрах нижней мантии также показали, что материал восходящих мантийных плюмов характеризуется относительно повышенными значениями фугитивности кислорода. В частности, выяснилось, что для формирования в нижней мантии алмаза требуются более окислительные условия, чем это предполагается для преобладающей части этой геосферы, в которой ожидается присутствие железоникелевого металлического сплава.

Выдвинута гипотеза, что главной причиной повышения фугитивности кислорода в отдельных участках нижней мантии является смещение окислительно-восстановительных равновесий с ростом температуры в сторону уменьшения количества, а затем исчезновения Fe-Ni сплава.

Мантийные плюмы, фугитивность кислорода, геооксометр, магма, шпинель, нижняя мантия, углеродсодержащие соединения, алмаз.

PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF DEEP-SEATED MANTLE PLUMES

I.D. Ryabchikov and L.N. Kogarko

Thermodynamic analysis of experimental data has demonstrated that FeO activity in silicate melts identical in composition to natural magmas can be described by the regular-solution model, which takes into account interactions of all cations with Si and interaction of Ca with Al. Using this model, we propose an oxygen barometer for spinel + magma phase association. In contrast to the earlier proposed methods for estimation of oxygen chemical potential, this barometer can work in the *PT*-domain close to the liquidus of magmatic process.

The new oxygen barometer has been applied to magmas related to mantle plume activity, including Siberian meimechites, Hawaiian picrites, and picrites from the Emeishan large igneous province (LIP) and Greenland. We have shown that most magmas related to the activity of deep-seated mantle plumes are characterized by a higher relative chemical potential of oxygen than magmas of mid-ocean ridges.

Thermodynamically calculated stability fields of rocks with different carbon-containing phases show that under *PT*-conditions of the lower mantle, the material of ascending mantle plumes is characterized by relatively elevated oxygen fugacity. Formation of diamond in the lower mantle requires more oxidizing conditions as compared with the major part of this geosphere, where the presence of Fe-Ni alloy is predicted.

We have put forward a hypothesis that the main reason for the oxygen fugacity increase in particular domains of the lower mantle is a shift of redox equilibria toward a decrease in the amount of Fe-Ni alloy, up to its disappearance, with temperature growth.

Mantle plumes, oxygen fugacity, oxygen barometer, magma, spinel, lower mantle, carbon-containing compounds, diamond

ВВЕДЕНИЕ

Модели мантийных плюмов являются одним из основных направлений современной геодинамики. Этот термин предполагает вертикальное перемещение вещества глубинных геосфер к поверхности или в верхние оболочки Земли. Снижение давления приводит к частичному плавлению вещества, а дифференциация возникающих магм является причиной формирования месторождений полезных ископаемых.

Наиболее распространенная точка зрения на причины подъема глубинного вещества и его частичного плавления предполагает механическую нестабильность глубинных (нижнемантийных?) горячих зон, вызывающую всплывание материала в окружении более холодного (и более плотного) вещества и плавление вещества плюма в пределах верхней мантии вследствие адиабатической декомпрессии.

Альтернативная точка зрения, поддерживаемая рядом исследователей, выдвигает в качестве главной причины магнезиального образования в плюмовой обстановке вертикальную миграцию летучих компонентов (потоки из земного ядра восстановленных флюидов), снижающих температуры плавления силикатного материала. Эти исследователи предлагают заменить модель «горячих точек» или «горячих пятен» моделью «мокрых пятен» [Green et al., 2001].

Некоторые исследователи придерживаются крайней точки зрения, полностью отрицающей функционирование мантийных плюмов [Anderson, 2000].

Развитие сейсмической томографии убедительно подтвердило наличие восходящих движений в мантии, пространственно связанных с магматизмом горячих точек [Montelli et al., 2006]. Реальность мантийных плюмов подтверждается рядом геохимических критериев. Здесь можно упомянуть об изотопных исследованиях, в частности включающих изотопию благородных газов и изотопный состав осмия. Важная информация о природе плюмов вытекает из оценок температур генерации первичных магм плюмовой обстановки. Однозначным доказательством подъема вещества глубинных геосфер является обнаружение высокобарных минеральных ассоциаций в виде включений в алмазах сублитосферного источника [Kaminsky, 2012].

Признаком крупных мантийных плюмов является развитие базитового магматизма на больших площадях, так называемые крупные магматические провинции (Large Igneous Provinces — LIPs). Во многих случаях крупные магматические провинции включают проявления щелочного магматизма. Связь щелочного магматизма с плюмовой активностью до сих пор является темой для дискуссий. Наши данные по изотопии свинца (Гулинская интрузия) установили синхронность формирования (250 млн лет) ультраосновного—щелочного магматизма Полярной Сибири и сибирских платобазальтов [Kogarko, Zartman, 2006].

В настоящей работе основное внимание уделено оценке кислородного потенциала магм плюмовой обстановки и нижнемантийных зон алмазообразования, а также связи окислительно-восстановительных условий с температурным режимом мантийных плюмов.

КИСЛОРОДНАЯ БАРОМЕТРИЯ ПЛЮМОВЫХ МАГМ

Необходимой предпосылкой создания корректного шпинель-расплавного оксибарометра является применение эффективной термодинамической модели расплава, позволяющей находить активности FeO в зависимости от состава жидкой фазы. Нами было показано, что коэффициенты активности FeO для диапазона расплавов, отвечающего основным и ультраосновным магмам, хорошо описываются уравнением Маргулеса, включающим параметры бинарного взаимодействия катионов. Ранее мы учитывали в уравнениях Маргулеса только параметры для пар, включающих кремний и все остальные компоненты магматической системы. В ходе дальнейших исследований было установлено, что введение параметра, описывающего взаимодействие Ca и Al, заметно улучшает воспроизводимость коэффициентов активности FeO, рассчитанных на основе экспериментальных данных по равновесиям шпинелей с расплавами в экспериментах с контролируемым парциальным давлением кислорода.

Экспериментальные измерения активности FeO ($a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$) и некоторых других оксидов сидерофильных металлов (Ni, Co, Mo) были выполнены для ряда модельных силикатных расплавов (работы [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007] и библиография в них). В основе этих исследований лежало измерение растворимости металлического железа в силикатном расплаве при заданном значении f_{O_2} . Величины $a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ для каждого из экспериментов рассчитывались из константы равновесия реакции



$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = \lg K_1 + \frac{1}{2} \lg f_{\text{O}_2}, \quad (2)$$

откуда коэффициент активности (γ) равен

$$\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}}{X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}}, \quad (3)$$

где X — мольная доля данного компонента в расплаве, K_1 — константа равновесия реакции (1).

Метод, базирующийся на измерении растворимости металлов в расплаве, дает достаточно точные результаты, позволяющие строить термодинамические модели силикатных жидкостей. В настоящей работе, данные публикаций [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007] были использованы для нахождения аналитических выражений, описывающих зависимость от состава расплава.

Если принять модель регулярного раствора, то для k -го компонента в многокомпонентной системе получится следующее выражение:

$$RT \ln \gamma_k = \sum_{i \neq k} W_{ik} (1 - X_k) X_i - \sum_{i \neq k; j \neq k} W_{ij} X_i X_j, \quad (4)$$

где W — постоянные коэффициенты (параметры Маргулеса), T — абсолютная температура, а R — универсальная газовая постоянная. Параметры W могут быть заменены на величины $w = W/R$. В этом случае уравнение (4) принимает следующий вид:

$$T \ln \gamma_k = \sum_{i \neq k} w_{ik} (1 - X_k) X_i - \sum_{i \neq k; j \neq k} w_{ij} X_i X_j. \quad (5)$$

Составы, изученные в работах [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007], могут быть описаны как смесь следующих компонентов: SiO_2 , $\text{AlO}_{1.5}$, Fe^{2+}O , MgO и CaO . В этом случае для уравнения (5) потребуются 8 параметров w .

Чтобы уменьшить число фиттируемых параметров, мы оставили в уравнении типа (5) только члены, включающие произведения мольных долей с участием преобладающего компонента SiO_2 , а также Ca и Al, полагая, что вклад остальных членов относительно невелик. В этом случае уравнение (5) принимает следующий вид:

$$T \ln \gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = w_{\text{SiFe}^{2+}} X_{\text{SiO}_2} (1 - X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}) - w_{\text{SiAl}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{AlO}_{1.5}} - w_{\text{SiMg}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} - w_{\text{SiCa}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} - w_{\text{AlCa}} X_{\text{AlO}_{1.5}} X_{\text{CaO}}. \quad (6)$$

Регрессионный анализ значений $\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ (алгоритм ROBUSTFIT, алгоритмический язык и пакет прикладных программ MATLAB®), рассчитанных из данных работ [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007], и мольных долей компонентов для составов расплавов дал следующие значения параметров w :

$$w_{\text{SiFe}^{2+}} = -2207, w_{\text{SiAl}} = -2490, w_{\text{SiMg}} = -6253, w_{\text{SiCa}} = -3433, w_{\text{AlCa}} = -14768.$$

Сравнение величин коэффициентов активности FeO в расплаве, рассчитанных с использованием этого набора значений w , и результатов работ [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007] дается на рис 1.

В расплавах, для которых были измерены $\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ в работах [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007], отсутствуют в числе главных компонентов природных магм Ti, Fe^{3+} и щелочи. Чтобы оценить параметры для этих компонентов в настоящей работе были использованы данные экспериментов, проведенных при контролируемых значениях f_{O_2} , и составов расплавов, близких к природным магматическим системам.

Из базы экспериментальных данных по субликвидусным равновесиям в силикатных системах [Гирнис, 2003] были выбраны результаты опытов, в продуктах которых присутствовала шпинель в равновесии с расплавом. Всего было найдено более 500 подобных экспериментов, покрывающих широкие интервалы f_{O_2} , температуры и составов расплава. В настоящей работе из этой базы данных были использованы экс-

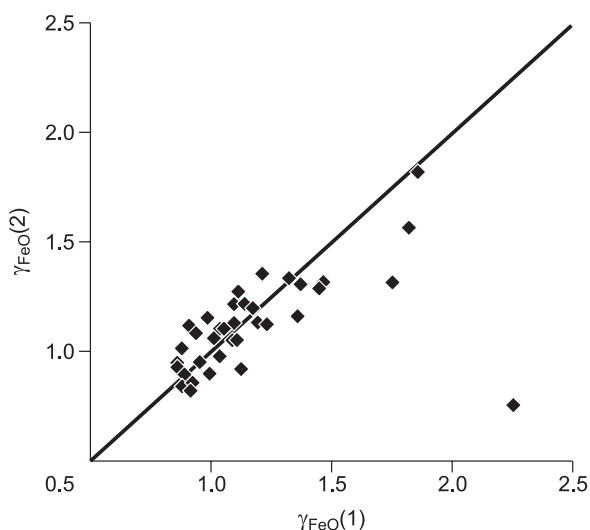


Рис. 1. Сравнение величин коэффициентов активности FeO в расплаве, определенных экспериментально в работах [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007] с использованием уравнений (2) и (3) ($\gamma_{\text{FeO}}(1)$), и из состава расплава с использованием уравнения (6) ($\gamma_{\text{FeO}}(2)$).

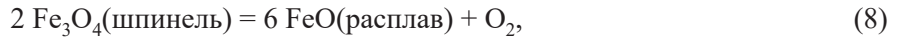
перименты, характеризующие диапазон составов, отвечающий основным и ультраосновным магмам (< 55 % SiO₂, более 350 экспериментов). Эти данные были использованы для оценок значений $\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$.

С этой целью активности Fe₃O₄ для каждой пары шпинель + расплав были рассчитаны из состава шпинели с помощью уравнения, приведенного в работе [Wood et al., 1990]:

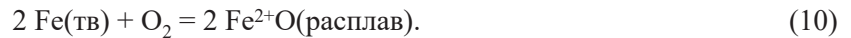
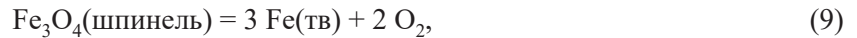
$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \lg(N_{\text{Fe}^{2+}} N_{\text{Fe}^{3+}}^2 / 4) + (406 \cdot N_{\text{Al}}^2 + 653 \cdot N_{\text{Mg}} \cdot N_{\text{Al}} + 299 \cdot N_{\text{Cr}}^2 + 199 \cdot N_{\text{Al}} \cdot N_{\text{Cr}} + 346 \cdot N_{\text{Mg}} \cdot N_{\text{Cr}}) / T, \quad (7)$$

где N — количества катионов в формуле шпинели на 4 атома кислорода.

Свободная энергия реакции (8)



необходимая для вычисления активности FeO (расплав), была рассчитана как комбинация свободных энергий следующих двух реакций



Свободная энергия реакции (9) была вычислена с помощью термодинамических данных и уравнений, приведенных в работе [Holland, Powell, 1998]. Свободная энергия реакции (10) (ΔG_{10} , Дж) была взята из работы [O'Neill, Eggins, 2002]:

$$\Delta G_{10} = -244118 + 115.559T - 8.474T \cdot \ln T. \quad (11)$$

Активность FeO (расплав состава закиси железа в качестве стандартного состояния) рассчитывалась из константы реакции (8) путем подстановки $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ и f_{O_2} в следующее выражение:

$$a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = \left(\frac{K_8 \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2}{f_{\text{O}_2}} \right)^{1/6}. \quad (12)$$

Отношения $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ в расплавах, использованных для расчетов, вычислялись для данных значений f_{O_2} с помощью следующей формулы [Sack et al., 1980; Jayasuriya et al., 2004]:

$$\ln \left(\frac{X_{\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3}}{X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}} \right) = 0.1967 \ln f_{\text{O}_2} + \frac{12420}{T} - 7.054 - 0.487 X_{\text{MgO}} + 2.201 X_{\text{CaO}} + \\ + 6.610 X_{\text{Na}_2\text{O}} + 8.214 X_{\text{K}_2\text{O}} - 3.781 X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 62.79 X_{\text{P}_2\text{O}_5} + 1.377 X_{\text{FeO}_1}, \quad (13)$$

где X — мольные доли компонентов.

Рассчитанные значения $a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ и мольной доли FeO ($X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$) позволили вычислить коэффициенты активности FeO ($\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$):

$$\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}}{X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}}. \quad (14)$$

Для описания зависимости рассчитанных таким образом значений $\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ от состава расплава, было использовано уравнение, аналогичное уравнению (6),

$$T \ln \gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = w_{\text{SiFe}^{2+}} X_{\text{SiO}_2} (1 - X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}) - w_{\text{SiTi}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{TiO}_2} - w_{\text{SiAl}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{AlO}_{1.5}} - w_{\text{SiFe}^{3+}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{Fe}^{3+}\text{O}_{1.5}} - \\ - w_{\text{SiMg}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} - w_{\text{SiCa}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} - w_{\text{SiAlk}} X_{\text{SiO}_2} X_{\text{AlkO}_{0.5}} - w_{\text{AlCa}} X_{\text{AlO}_{1.5}} X_{\text{CaO}}, \quad (15)$$

где Alk — сумма щелочей ($\text{NaO}_{0.5} + \text{KO}_{0.5}$).

Значения $w_{\text{SiFe}^{2+}}$, w_{SiAl} , w_{SiMg} , w_{SiCa} и w_{AlCa} были приняты такими же, как и те, что были оценены из экспериментальных данных работ [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007] (см. выше). Величины w_{SiTi} , $w_{\text{SiFe}^{3+}}$, w_{SiAlk} были рассчитаны методом линейной регрессии с учетом уравнения (15) на основе массива

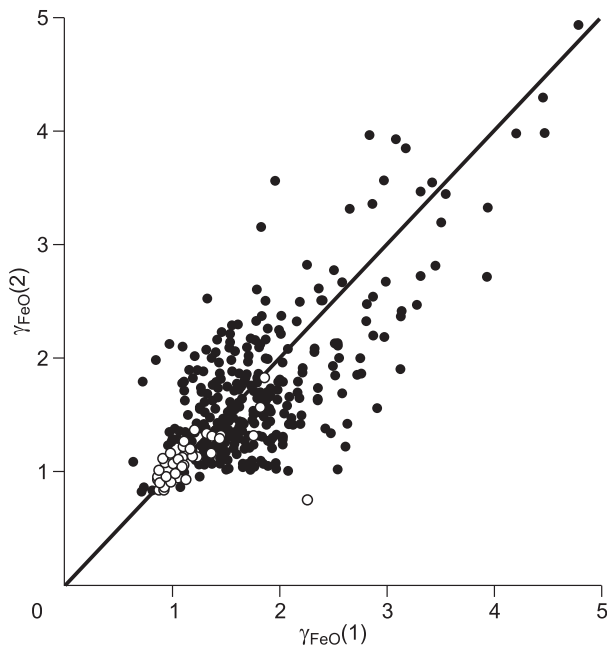


Рис. 2. Сравнение величин коэффициентов активности FeO (γ_{FeO} (1)) в расплаве, рассчитанных на основе экспериментальных данных с использованием уравнений (2), (3) и (12), а также величин (γ_{FeO} (2)), рассчитанных из состава расплава с использованием уравнений (6) и (16).

Черные кружки — расчет из экспериментальных данных для равновесий шпинель + расплав, светлые — расчет из экспериментальных данных для равновесий металлическое железо + расплав [O'Neill, Eggins, 2002; Борисов, 2007].

значений $\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$, полученных из данных по равновесию шпинелей с расплавом. В результате были получены следующие величины: $w_{\text{SiTi}} = 19389$, $w_{\text{SiFe}^{3+}} = -16494$, $w_{\text{SiAlk}} = -23772$. С учетом этих данных уравнение (15) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} T \ln \gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = & -2207 X_{\text{SiO}_2} (1 - X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}) - 19389 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{TiO}_2} + \\ & + 2490 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{AlO}_{1.5}} + 16494 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{Fe}^{3+}\text{O}_{1.5}} + 6253 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} + \\ & + 3433 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} + 23772 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{AlkO}_{0.5}} + 14768 X_{\text{CaO}} X_{\text{AlO}_{1.5}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Сравнение величин коэффициентов активности FeO в расплаве, рассчитанных на базе экспериментальных данных с использованием состава шпинели и величины константы равновесия реакции (1) и из состава расплава с использованием уравнения (16), дается на рис 2.

Для оценки значений f_{O_2} , характеризующих природные магмы, равновесные со шпинелью, требуются данные о температурах этих равновесий и составы обеих фаз.

Величина f_{O_2} получается посредством численного решения следующего уравнения, вытекающего из уравнений (3) и (12):

$$\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} \cdot X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}} = \left(\frac{K_8 \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2}{f_{\text{O}_2}} \right)^{1/6}. \quad (17)$$

Величины $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, подставляемые в это уравнение, рассчитываются из уравнения (7), значения $\gamma_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ — из уравнения (16), а величина $X_{\text{Fe}^{2+}\text{O}}$ в зависимости от f_{O_2} вычислялась из уравнения (13).

Рис. 3. Сопоставление величин нормализованных по буферу кварц—фаялит—магнетит (QFM) летучестей кислорода ($\Delta\text{QFM} = \lg(f_{\text{O}_2}(\text{образец})) - \lg(f_{\text{O}_2}(\text{QFM}))$), оцененных с учетом составов расплава и шпинели ($\Delta\text{QFM}(1)$) и с использованием минерального парагенезиса шпинель + ортопироксен + оливин ($\Delta\text{QFM}(2)$).

В последнем случае применялось выражение $\Delta\text{QFM}(2) = 2 \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 3 \lg a_{\text{SiO}_2} - 3 \lg a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$, причем $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ и $a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ вычислялись из составов шпинели и оливина с учетом формул, приведенных в работе [Wood et al., 1990], a_{SiO_2} рассчитывалась из свободной энергии реакции $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ с использованием термодинамических параметров, приведенных в работе [Holland, Powell, 1998]. Пикритовые породы: 1 — Западной Гренландии, 2 — Восточной Гренландии, 3 — Гавайских островов.

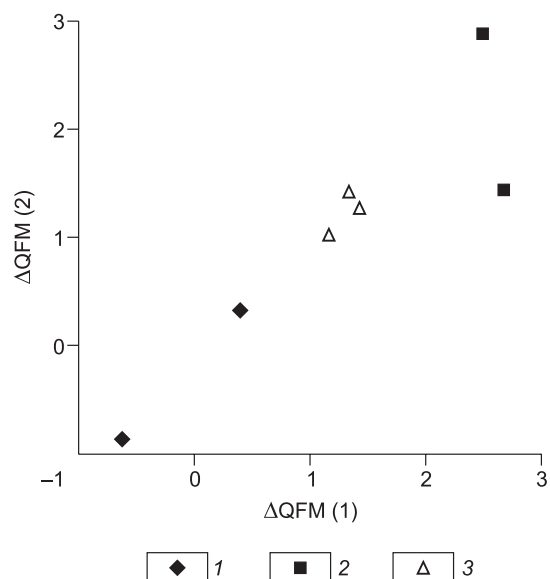
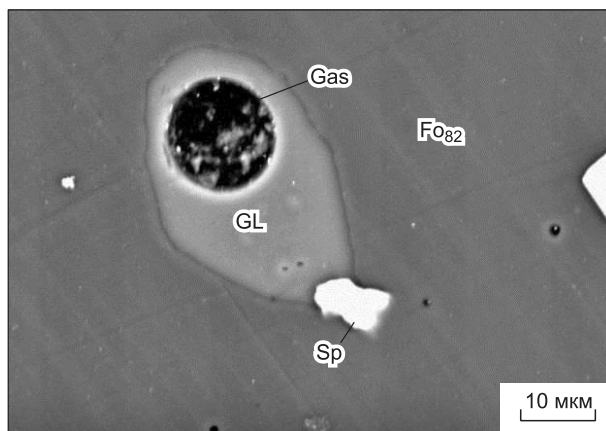


Рис. 4. Комбинированное микровключение (расплав — GL, хромшпинелид — Sp, газовый пузырек — Gas) в фенокристалле оливина (Fo_{82}) из субщелочного пикритового базальта, плато Путорана.



Было проведено сравнение (на примере пикритов Гренландии и Гавайских островов) шпинель-расплавного метода с другим широко используемым геооксиметром, основанном на анализе минерального равновесия между шпинелью, ортопироксеном и оливином [Рябчиков и др., 1985; Ballhaus et al., 1990; Wood et al., 1990]. Шпинель и оливин во многих случаях сосуществуют и представляют ранний парагенезис в высокомагнезиальных магматических породах. Нередко шпинель присутствует в виде минеральных включений в фенокристаллах оливина. В некоторых пикритовых породах Гренландии и Гавайских островов наряду с оливином и шпинелью присутствует ортопироксен, но в большинстве случаев этот минерал отсутствует. Тем не менее, судя по пониженным содержаниям кальция в клинопироксенах этих пород, они достаточно близки к насыщению в отношении ортопироксена. В связи с этим применение шпинель-ортопироксен-оливинового геооксиметра в данном случае является оправданным. На рис. 3 дается сравнение фугитивностей кислорода, оцененных двумя упомянутыми геооксиметрами. Как видно, результаты этих методов согласуются достаточно удовлетворительно.

Оценки f_{O_2} для природных магматических систем. Информация о составах сосуществующих шпинелей и расплавов доступна для природных магматических систем в ряде случаев. Для интрузивных образований, если имеется возможность определить состав исходного расплава, состав магмы на стадии выделения шпинели может быть оценен посредством компьютерного моделирования процессов кристаллизационной дифференциации [Ghiorso, Sack, 1995; Арискин, Бармина, 2000]. Нередко в высокомагнезиальных породах в фенокристаллах оливина находятся микровключения, получившиеся в результате одновременного захвата расплава и мелких зерен шпинели. На рис. 4 показано такое микровключение, расположенное в фенокристалле оливина из субщелочного пикритового базальта (плато Путорана, Сибирская трапповая провинция [Ryabchikov et al., 2001]), содержащее стекло (закаленный расплав), зерно хромшпинелида и газовый пузырек.

Описанный выше вариант шпинель-расплавного геооксиметра был использован для расчетов значений f_{O_2} для ряда магматических систем, связанных с деятельностью мантийных плюмов. К их числу относятся меймечиты и щелочные пикриты Маймеча-Котуйского региона Сибирской трапповой провинции (наши данные), пикриты Гавайских островов

(по данным работы [Никогосян, 1990]), а также пикритовые магмы Восточной и Западной Гренландии (наши данные) и Эмейшанской крупной изверженной провинции (LIP) [Kamenetsky et al., 2012]. Составы использованных для расчетов фаз приведены в работе [Рябчиков, Когарко, 2013], а дополнительные данные содержатся в табл. 1.

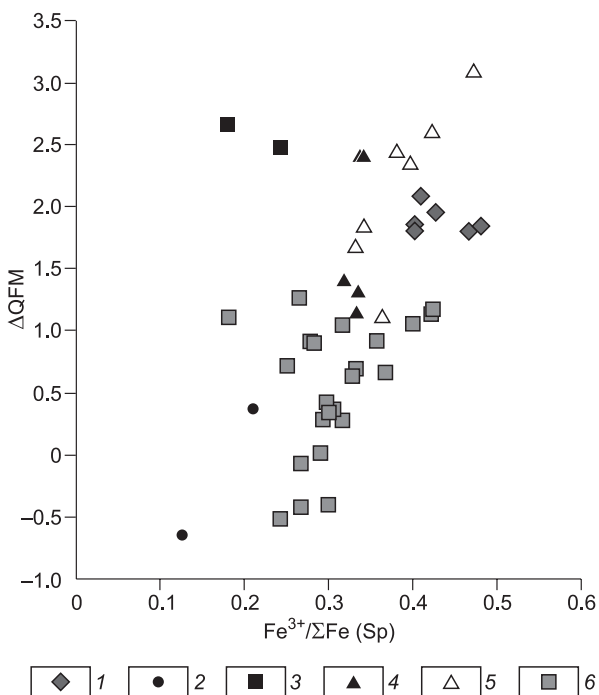


Рис. 5. Результаты оценок ΔQFM и $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (шпинель) с помощью описанного в данной работе шпинель-расплавного геооксиметра для природных парагенезисов.

1 — меймечиты Маймеча-Котуйского региона Сибирской трапповой провинции (наши данные); 2 — пикриты Западной Гренландии (наши данные); 3 — пикриты Восточной Гренландии (наши данные); 4 — пикриты, анкармиты и океаниты Гавайских островов (с использованием данных [Никогосян, 1990]); 5 — пикриты Эмейшанской крупной изверженной провинции (LIP) [Kamenetsky et al., 2012]; 6 — толеитовые базальты срединно-океанических хребтов, спрединговых центров и океанических трещинных зон (с использованием данных [Allan et al., 1988, 1996; Natland, 1989; Kamenetsky et al., 2001]).

Составы расплавов, шпинелей и оливинов, использованные для оценок фугитивностей кислорода

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	MnO	Сумма	Фазы
1	41.70	6.46	8.02	0.33	—	11.80	8.57	14.41	2.98	2.37	0.04	0.18	96.86	L
2	42.51	5.20	6.45	0.27	—	11.80	17.50	11.60	2.40	1.91	0.18	0.19	100.01	L
3	0.23	3.80	6.77	48.23	11.15	11.47	15.71	0.00	0.00	0.00	0.28	0.23	97.87	Sp
4	38.68	7.27	8.29	0.35	—	12.86	7.03	16.41	3.11	2.16	0.05	0.20	96.41	L
5	40.20	5.44	6.21	0.26	—	12.66	18.43	12.29	2.33	1.62	0.34	0.22	100.00	L
6	0.31	4.14	7.64	47.60	11.78	11.41	16.45	0.01	0.02	0.00	0.33	0.19	99.88	Sp
7	39.92	6.45	7.31	0.37	—	10.36	10.85	15.80	2.85	1.62	0.05	0.17	95.75	L
8	41.65	6.38	7.23	0.36	—	10.75	13.36	15.62	2.82	1.60	0.07	0.17	100.01	L
9	0.44	3.16	6.96	48.91	10.82	14.42	13.81	0.08	0.00	0.00	0.24	0.25	99.09	Sp
10	40.00	6.64	7.99	0.36	—	10.42	7.59	16.90	3.22	1.53	0.04	0.17	94.86	L
11	41.92	5.98	7.19	0.32	—	10.97	13.81	15.21	2.90	1.38	0.13	0.19	100.00	L
12	0.44	3.16	6.96	48.91	10.82	14.42	13.81	0.08	0.00	0.00	0.24	0.25	99.09	Sp
13	39.21	7.13	8.46	0.33	—	11.68	7.30	15.94	3.16	2.31	0.04	0.21	95.77	L
14	40.83	5.91	7.01	0.28	—	11.96	15.84	13.21	2.62	1.91	0.22	0.22	100.01	L
15	0.48	3.80	6.78	46.48	11.81	14.16	14.14	0.05	0.01	0.00	0.30	0.27	98.28	Sp
16	49.39	1.75	15.88	0.08	—	8.54	6.75	10.92	1.88	0.79	0.00	0.13	96.11	L
17	0.00	1.26	25.21	33.69	10.56	15.39	14.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	100.35	Sp
18	48.77	1.48	17.22	0.02	—	8.32	8.15	11.94	2.91	0.49	0.00	0.13	99.43	L
19	0.00	0.65	30.48	33.61	7.13	12.41	16.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	100.82	Sp
20	49.09	1.37	16.99	0.05	—	7.68	8.02	12.63	2.72	0.59	0.00	0.12	99.26	L
21	0.00	0.56	33.58	30.84	6.62	12.05	16.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	100.62	Sp
22	46.51	1.51	15.09	0.89	—	9.63	8.03	13.54	2.31	0.59	0.00	0.15	98.25	L
23	0.00	1.00	24.92	36.90	9.11	15.90	13.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	101.96	Sp
24	49.10	0.93	16.16	1.06	—	8.29	8.91	12.79	1.88	0.03	0.00	0.13	99.28	L
25	0.00	0.43	28.97	36.12	6.63	12.67	15.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	100.92	Sp
26	49.42	0.72	16.16	0.96	—	8.48	9.54	13.22	1.65	0.01	0.00	0.12	100.28	L
27	0.00	0.36	29.10	36.01	7.34	12.08	16.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	101.45	Sp
28	53.70	0.34	17.04	0.00	—	6.65	6.69	13.96	1.44	0.03	0.00	0.15	100.00	L
29	0.00	0.16	38.96	26.79	6.52	9.12	19.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	100.80	Sp
30	50.24	0.96	15.38	0.17	—	9.50	8.51	12.37	1.79	0.04	0.00	0.16	99.12	L
31	0.00	0.39	27.15	37.24	7.58	14.11	14.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	101.51	Sp
32	51.24	1.00	17.99	0.03	—	7.15	7.05	13.26	2.21	0.06	0.00	0.11	100.10	L
33	0.00	0.33	36.71	30.49	5.39	10.57	18.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	101.91	Sp
34	47.07	1.38	13.34	0.00	—	10.09	11.28	12.64	1.71	0.05	0.01	0.10	97.67	L
35	0.55	1.35	23.10	38.12	5.37	18.04	12.24	0.00	0.00	0.00	0.62	0.00	99.39	Sp
36	40.11	0.00	0.00	0.00	—	12.71	46.09	0.00	0.00	0.00	0.38	0.19	99.48	OL
37	49.25	1.60	17.69	0.00	—	9.42	9.02	9.84	2.19	0.82	0.00	0.13	99.96	L
38	0.10	2.11	13.84	49.16	3.28	20.48	9.83	0.00	0.00	0.00	0.06	0.44	99.30	Sp
39	40.28	0.00	0.00	0.00	—	15.12	42.99	0.00	0.00	0.00	0.04	0.28	98.71	OL
40	0.14	1.05	22.10	39.83	6.18	15.81	13.13	—	—	—	0.11	0.08	98.43	Sp
41	40.21	—	—	0.04	—	12.72	45.84	0.35	—	—	0.33	0.16	99.65	Ol
42	60.82	0.92	4.69	0.13	—	9.67	18.62	3.72	0.70	0.06	0.15	0.22	99.70	L
43	0.08	3.70	13.17	40.59	6.12	25.14	7.10	0.00	0.00	0.00	0.17	0.11	96.18	Sp
44	40.95	—	—	0.12	—	9.42	48.81	0.23	—	—	0.53	0.14	100.20	OL
45	49.14	1.48	11.19	0.19	—	10.20	14.76	8.03	2.09	0.41	0.06	0.00	97.55	L
46	0.08	8.82	8.32	32.47	10.97	30.83	6.16	0.00	0.00	0.00	0.24	0.16	98.06	Sp
47	41.18	0.00	0.00	0.09	—	7.45	50.83	0.22	0.00	0.00	0.52	0.12	100.41	OL
48	0.09	3.36	6.22	42.52	9.84	23.00	—	9.27	—	—	0.22	0.08	94.60	Sp
49	40.97	—	—	0.08	—	10.02	48.42	0.29	—	—	0.36	0.11	100.25	Ol

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	MnO	Сумма	Фазы
50	0.50	3.29	11.28	45.75	5.17	24.00	8.37	—	—	—	0.02	0.07	98.45	Sp
51	40.97	—	—	0.08	—	10.02	48.42	0.29	—	—	0.36	0.11	100.25	OI
52	0.04	2.49	7.71	44.12	12.25	22.74	7.53	—	—	—	0.12	0.10	97.10	Sp
53	39.96	—	—	0.04	—	14.18	42.98	0.29	—	—	0.22	0.44	98.11	OI
54	0.08	2.43	6.06	48.01	10.94	18.94	9.68	—	—	—	0.21	0.05	96.40	Sp
55	40.95	—	—	0.12	—	9.42	48.81	0.23	—	—	0.53	0.14	100.20	OI
56	0.25	2.14	15.38	37.00	11.16	24.15	7.46	0.00	0.00	0.00	0.12	0.22	97.87	Sp
57	40.13	—	—	0.00	—	12.02	47.00	0.09	—	—	0.01	0.23	99.48	OI
58	0.02	1.61	11.48	36.26	16.44	26.49	4.81	—	—	—	0.23	0.28	97.62	Sp
59	40.36	—	—	0.01	—	11.86	46.75	0.11	—	—	0.35	0.16	99.60	OI
60	50.78	1.51	10.74	0.18	—	12.01	13.91	7.97	1.84	0.31	0.00	0.18	99.43	L
61	0.02	1.31	14.16	46.84	8.76	15.54	12.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.49	Sp
62	41.06	—	—	0.08	—	10.67	46.81	0.20	—	—	0.38	0.19	99.39	OI
63	50.41	1.79	12.43	0.17	—	10.86	12.24	9.73	1.89	0.35	0.00	0.18	100.05	L
64	0.04	1.29	13.85	47.73	8.53	16.35	12.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.25	Sp
65	40.55	0.00	0.00	0.08	—	11.38	46.78	0.21	0.00	0.00	0.34	0.16	99.50	OI
66	50.73	2.31	13.41	0.00	—	11.46	9.16	9.66	2.45	0.50	0.00	0.14	99.82	L
67	0.03	1.47	14.47	43.20	10.34	18.63	10.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.00	Sp
68	38.94	0.00	0.00	0.09	—	14.85	45.11	0.24	0.00	0.00	0.36	0.23	99.82	OI
69	50.95	1.91	14.42	0.00	—	7.74	11.74	10.37	2.05	0.23	0.00	0.15	99.56	L
70	0.14	1.30	13.88	47.82	8.23	14.26	13.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	99.46	Sp
71	51.40	2.14	14.22	0.00	—	8.32	9.43	10.76	2.32	0.52	0.00	0.18	99.29	L
72	0.07	1.96	14.27	42.00	11.36	20.15	10.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	100.33	Sp
73	55.47	0.37	12.46	0.20	—	9.08	12.56	7.24	1.51	0.76	0.00	0.21	99.86	L
74	0.00	0.42	13.51	51.15	6.21	18.00	10.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	100.30	Sp
75	49.08	0.86	12.98	0.97	—	7.98	9.95	14.59	2.23	0.66	0.00	0.16	99.46	L
76	0.08	0.56	14.30	46.31	8.83	18.74	9.98	0.00	0.00	0.00	0.17	0.44	99.40	Sp
77	50.12	0.77	12.34	1.44	—	7.42	10.58	14.47	2.42	0.68	0.00	0.14	100.38	L
78	0.08	0.56	14.30	46.31	8.83	18.74	9.98	0.00	0.00	0.00	0.17	0.44	99.40	Sp
79	49.26	0.98	14.59	0.47	—	7.20	10.97	13.14	2.16	0.64	0.00	0.13	99.54	L
80	0.12	0.56	16.39	44.51	9.37	15.47	12.42	0.03	0.00	0.00	0.18	0.27	99.32	Sp
81	47.84	2.80	9.62	0.18	—	12.15	12.31	12.27	1.81	0.64	0.00	0.12	99.74	L
82	0.13	5.58	8.02	35.40	17.04	23.86	9.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	99.40	Sp
83	47.63	2.87	9.51	0.25	—	12.14	11.49	13.36	1.74	0.53	0.00	0.15	99.67	L
84	0.10	3.23	7.90	46.65	11.02	22.93	8.50	0.00	0.00	0.00	0.23	0.32	100.88	Sp
85	46.03	2.94	9.24	0.17	—	12.12	13.94	13.02	1.59	0.49	0.00	0.09	99.63	L
86	0.10	4.49	8.87	37.11	17.14	25.04	7.98	0.00	0.00	0.00	0.29	0.27	101.29	Sp

Примечание. Концентрации даны в мас. %. Содержания двух- и трехвалентного железа в шпинелях рассчитаны в предположении совершенной стехиометрии; L — расплав, Sp — шпинель, OI — оливин. Атомные отношения Mg/(Mg + Fe) в оливинах, вмещающих расплавные включения: 1 — 0.919, 4 — 0.922, 7 — 0.910, 10 — 0.910, 13 — 0.915, 16 — 0.90—0.92, 18 — 0.82—0.84, 22 — 0.89—0.91, FeO* — общее содержание железа, выраженное как FeO, 2, 5, 8, 11, 14 — составы расплавов, пересчитанные к условиям равновесия с минералом хозяином (оливином), остальные составы расплавов — прямые результаты микрозондовых анализов, выполненных на анализаторе Jeol Jxa 8200 Superprobe, Отделение геохимии Института химии им. Макса Планка, Майнц, Германия, аналитик Д.В. Кузьмин.

1—33 — меймечиты Маймеча-Котуйской провинции, Восточная Сибирь, наши данные. 34—41 — пикриты Западной Гренландии (наши данные, проанализировано на приборе Jeol Jxa 8200 Superprobe, Отделение геохимии Института химии им. Макса Планка, Майнц, Германия, аналитик Д.В. Кузьмин). 42—59 — пикриты Восточной Гренландии (наши данные, проанализировано на приборе Jeol Jxa 8200 Superprobe, Отделение геохимии Института химии им. Макса Планка, Майнц, Германия, аналитик Д.В. Кузьмин). 60—72 — пикриты, анкармиты и океаниты Гавайских островов (по данным [Никогосян, 1990]). 73 — рассчитанный состав исходной магмы, кристаллизация которой привела к формированию нижней зоны бушвельдского комплекса [Naldrett et al., 2012]. 74 — состав хромита из нижней зоны бушвельдского комплекса [Hulbert, 1983]. 75—86 — пикриты Эмейшанской крупной изверженной провинции (LIP) [Kamenetsky et al., 2012].

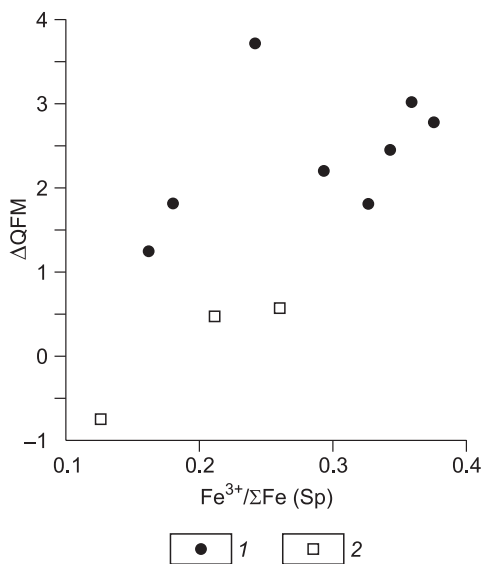


Рис. 6. Оценки относительной фугитивности кислорода (ΔQFM) для пикритов Восточной Гренландии (1) и Западной Гренландии (2).

По оси абсцисс показана доля трехвалентного железа в шпинели. Использован модифицированный метод работы [Wood et al., 1990] (см. подпись к рис. 3). Предполагалось, что активность кремнезема близка к состоянию насыщения в отношении ортопироксена (ортопироксен присутствует в некоторых пикритах Восточной Гренландии). Составы по сосуществующим оливинам и шпинелям получены нами с помощью электронного микроскопа.

Показанные на рис. 5 результаты оценок ΔQFM и $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (шпинель) для природных парагенезисов в целом свидетельствуют, что фугитивности кислорода для толеитовых базальтов срединных океанических хребтов, срединговых центров и океанических трещинных зон ниже оценок для меймечитов и других магматических формаций плюмовой обстановки. Исключение составляют пикриты Западной Гренландии: для них оценки фугитивности кислорода попадают в интервал,

характерный для базальтов срединных океанических хребтов. В этом плане они резко отличаются от пикритов Восточной Гренландии, дающих значительно более высокие значения редокс-потенциала.

Различие оценок кислородного потенциала для пикритов Западной и Восточной Гренландии подтверждается и использованием оливин-шпинелевых парагенезисов в предположении, что активности кремнезема для них близки к состоянию насыщения в отношении ортопироксена (рис. 6).

Наряду с высокомагнезиальными вулканитами продукты плюмового магматизма представлены также гигантскими расслоенными интрузивами типа Бушвельдского массива. Мы приняли в качестве состава исходной магмы бушвельдского комплекса оценку состава магмы типа *U*, использованного в работе [Naldrett et al., 2012] для моделирования процесса кристаллизации бушвельдской магмы с помощью программного комплекса Melts (таблица, № 73). Состав шпинели был взят из базы данных для шпинелей нижней зоны Бушвельда из работы [Hulbert, 1983] (см. таблицу, № 74). Применение нашего геооксиметра для этой гипотетической пары шпинель—расплав дает $\Delta QFM = 1.4$. Эта величина попадает в интервал полученных нами значений редокс-характеристик плюмового магматизма. В целом полученные нами оценки показывают, что в интервале возрастов от 2 млрд лет до настоящего времени кислородный потенциал плюмового магматизма оставался приблизительно на постоянном уровне, несколько превышавшем его значения для магм, формирующихся в деплетированной верхней мантии, типа источника MORB.

СВЯЗЬ НИЖНЕМАНТИЙНОГО АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ С АКТИВНОСТЬЮ МАНТИЙНЫХ ПЛЮМОВ

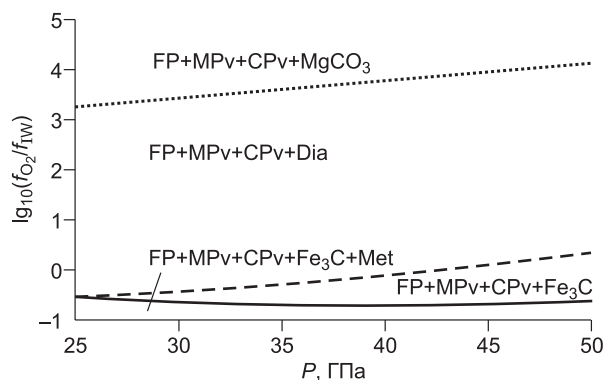
Участие нижней мантии и переходной зоны в образовании вещества плюмовых протокимберлитовых расплавов доказывается находками алмазов с минеральными включениями, отвечающими фазовым ассоциациям, устойчивым при давлениях и температурах, характерных для сублитосферных горизонтов. Минеральные включения в нижнемантийных алмазах представлены минеральной ассоциацией MgSi-перовскит (MPv)* + CaSi-перовскит (CPv) + ферропериклаз (FP). В верхних горизонтах нижней мантии должен также присутствовать высокоглиноземистый минерал, представленный в продуктах экспериментов гранатом, а во включениях в алмазах тетрагональной фазой состава граната (TAPP). С ростом глубины и давления увеличивается растворимость алюминия в MPv и гранат исчезает. Кроме того, вследствие диспропорционирования двухвалентного железа [Галимов, 1998; Frost et al., 2004; Galimov, 2005] на Fe^{3+} , активно захватываемого MPv, и Fe^0 , здесь может присутствовать железо-никелевая металлическая фаза (обозначенная ниже как Met).

Установление геохимических характеристик и термодинамических параметров нижней мантии базируется главным образом на анализе состава минеральных включений в сублитосферных алмазах и термодинамических расчетах фазовых равновесий с участием этих минералов.

* MgSi-перовскит был недавно обнаружен в одном из подвергшихся сильному ударному воздействию хондритовых метеоритах. Этот минерал получил название бриджманит [Tschauer et al., 2014].

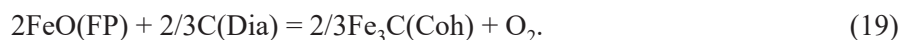
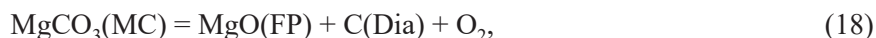
Рис. 7. Поля устойчивости углеродсодержащих нижнемантийных минеральных ассоциаций в координатах давление—фугитивность кислорода; f_{O_2} представлена в логарифмической форме и нормализована по буферу железо—вюстит (IW).

MPv — бриджманит, магнизиальный метасиликат со структурой перовскита, CPv — кальциевый метасиликат со структурой перовскита, FP — ферропериклаз, $MgCO_3$ — магнезит, Dia — алмаз, Fe_3C — когенит, Met — металлический железоникелевый сплав. Верхняя кривая отвечает реакции (18), средняя кривая — реакции (19), нижняя кривая реакции (20). Фазовые границы рассчитаны при температурах, отвечающих средней мантийной адиабате [Katsura et al., 2010] для соответствующих значений давления.



Для установления диапазонов параметров нижнемантийного алмазообразования нами были рассчитаны поля устойчивости углеродсодержащих фаз в равновесии с силикатно-окисными минеральными парагенезисами нижней мантии.

С этой целью были рассчитаны значения $\lg f_{O_2}$, нормализованные по буферу железо—вюстит (IW), для следующих окислительно-восстановительных равновесий:



где MC — магнезит, Dia — алмаз, FP — ферропериклаз, Coh — когенит, Met — металлический сплав на основе железа.

Величины, необходимые для расчета свободных энергий для всех фаз, кроме когенита, были взяты из работ [Holland, Powell, 2011; Holland et al., 2013], а для Fe_3C из [Robie et al., 1978]. Кроме того, объемный модуль сжимаемости для Fe_3C был взят из работы [Scott et al., 2001]. Состав твердого раствора $(Mg,Fe)CO_3$, равновесного с ферропериклазом данного состава, рассчитывался с использованием среднего значения $K_d^{Mst/FP}(Mg/Fe) = 8.15$ из экспериментальных данных [Rohrbach, Schmidt, 2011]. Параметр Маргулеса для этого твердого раствора был заимствован из работы [Holland, Powell, 1998].

Термодинамические расчеты с использованием этих параметров позволили установить поля устойчивости углеродсодержащих фаз в высокобарной перидотитовой минеральной ассоциации (рис. 7).

Эта диаграмма показывает, что поле устойчивости алмаза в равновесии с нижнемантийной минеральной ассоциацией перидотитового состава отвечает интервалу приблизительно 4 единиц логарифма фугитивности кислорода и ограничено сверху полем устойчивости магнезита, а снизу замещением алмаза карбидами железа. Если допустить, что в преобладающей части нижней мантии должна присутствовать железоникелевая металлическая фаза, возникающая вследствие диспропорционирования Fe^{2+} , то напрашивается вывод, что зоны нижнемантийного алмазообразования характеризуются anomalously повышенными значениями f_{O_2} . Недавно опубликованные экспериментальные данные по концентрациям Fe^{3+} в FP в зависимости от потенциала кислорода [Otsuka et al., 2013], дают оценки f_{O_2} для магнезиевюститов, включенных в сублитосферные алмазы, превышающие на логарифмические единицы уровень буфера железо—вюстит. Сравнение этих данных с рис. 7 показывает, что редокс-потенциал процессов нижнемантийного алмазообразования близок к границе полей устойчивости алмаза и магнезита. Это согласуется с присутствием карбонатов, по-видимому, раскристаллизованного карбонатного расплава, среди включений в ряде сублитосферных алмазов [Kaminsky et al., 2009, 2013].

ПРИЧИНЫ РЕДОКС-ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Проведенный термодинамический анализ, измерения степени окисленности железа в силикатных и окисных минералах, захваченных сублитосферными алмазами, и отдельные находки в них карбонатных фаз показали, что формирование нижнемантийных алмазов происходило при повышенных значениях окислительно-восстановительного потенциала по сравнению с преобладающими редокс-характеристиками нижней мантии. Весьма вероятной причиной вариаций окислительно-восстановительных характеристик могут быть существенные различия температур, например, в восходящих мантийных плюмах и в окружающей мантии при условии существенной зависимости окислительно-восстановительных равновесий от этого параметра.

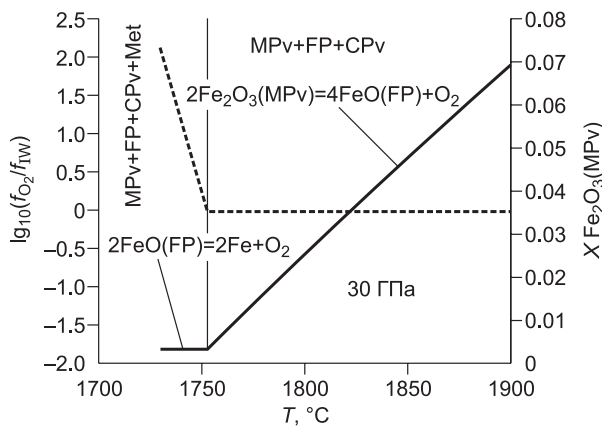


Рис. 8. Диаграмма в координатах температура—фугитивность кислорода (в форме отклонений логарифма f_{O_2} от буфера железо—вюстит, сплошная линия, левая ордината) для пиролитового валового состава и в координатах температура—мольная доля Fe_2O_3 в МРv (штриховая линия, правая ордината).

симально: вюстит неустойчив и распадается на смесь магнетита и металлической фазы. При более высоких температурах появляется вюстит и масштабы диспропорционирования резко снижаются. При дальнейшем росте температуры величины f_{O_2} для фазовой ассоциации вюстит + магнетит относительно буфера вюстит + железо непрерывно растут [Muan, 1958].

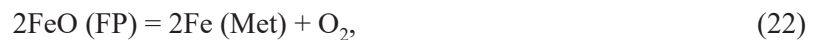
Экспериментальные данные, позволяющие проследить влияние температуры на окислительно-восстановительные равновесия при давлениях нижней мантии, имеются пока в крайне ограниченном количестве. Мы использовали данные работ [Sinmyo et al., 2011; Sinmyo, Hirose, 2013], чтобы весьма приблизительно оценить температурную зависимость свободной энергии реакции



Мольный объем компонента Fe_2O_3 в перовскитовом твердом растворе был взят из данных работы [Vukova et al., 2013], в которой была синтезирована фаза состава Fe_2O_3 с двойной перовскитовой структурой (типа криолита). Объемный модуль и его производные по давлению были приняты такими же, как и для МРv из базы данных [Holland et al., 2013].

Полученная с использованием этих параметров диаграмма в координатах фугитивность кислорода (в форме отклонений логарифма f_{O_2} от буфера железо—вюстит) — температура для пиролитового валового состава ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.02$ [Canil et al., 1994]) показана на рис. 8.

Согласно этой диаграмме, при температуре ниже 1750 °С фазовая ассоциация пиролитового состава включает металлическую фазу. С ростом температуры реакция (8) смещается в левую сторону, при этом количество металлической фазы уменьшается, а содержание Fe_2O_3 в МРv увеличивается. Изменение f_{O_2} на этой стадии контролируется равновесием



что отвечает кислородному буферу железо—вюстит с поправкой на значения активности FeO, которая меньше 1. При температуре около 1750 °С металлическая фаза исчезает, и практически все количество Fe_2O_3 породы оказывается в МРv. При дальнейшем увеличении температуры содержание Fe_2O_3 в МРv остается почти постоянным, а фугитивность кислорода контролируется реакцией



При этом значения f_{O_2} увеличиваются относительно буфера железо—вюстит, и при повышении температуры на несколько сотен градусов могут быть достигнуты условия устойчивости карбонатной фазы.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что в горячих мантийных плюмах реализуются условия, обеспечивающие образование алмазов, в то время как в преобладающей части нижней мантии главной минеральной формой углерода должны быть карбиды.

Важную роль в нижнемантийном алмазообразовании могут играть образующиеся при подъеме мантийных плюмов расплавы. Возникающие вблизи солидуса мантийных лерцолитов при достаточно высоких значениях f_{O_2} расплавы должны иметь карбонатный состав [Wyllie, Ryabchikov, 2000]. Учитывая близкие средние содержания углерода и фосфора, оцененные для мантийных перидотитов [Palme, O'Neill, 2014], следует ожидать, что близсолидусные расплавы будут иметь карбонатно-фосфатный состав [Ryabchikov, Hamilton, 1993; Рябчиков, Гамильтон, 1993]. Действительно, продукты кристаллизации подобных карбонатно-фосфатных расплавов были недавно описаны в виде включений в нижнемантийных алмазах из бразильских месторождений [Kaminsky et al., 2013]. Среди минералов в этих

включениях найдены доломит, магнезит, щелочно-магниевого карбонат (эйтелит), щелочные фосфаты и ряд других фаз. В случае миграции подобных расплавов в нижней мантии при попадании их в более холодные участки, характеризующиеся пониженными значениями f_{O_2} , будет происходить формирование алмаза за счет восстановления карбонатных компонентов.

Силикатные расплавы, которые могут возникать в нижней мантии при более высоких температурах по сравнению с карбонатно-фосфатными жидкостями, также могут участвовать в процессах редокс-дифференциации. В работе [Nomura et al., 2011] показано, что при снижении давления для расплавов, образовавшихся в результате частичного плавления перидотитового материала на глубинах свыше 660 км, происходит расширение поля кристаллизации ферропериклаза. В результате при подъеме расплава в пределах нижней мантии произойдет кристаллизация одного FP и возрастет отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве, так как содержания Fe^{3+} в FP очень низки [Otsuka et al., 2013], при этом значения f_{O_2} заметно возрастут. Взаимодействие подобных магм с участками нижней мантии, характеризующимися низкими значениями редокс-потенциала, могут быть одной из причин сублитосферного алмазообразования.

Участие силикатных расплавов в нижнемантийном алмазообразовании подтверждается тем, что распространенность FP среди минеральных включений в сублитосферных алмазах заметно превышает его долю в продуктах экспериментов с пиrolитовым составом или с фазовым составом, рассчитанным в настоящей работе. Действительно, частота встречаемости нижнемантийных минералов среди включений в алмазах отвечает FP — 56 %, MPv — 8 %, CPv — 12 %, другие минералы — 24 % [Kaminsky, 2012], а ожидаемые пропорции для нижнемантийного пиrolита составляют MPv — 77 %, FP — 15 %, CPv — 8 %. Высокая доля FP среди включений в алмазах отражает его большую пропорцию среди близиквидусных минералов, а не распространенность в мантийном субстрате.

Признаки участия силикатных расплавов в сублитосферном алмазообразовании позволяют дать ориентировочные оценки температурных условий мантийных плюмов, с которыми связано образование кимберлитов. Учитывая, что преобладающая часть минеральных включений в нижнемантийных алмазах отвечает давлениям, близким к верхней границе нижней мантии [Kaminsky, 2012] (низкие содержания Al_2O_3 в MPv, присутствие гранатоподобных фаз TAPP), сравнение экспериментально измеренных температур солидуса пиrolитового материала [Fiquet et al., 2010] с положением среднемантийной адиабаты [Katsura et al., 2010] (АМА) показывает, что температуры этих плюмов должны превышать АМА приблизительно на 700 °С. В отдельных случаях, принимая во внимание более высокие давления (MPv с высокими содержаниями глинозема [Kaminsky, 2012], находки разновидностей карбидов железа, устойчивых только при давлениях выше 70 ГПа [Kaminsky, Wirth, 2010, 2011]), потребуется предположить еще более высокие температуры (порядка 1000 °С выше АМА). Столь высокие температуры возможны, если мантийные плюмы поднимаются из граничного термального слоя, расположенного близко к границе мантии с ядром [Boehler, 2000; Anzellini et al., 2013] (слой D"). Для возникновения близиквидусных карбонатно-фосфатных расплавов требуются значительно более низкие температуры по сравнению с силикатным солидусом. Так, для карбонатизированного перидотита температура солидуса снижается по сравнению с силикатным солидусом приблизительно на 500 °С. Учитывая присутствие фосфатов и определенного количества воды, это снижение температуры солидуса может достигнуть порядка 600 °С, что приблизит условия начала плавления вблизи верхней границы нижней мантии к АМА. Другой возможностью возникновения карбонатно-фосфатных расплавов является генерация их при условии нормальной плюмовой геотермы, но на глубинах, существенно больших по сравнению с верхней частью нижней мантии.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый геооксометр, основанный на термодинамическом анализе равновесий шпинели с силикатным расплавом.
2. Предложенный геооксометр применен к оценкам потенциала кислорода для ряда магм плюмовой обстановки, включая пикриты Гавайских островов, крупной интрузивной провинции (LIP) Эмейшан, Гренландии и Полярной Сибири. Показано, что в большинстве случаев магмы, связанные с деятельностью глубинных мантийных плюмов, характеризуются более высоким относительным потенциалом кислорода по сравнению с магматизмом срединных океанических хребтов.
3. Установлено, что для формирования в нижней мантии алмаза (в зонах подъема плюмового материала) требуются более окислительные условия, чем это предполагается для преобладающей части этой геосферы, в которой ожидается присутствие железоникелевого металлического сплава. Это также доказывает более высокую окисленность плюмового материала.
4. Преобладающая часть природных алмазов формируется в нижних горизонтах субконтинентальной литосферы, куда внедряются расплавы низких степеней частичного плавления из нижележащей конвектирующей мантии. Эти относительно окисленные близиквидусные выплавки должны содержать

повышенные количества карбонатных компонентов, восстановление которых при взаимодействии с деплетированными породами литосферы приводит к выделению зерен алмаза.

5. Выдвинута гипотеза, что повышение фугитивности кислорода в отдельных участках нижней мантии происходит в результате смещения окислительно-восстановительных равновесий с ростом температуры в сторону уменьшения количества, а затем исчезновения Fe-Ni сплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-05-12021офи-м).

ЛИТЕРАТУРА

Арискин А.А., Бармина Г.Н. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М., Наука, 2000, 363 с.

Борисов А.А. Экспериментальное исследование влияния SiO₂ на растворимость кобальта и железа в силикатных расплавах // Петрология, 2007, т. 15, № 6, с. 474—481.

Галимов Э.М. Рост земного ядра как источник внутренней энергии и фактор окислительно-восстановительной эволюции мантии // Геохимия, 1998, № 8, с. 673—676.

Гирнис А.В. Равновесие оливин—ортопироксен—расплав как термобарометр для мантийных магм // Петрология, 2003, т. 11, № 2, с. 115—127.

Никогосян И.К. Петрология и геохимия толеитовой и субщелочных серий Гавайских островов и о. Реюнион: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., ГЕОХИ АН СССР, 1990, 24 с.

Рябчиков И.Д., Гамильтон Д.Л. Близкоolidусные карбонатно-фосфатные расплавы в мантийных перидотитах // Геохимия, 1993, № 7, с. 1151—1160.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Активность FeO и потенциал кислорода магнезиальных магм // Геохимия, 2013, № 12, с. 1055—1065.

Рябчиков И.Д., Уханов А.В., Ишин Т. Окислительно-восстановительные равновесия в щелочных породах из верхней мантии Якутской кимберлитовой провинции // Геохимия, 1985, № 5, с. 1110—1123.

Allan J.F., Sack R.O., Batiza R. Cr-rich spinels as petrogenetic indicators: MORB-type lavas from the Lamont seamount chain, eastern Pacific // Amer. Miner., 1988, v. 73, p. 741—788.

Allan J.F., Falloon T., Pedersen R.F., Lakkapragada B.S., Natland J.H., Malpas J. Petrology of selected Leg 147 basaltic lavas and dikes // Eds. C. Mevel, K.M. Gillis, J.F. Allan, P.S. Meyer // Proc. ODP, Sci. Results. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1996, p. 173—186.

Anderson D.L. The thermal state of the upper mantle; no role for mantle plumes // Geophys. Res. Lett., 2000, v. 27, p. 3623—3626.

Anzellini S., Dewaele A., Mezouar M., Loubeyre P., Morard G. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction // Science, 2013, v. 340, p. 464—466.

Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle // Nature, 1990, v. 348, p. 437—440.

Boehler R. High-pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials // Rev. Geophys., 2000, v. 38, p. 221—245.

Bykova E., Bykov M., Prakupenka V., Konopkova Z., Liermann H.-P., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. Novel high pressure monoclinic Fe₂O₃ polymorph revealed by single-crystal synchrotron X-ray diffraction studies // High Pressure Res., 2013, v. 33, p. 534—545.

Canil D., O'Neill H.S.C., Pearson D.G., Rudnick R., McDonough W.F., Carswell D.A. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states // Earth Planet. Sci. Lett., 1994, v. 123, p. 205—220.

Fiquet G., Auzende A.L., Siebert J., Corgne A., Bureau H., Ozawa H., Garbarino G. Melting of Peridotite to 140 Gigapascals // Science, 2010, v. 329, p. 1516—1518.

Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Trønnes R.G., Rubie D.C. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // Nature, 2004, v. 428, p. 409—412.

Galimov E.M. Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 233, p. 263—276.

Ghiorso M.S., Sack R.S. Chemical mass transfer in magmatic processes, IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid—solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contrib. Miner. Petrol., 1995, v. 119, p. 197—202.

Green D.H., Falloon T.J., Eggins S.M., Yaxley G.M. Primary magmas and mantle temperatures // Europ. J. Miner., 2001, v. 13, p. 437—451.

Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // J. Metamorph. Geol., 1998, v. 16, p. 309—343.

Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // J. Metamorph. Geol., 2011, v. 29, p. 333—383.

Holland T.J.B., Hudson N.F.C., Powell R., Harte B. New thermodynamic models and calculated phase equilibria in NCFMAS for basic and ultrabasic compositions through the transition zone into the uppermost lower mantle // *J. Petrol.*, 2013, v. 54, p. 1901—1920.

Hulbert L.J. A petrographical investigation of the Rustenburg Layered Suite and associated mineralisation south of Potgietersrus. PhD thesis, University of Pretoria, 1983, 511 p.

Jayasuriya K.D., O'Neill H.S.C., Berry A.J., Campbell S.J. A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 1597—1609.

Kamenetsky V.S., Crawford A.J., Meffre S. Factors controlling chemistry of magmatic spinels: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks // *J. Petrol.*, 2001, v. 42, p. 655—671.

Kamenetsky V.S., Chung S.-L., Kamenetsky M.B., Kuzmin D.V. Picrites from the Emeishan Large Igneous Province, SW China: a compositional continuum in primitive magmas and their respective mantle sources // *J. Petrol.*, 2012, v. 53, p. 2095—2113.

Kaminsky F.V. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // *Earth Sci. Rev.*, 2012, v. 110, p. 127—147.

Kaminsky F.V., Wirth R. Iron carbide inclusions within lower-mantle diamond: a result of oxidation of carbide to magnetite or the reduction of magnetite to native iron? // *Acta Mineral.-Petrogr. (Szeged)*. Abstract series, IMA, 2010, v. 6, p. 180.

Kaminsky F.V., Wirth R. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // *Canad. Miner.*, 2011, v. 49, p. 555—572.

Kaminsky F.V., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // *Miner. Mag.*, 2009, v. 73, p. 797—816.

Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association // *Canad. Miner.*, 2013, v. 51, p. 669—688.

Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E. Adiabatic temperature profile in the mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, v. 183, p. 212—218.

Kogarko L.N., Zartman R.E. A Pb isotope investigation of the Guli massif, Maymecha-Kotuy alkaline-ultramafic complex, Siberian flood basalt province, Polar Siberia // *Miner. Petrol.*, 2006, v. 89, p. 113—132.

Montelli R., Nolet G., Dahlen F.A., Masters G. A catalogue of deep mantle plumes: New results from finite-frequency tomography // *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2006, v. 7, № 11. doi:10.1029/2006GC001248

Muan A. Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation state // *Amer. J. Sci.*, 1958, v. 256, p. 171—207.

Naldrett A.J., Wilson A., Kinnaird J., Yudovskaya M., Chunnett G. The origin of chromitites and related PGE mineralization in the Bushveld Complex: new mineralogical and petrological constraints // *Miner. Deposita*, 2012, v. 47, p. 209—232.

Natland J.H. Partial melting of a lithologically heterogeneous mantle: inferences from crystallization histories of magnesian abyssal tholeiites from the Siqueiros fracture zone / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry // *Magmatism in the ocean basins*. Geol. Soc. Spec. Publ., 1989, p. 41—70.

Nomura R., Ozawa H., Tateno S., Hirose K., Hernlund H., Muto S., Ishii H., Hiraoka N. Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle // *Nature*, 2011, v. 73, p. 199—203.

O'Neill H.S.C., Eggins S.M. The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO₂ and MoO₃ in silicate melts // *Chem. Geol.*, 2002, v. 186, p. 151—181.

Otsuka K., Longo M., McCammon C., Karato S. Ferric iron content of ferropericlasite as a function of composition, oxygen fugacity, temperature and pressure: Implications for redox conditions during diamond formation in the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 365, p. 7—16.

Palme H., O'Neill H.S.C. Cosmochemical estimates of mantle composition / Ed. R.W. Carlson // *Treatise on Geochemistry* (2d edition). Elsevier, Amsterdam, 2014, p. 1—38.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. United States Government Printing Office, Washington D.C. 1978. 456 p.

Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon—iron redox coupling // *Nature*, 2011, v. 472, p. 209—214.

Ryabchikov I.D., Hamilton D.L. Interaction of carbonate-phosphate melts with mantle peridotites at 20—35 kbar // *S. Afr. J. Geol.*, 1993, v. 96, p. 143—148.

Ryabchikov I.D., Ntaflou T., Solovova I.P., Büchl A. Subalkaline picrobasalts and plateau basalts from Putorana plateau (Siberian CFB province). I. Mineral compositions and geochemistry of major and trace elements // *Geochem. Intern.*, 2001, v. 39, p. 415—431.

Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M., Ghiorso M.S. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1980, v. 75, p. 369—376.

Scott H.P., Williams Q., Knittle E. Stability and equation of state of Fe₃C to 73 GPa: Implications for carbon in the Earth's core // *Geoph. Res. Lett.*, 2001, v. 28, p. 1875—1878.

Sinmyo R., Hirose K. Iron partitioning in pyrolitic lower mantle // *Phys. Chem. Miner.*, 2013, v. 40, p. 107—113.

Sinmyo R., Hirose K., Muto S., Ohishi Y., Yasuhara A. The valence state and partitioning of iron in the Earth's lowermost mantle // *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 2011, v. 116, B07205.

Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite // *Science*, 2014, v. 346, p. 1100—1102.

Wood B.J., Bryndzyna L.T., Johnson K.E. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation // *Science*, 1990, v. 248, p. 337—345.

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

*Поступила в редакцию
3 июня 2015 г.*