

**УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ФОРСТЕРИТА, ВАДСЛЕИТА, РИНГВУДИТА, АКИМОТОИТА,  
MgSiO<sub>3</sub>-ПЕРОВСКИТА И ПОСТПЕРОВСКИТА И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА  
СИСТЕМЫ Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 130 ГПа**

**П.И. Дорогокупец<sup>1</sup>, А.М. Дымшиц<sup>2,3</sup>, Т.С. Соколова<sup>1</sup>, Б.С. Данилов<sup>1</sup>, К.Д. Литасов<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия*

<sup>2</sup> *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

<sup>3</sup> *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Путем совместного анализа существующих экспериментальных измерений изобарной теплоемкости, модулей сжатия, термического расширения в зависимости от температуры при атмосферном давлении, а также объема на комнатной изотерме и при повышенных температурах построены уравнения состояния форстерита, вадслеита, рингвудита, MgSiO<sub>3</sub>-перовскита, акимотоита и MgSiO<sub>3</sub>-постперовскита. В качестве термодинамической модели были использованы модифицированные уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца. Полученные уравнения состояния позволяют рассчитать любые термодинамические функции рассматриваемых минералов в зависимости от температуры и объема или от температуры и давления. По реперным экспериментальным точкам определена разница в энергии Гиббса между этими фазами и построена фазовая диаграмма в системе MgSiO<sub>3</sub>—MgO. На основании фазовых переходов были интерпретированы сейсмические границы Земли на глубинах 410 и 520 км, а также в области зоны D". Под вопросом остается глобальный раздел верхней и нижней мантии на границе 660 км, который плохо согласуется с экспериментальными и расчетными данными по диссоциации рингвудита на перовскит и периклаз.

*Уравнения состояния, энергия Гиббса, форстерит, вадслеит, рингвудит, MgSiO<sub>3</sub>-перовскит, акимотоит, MgSiO<sub>3</sub>-постперовскит, периклаз.*

**THE EQUATIONS OF STATE OF FORSTERITE, WADSLLEYITE, RINGWOODITE, AKIMOTOITE,  
MgSiO<sub>3</sub>-PEROVSKITE, AND POSTPEROVSKITE AND PHASE DIAGRAM FOR  
THE Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> SYSTEM AT PRESSURES OF UP TO 130 GPa**

**P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, and K.D. Litasov**

The equations of state of forsterite, wadsleyite, ringwoodite, MgSiO<sub>3</sub>-perovskite, akimotoite, and post-perovskite are set up by joint analysis of experimentally measured isobaric heat capacity, bulk moduli, thermal expansion depending on temperature at ambient pressure, and volume at room and higher temperatures. Modified equations of state based on the Helmholtz free energy are used to construct a thermodynamic model. The derived equations of state permit calculation of all thermodynamic functions for the minerals depending on temperature and volume or temperature and pressure. A phase diagram of the system MgSiO<sub>3</sub>—MgO is constructed based on the differences in the Gibbs energy calibrated using the referred experimental points. The seismic boundaries at depths of 410 and 520 km and in the zone D" are interpreted on the basis of the phase transitions. The global upper/lower mantle discontinuity at a depth of 660 km remains debatable; it is in poor agreement with experimental and computational data on the dissociation of ringwoodite to perovskite and periclase.

*Equation of state, Gibbs energy, forsterite, wadsleyite, ringwoodite, MgSiO<sub>3</sub>-perovskite, akimotoite, MgSiO<sub>3</sub>-postperovskite, periclase, Helmholtz free energy*

**ВВЕДЕНИЕ**

Фазовые равновесия в системе MgSiO<sub>3</sub>—MgO играют важную роль при интерпретации сейсмического профиля мантии Земли [Agee, 1998; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Жарков, 2012]. Согласно геофизической модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981], на глубинах 410, 520 и 670 км расположены хорошо фиксирующиеся сейсмические разделы мантии, которые принято считать глобальными. Именно на этих глубинах происходят существенные изменения минерального состава пород мантии, связанные с полиморфными превращениями [Ringwood, 1975]. А. Рингвудом была предложена «пиролитовая» модель мантии, где первичное вещество представлял пиролит — условная пироксен-оливиновая порода. Ведущую роль в возникновении глобальных разделов в пиролитовой модели отводится

фазовым переходам, происходящим в оливине, что хорошо согласуется с исследованиями [Katsura, 2007]. Таким образом, было установлено, что на глубине 410 км при давлении 14—15 ГПа оливин (Ol) переходит в вадслеит (Wds), границу 520 км при давлении 17—18 ГПа характеризует переход вадслеита в рингвудит (Rwd). Раздел нижней границы верхней мантии (согласно разным авторам 650—670 км) при давлении 23—24 ГПа принято относить к переходу рингвудита в Mg-перовскит (Prv) и ферропериклаз (или магнезиовюстит). Над границей ядро—мантия Земли по сейсмическим данным четко выделяется так называемый слой *D''*. Согласно В.Н. Жаркову [2012], слой *D''* является нижней границей конвективной системы кора—мантия и верхней границей конвекции в ядре Земли. Интерес к этому слою значительно возрос после открытия фазового перехода Mg-перовскита в Mg-постперовскит по экспериментальным и расчетным данным [Murakami et al., 2004; Oganov, Ono, 2004; Tsuchiya et al., 2004; Murakami et al., 2005; Oganov et al., 2005; Oganov, Price, 2005].

До сих пор нет однозначно принятых фазовых границ в системе  $\text{MgSiO}_3$ — $\text{MgO}$ . Поэтому необходимо как можно более точно установить границы фазовых переходов и определить линии равновесий на диаграмме в *P-T* координатах. Получение таких данных возможно в рамках прямого эксперимента или с помощью термодинамических расчетов. *P-T* условия переходов  $\text{Fo}$  (форстерит) = Wds, Wds = Rwd и Rwd = Prv + Per (ферропериклаз) были определены прямыми экспериментальными измерениями при высоких температурах (1000—2400 К) [Ringwood, Major, 1970; Kawada, 1977; Suito, 1977; Yagi et al., 1979; Akimoto, 1987; Katsura, Ito, 1989; Morishima et al., 1994; Irifune et al., 1998; Suzuki et al., 2000; Chudinovskikh, Boehler, 2001; Katsura et al., 2003, 2004a; Fei et al., 2004; Inoue et al., 2006; Katsura, 2007]. Также проводилось сопоставление сейсмических профилей верхней мантии с различными термодинамическими моделями [Кусков, Панферов, 1989; Паньков и др., 1996; Jacobs, Oonk, 2001; Piazzoni et al., 2007]. Эти границы также были изучены различными численными методами [Price et al., 1987; Chopelas, 1991; Yu et al., 2008, 2013].

Термодинамика  $\text{Fo}$ , Wds, Rwd и Prv расчетными методами была получена во многих работах [Fei, Saxena, 1986; Кусков, Панферов, 1989; Fei et al., 1992; Ita, Stixrude, 1992; Поляков, Кусков, 1994; Fabrichnaya, 1995, 2004; Guyot et al., 1996; Паньков и др., 1996; Дорогокупец и др., 1999; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2005; Jacobs et al., 2013], на основании которых были рассчитаны линии переходов  $\text{Fo}$ —Wds, Wds—Rwd, Rwd—(Prv + Per) [Liu, 1979; Akaogi et al., 1989; Калачников et al., 1991; Jacobs, De Jong, 2005; Akaogi et al., 2007], а также перовскита в постперовскит (PPrv) [Hirose, 2006; Tateno et al., 2009]. При атмосферном давлении теплоемкость, термическое расширение и адиабатический модуль сжатия различных полиморфов оливина, а также перовскита изучены довольно детально [Gillet et al., 1991; Jacobs, Oonk, 2001; Jacobs, De Jong, 2005; Dachs et al., 2007; Kojitani et al., 2012; Trots et al., 2012]. Развитие техники многопуансонных аппаратов и алмазных наковален позволило измерить *P-V-T* свойства  $\text{Fo}$ , Wds, Rwd и Prv до давления 30 ГПа и температуры 2100 К [Meng et al., 1993, 1994; Guyot et al., 1996; Katsura et al., 2004b, 2009a,c]. Измеренные *P-V-T* свойства обычно сглаживались с помощью простых термодинамических соотношений, в результате чего с той или иной степенью достоверности были рассчитаны модули сжатия, термическое расширение и другие характеристики в зависимости от температуры и давления [Katsura et al., 2004b, 2009c].

Существует ряд факторов, оказывающих влияние на равновесия переходов:  $\text{Ol} \rightarrow \text{Wds}$  и  $\text{Rwd} \rightarrow \text{Prv} + \text{Per}$ . Например, такие, как присутствие водного флюида [Frost, Dolejš, 2007; Litasov, Ohtani, 2007] или влияние сосуществующих фаз, в частности, граната [Jeanloz, Thompson, 1983; Weidner, 1985]. К тому же имеются и другие точки зрения при интерпретации глобальных разделов и вариациях их глубины, например, присутствие эклогитового слоя, трансформирующегося с глубиной в гранатит [Anderson, 1979; Anderson, Bass, 1984] или накопление тоналит-грандьемитовой коры на границе 660 км при субдукции древних островных дуг [Senshu et al., 2009; Kawai et al., 2013]. Однако пиролитовый или перидотитовый состав мантии является доминирующим для интерпретации всех существующих сейсмических границ в случае учета погрешностей измерений [Irifune et al., 1986].

Целью настоящей работы является построение уравнений состояния (УС)  $\text{Fo}$  ( $\alpha$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), Wds ( $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), Rwd ( $\gamma$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), Prv ( $\text{MgSiO}_3$ -перовскит), Akm ( $\text{MgSiO}_3$ -акимотоит) и PPrv ( $\text{MgSiO}_3$ -постперовскит) путем совместного анализа существующих экспериментальных измерений изобарной теплоемкости, модулей сжатия, термического расширения в зависимости от температуры при атмосферном давлении, а также объема на комнатной изотерме и при повышенных температурах. *P-V-T* измерения будут пересчитаны по шкалам давления, предложенным в работе [Соколова и др., 2013]. В качестве термодинамической модели будет использован модернизированный формализм из работ [Dorogokupets, Oganov, 2007; Dorogokupets et al., 2012; Соколова и др., 2013]. Полученные уравнения состояния позволяют рассчитать любые термодинамические функции  $\text{Fo}$ , Wds, Rwd, Prv, Akm и PPrv в зависимости от температуры и объема или от температуры и давления. По реперным экспериментальным точкам рассчитана разница в энергии Гиббса между этими фазами и построена фазовая диаграмма в системе  $\text{MgSiO}_3$ — $\text{MgO}$ .

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Свободную энергию Гельмгольца минералов запишем в классическом виде [Жарков, Калинин, 1968]:

$$F = U_0 + E_0(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_0) + F_{anh}(V, T) - F_{anh}(V, T_0) + F_e(V, T) - F_e(V, T_0), \quad (1)$$

где  $U_0$  — отсчетная энергия,  $E_0(V)$  — потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме  $T_0$ , зависящей только от объема  $V$ ,  $F_{th}(V, T)$  — тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, зависящей от объема и температуры,  $F_{anh}(V, T)$  и  $F_e(V, T)$  — вклады внутренней ангармоничности и свободных электронов в свободную энергию, которые зависят от  $V$  и  $T$ .

Давление на комнатной изотерме определим из уравнения [Kunc et al., 2003]:

$$P_0(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[\eta(1 - X)], \quad (2)$$

где  $X = (V/V_0)^{1/3}$ ,  $\eta = 3K'/2 - k + 1/2$ ,  $k$  — дополнительный параметр, который может быть подгоночным. Если  $k = 2$ , то уравнение (2) принимает форму хорошо известного уравнения П. Вине [Vinet et al., 1987], часто используемого при построении уравнений состояния металлов. Для молекулярных соединений мы принимаем  $k = 5$ , что приближает это уравнение к известному уравнению Берча—Мурнагана [Birch, 1978]. Дифференцируя (2) по объему, получаем модуль сжатия на отсчетной изотерме  $T_0 = 298.15$  К и его производную по давлению

$$K_{T_0}(V) = -V(\partial P / \partial V) = K_0 X^{-k} \exp[\eta(1 - X)] [X + (1 - X)(\eta X + k)], \quad (3)$$

$$K'(V) = dK / dP = \frac{1}{3} \left[ k + \eta X + \frac{kX + 2X^2\eta - X(1 + \eta)}{X + (1 - X)(\eta X + k)} \right]. \quad (4)$$

Энергию  $E_0(V)$  на отсчетной изотерме находим численным интегрированием (2)

$$E_0(V) = \int P(V) dV. \quad (5)$$

Тепловую часть свободной энергии Гельмгольца определим в виде суммы двух эйнштейновских вкладов:

$$F_{th}(V, T) = m_1 RT \ln \left( 1 - \exp \frac{-\Theta_1}{T} \right) + m_2 RT \ln \left( 1 - \exp \frac{-\Theta_2}{T} \right), \quad (6)$$

где  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  — характеристические температуры, которые зависят от объема,  $x = V/V_0$ ,  $n$  равно числу атомов в химической формуле соединения,  $m_1 + m_2 = 3n$ ,  $R$  — газовая постоянная.

Далее для простоты изложения ограничимся одной характеристической температурой, тогда, дифференцируя (6) по температуре при постоянном объеме, получаем энтропию, тепловую часть свободной энергии и теплоемкость при постоянном объеме:

$$S = - \left( \frac{\partial F_{th}}{\partial T} \right)_V = 3nR \left[ - \ln \left( 1 - \exp \frac{-\Theta}{T} \right) + \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (7)$$

$$E_{th} = F_{th} + TS = 3nR \left[ \frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (8)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E_{th}}{\partial T} \right)_V = 3nR \left[ \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T) - 1]^2} \right]. \quad (9)$$

Дифференцируя (6) по объему при постоянной температуре, находим тепловое давление и изотермический модуль сжатия:

$$P_{th} = - \left( \frac{\partial F_{th}}{\partial V} \right)_T = 3nR \frac{\gamma}{V} \left[ \frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (10)$$

$$K_{Th} = P_{th} (1 + \gamma - q) - \gamma^2 T C_{Vth} / V. \quad (11)$$

Дифференцируя давление (10) по температуре при постоянном объеме, получаем:

$$(\partial P / \partial T)_V = \frac{\gamma}{V} C_{Vth}. \quad (12)$$

Вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию Гельмгольца запишем в простейшем виде [Жарков, Калинин, 1968]:

$$F_a(V, T) = -\frac{3}{2} nRaT^2 = -\frac{3}{2} nRa_0 x^m T^2. \quad (13)$$

Теперь вклад этой функции в энтропию, внутреннюю энергию, теплоемкость, давление, изотермический модуль сжатия и наклон при постоянном объеме может быть записан в виде:

$$\begin{aligned} S_a &= 3nRaT, \\ E_a &= \frac{3}{2} nRaT^2, \\ C_{Va} &= 3nRaT, \\ P_a &= \frac{3}{2} nRa \frac{m}{V} T^2 = \frac{m}{V} E_a, \\ K_{Ta} &= P_a(1 - m), \\ (\partial P / \partial T)_{Va} &= mC_{Va} / V. \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогично определим вклад свободных электронов

$$F_e(V, T) = -\frac{3}{2} nReT^2 = -\frac{3}{2} nRe_0 x^g T^2. \quad (15)$$

Суммируя соответствующие функции, получаем полное термодинамическое описание уравнения состояния. Теперь можно рассчитать коэффициент термического расширения  $\alpha = (\partial P / \partial T)_V / K_T$ , теплоемкость при постоянном давлении  $C_p = C_v + \alpha^2 TVK_T$  и адиабатический модуль сжатия  $K_S = K_T + VT(\alpha K_T)^2 / C_v$ , которые могут быть получены путем прямых экспериментальных измерений. Энтальпия и энергия Гиббса находятся из соотношений  $H = E + PV$ ,  $G = F + PV$ .

Объемную зависимость характеристических температур примем в виде [Альтшулер и др., 1987]:

$$\Theta = \Theta_0 x^{-\gamma_\infty} \exp \left[ \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\beta} (1 - x^\beta) \right], \quad (16)$$

$$\gamma = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty)(V / V_0)^\beta = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty)x^\beta, \quad (17)$$

$$q = \beta x^\beta \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma}, \quad (18)$$

где  $\gamma$  — параметр Грюнейзена,  $\gamma_0$  — параметр Грюнейзена при стандартных условиях,  $\gamma_\infty$  — параметр Грюнейзена при бесконечном сжатии ( $x = 0$ ),  $\beta$  — подгоночный параметр. Термодинамический параметр Грюнейзена имеет вид

$$\gamma_{th} = \frac{\alpha VK_T}{C_v} = \frac{\alpha VK_S}{C_p}. \quad (19)$$

#### УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ Fo, Wds, Rwd, Akm, Prv и PPrv

В табл. 1 приведены подгоночные параметры уравнений состояния Fo, Wds, Rwd, Akm, Prv и PPrv, которые были получены путем одновременной оптимизации экспериментальных измерений теплоемкости, теплового расширения, адиабатического модуля сжатия и  $P$ - $V$ - $T$  свойств. В табл. 2 представлены параметры уравнений состояния золота, периклаза и платины, которые являются шкалами давлений при определении  $P$ - $V$ - $T$  свойств минералов. Как видно из табл. 1, 2, уравнение состояния вещества может содержать до 14 параметров, но на самом деле их меньше. В первом приближении можно принять, что вклады эйнштейновских членов в свободную энергию Гельмгольца (6) равны, поэтому параметры  $m_1$  и  $m_2$  одинаковы. Значения характеристических температур являются подгоночными и определяются из измерений теплоемкости в интервале примерно от 100 К и выше. Значения  $V_0$  обычно берутся из справочных данных, величину модуля сжатия при стандартных условиях ( $K_0$ ) определяем из ультразвуковых измерений, т.е. пересчитываем из адиабатического модуля сжатия. Параметр  $k$  приняли равным 5 для исследуемых минералов. Остальные параметры являются подгоночными и определяются путем одновременной обработки экспериментальных измерений теплоемкости, теплового расширения, адиабатического модуля сжатия и рентгеновских измерений  $P$ - $V$ - $T$  свойств. Процедура одновременной

Таблица 1. Параметры уравнений состояния, оптимизирующие экспериментальные измерения теплоемкости, теплового расширения, адиабатического модуля сжатия, и  $P$ - $V$ - $T$  свойства форстерита, вадслеита, рингвудита, перовскита, акимотоита и постперовскита

Параметр	Форстерит	Вадслеит	Рингвудит	Перовскит	Акимотоит	Постперовскит
$U_0$ , кДж/моль	-2200.69	-2173.00	-2163.30	-1472.50	-1524.00	-1447.90
$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	43.67	40.54	39.5	24.45	26.35	24.2
$K_0$ , ГПа	127.4	169.0	187.4	252.0	215.3	253.7
$K'$	4.3	4.14	3.98	4.38	4.91	4.03
$k$	5	5	5	5	5	5
$\Theta_{01}$ , К	949	921	929	943	995	943
$m_1$	10.5	10.5	10.5	7.5	7.5	7.5
$\Theta_{02}$ , К	348	393	414	417	451	417
$m_2$	10.5	10.5	10.5	7.5	7.5	7.5
$\gamma_0$	1.066	1.185	1.21	1.70	2	1.67
$\beta$	2.225	2.10	1.35	3.0	1.41	2.22
$\gamma_\infty$	0	0	0	0	0.26	0

оптимизации термохимических, дилатометрических и рентгеновских данных приведена в работах [Dorogokupets, 2002; Dorogokupets, Oganov, 2007].

При построении уравнения состояния Fo, Wds, Rwd, Akm, Prv и PPrv были использованы следующие данные:  $C_p$  [Robie et al., 1982; Gillet et al., 1991; Akaogi, Ito, 1993; Akaogi et al., 2007, 2008; Dachs et al., 2007; Kojitani et al., 2012],  $\alpha$  [Suzuki et al., 1979, 1980, 1983; Matsui, Manghnani, 1985; Isaak et al., 1989; Ye et al., 2009; Trots et al., 2012],  $K_S(T)$  [Sumino et al., 1977; Suzuki et al., 1983; Isaak et al., 1989, 2007; Jackson et al., 2000],  $K_S(P)$  [Yoneda, Morioka, 1992; Duffy et al., 1995; Li et al., 1996; Zha et al., 1996, 1997; Zhou et al., 2014]. Измерения  $P$ - $V$ - $T$  соотношений этих минералов выполнены многими авторами [Wang et al., 1994; Utsumi et al., 1995; Funamori et al., 1996; Guyot et al., 1996; Saxena et al., 1999; Fiquet et al., 2000; Katsura et al., 2004b, 2009a,b,c; Ono, Oganov, 2005; Ono et al., 2006; Vanpeteghem et al., 2006; Guignot et al., 2007; Komabayashi et al., 2008; Couvy et al., 2010; Tange et al., 2012].

В этой работе в качестве ключевых мы использовали  $P$ - $V$ - $T$  измерения Т. Кацуры с соавторами [Katsura et al., 2004b, 2009a,b,c], давления для которых были рассчитаны с использованием уравнения состояния MgO из работы [Matsui et al., 2000]. В целях согласования этих измерений с нашими шкалами [Соколова и др., 2013] давление было пересчитано по уравнению состояния MgO из табл. 2.

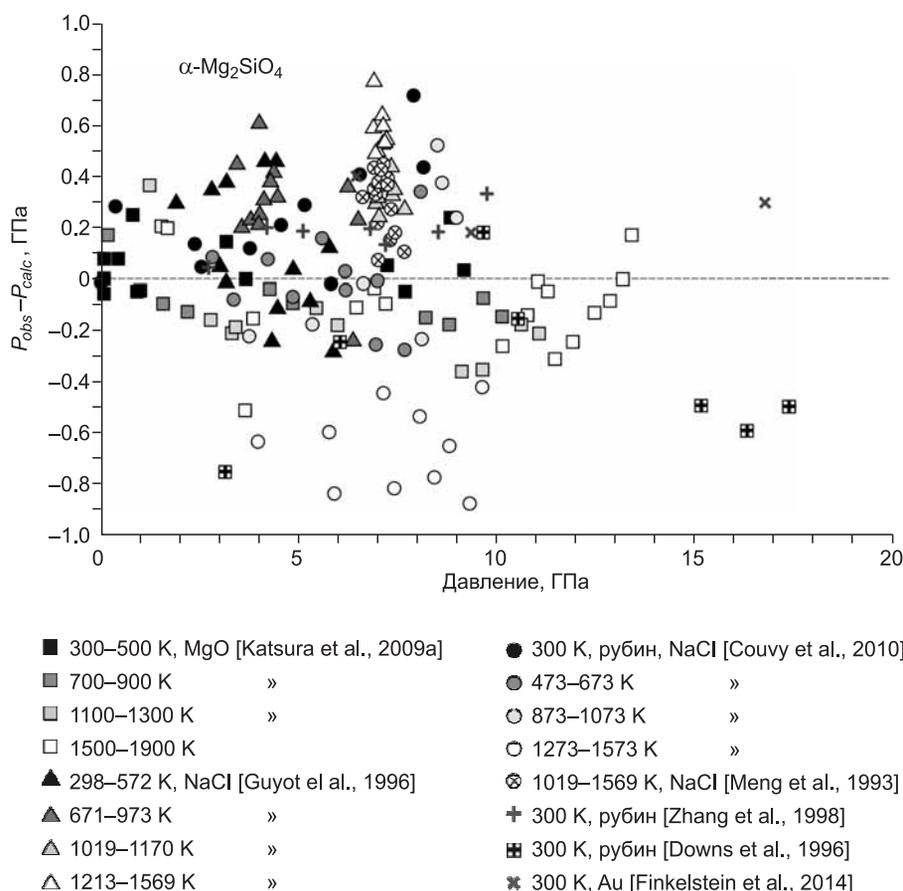
**Форстерит ( $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).** На рис. 1 сравниваются давления, рассчитанные по предлагаемому уравнению состояния для Fo, с прямыми экспериментальными измерениями. Комнатная изотерма была определена из  $P$ - $V$  измерений Г.Дж. Финкельштейна [Finkelstein et al., 2014]. Отклонения от данных [Katsura et al., 2009a] не превышают

Таблица 2. Параметры уравнений состояния маркеров давления

Параметр	Au	MgO	Pt
$U_0$ , кДж/моль	0	-609.571	0
$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	10.215	11.248	9.091
$K_0$ , ГПа	167.0	160.3	275.0
$K'$	5.9	4.25	5.43
$k$	2	5	2
$\Theta_{01}$ , К	178	747	184
$m_1$	1.5	3	1.5
$\Theta_{02}$ , К	84	399	137
$m_2$	1.5	3	1.5
$\gamma_0$	2.918	1.53	2.77
$\beta$	2.406	2.115	2.26
$\gamma_\infty$	0.66	0.624	0.43
$a_0$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	—	-15.9	—
$m$	—	4.48	—
$e_0$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	6.1	—	79
$g$	0.66	—	0.26

±0.4 ГПа до температуры 1900 К. Отклонения от результатов [Guyot et al., 1996; Couvy et al., 2010] также не более ±0.4 ГПа до температуры 1073 К, но достигают ±0.8 ГПа при максимальных температурах. Вероятно, такое отклонение связано с различной экстраполяцией  $P$ - $V$ - $T$  соотношений NaCl, используемых в качестве шкалы давлений, в область высоких температур, поскольку в оригинальной работе [Decker, 1971] эти соотношения табулированы до температуры 1073 К. Измерения на комнатной изотерме, которые достаточно противоречивы, не были использованы для расчетов [Otonello et al., 2009].

Рассчитанные термодинамические функции Fo в зависимости от температуры при разных давлениях представлены в табл. 3. В последней колонке приводится энергия Гиббса Fo, которая рассчитана с



**Рис. 1.** Разница между измеренным давлением ( $P_{obs}$ ) и рассчитанным ( $P_{calc}$ ) по уравнению состояния Fo на изотермах от 300 до 1900 K.

В измерениях [Katsura et al., 2009a] давление рассчитано по уравнению состояния MgO (см. табл. 2) и [Соколова и др., 2013], в работах [Meng et al., 1993; Guyot et al., 1996; Couvry et al., 2010] давление определено по шкале NaCl [Decker, 1971], в исследованиях [Downs et al., 1996; Zhang, 1998] использовалась рубиновая шкала давлений [Мао et al., 1986], в статье [Finkelstein et al., 2014] давление рассчитано по уравнению состояния Au [Takemura, Dewaele, 2008].

учетом  $\Delta_f H_{298} = -2172.57$  кДж/моль [Holland, Powell, 2011] и стандартной энтропии ( $94.315$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) (см. табл. 3). В нашем уравнении состояния энергия Гиббса при стандартных условиях определяется параметром  $U_0$ , поэтому  $\Delta_f G_{298} = U_0 = -2200.69$  кДж/моль. Рассчитанная теплоемкость Fo (табл. 3) хорошо согласуется с измерениями из работ [Robie et al., 1982; Gillet et al., 1991; Chase, 1998; Dachs et al., 2007; Kojitani et al., 2012], адиабатический модуль сжатия при атмосферном давлении — с данными из [Sumino et al., 1977; Suzuki et al., 1983; Isaak et al., 1989], а также с результатами [Yoneda, Morioka, 1992; Duffy et al., 1995; Zha et al., 1996] на комнатной изотерме, но слегка ниже измерений из [Li et al., 1996].

**Вадслеит ( $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ).** В основе уравнения состояния Wds лежат  $P$ - $V$ - $T$  измерения Т. Кацуры с соавторами [Katsura et al., 2009c], которые также пересчитаны по нашим шкалам давления. Отклонения от данных [Katsura et al., 2009c] не превышают  $\pm 0.4$  ГПа до температуры 2100 K (рис. 2). С нашим расчетом хорошо согласуются измерения из работы [Holl et al., 2008], где для измерения давления на комнатной изотерме была использована кварцевая шкала давлений [Angel et al., 1997]. Измерения из статьи [Li et al., 2001] не противоречат данным Т. Кацуры с соавторами [Katsura et al., 2009c], но существенно отличаются от результатов из работы [Meng et al., 1993]. Рассчитанная теплоемкость Wds (табл. 4) согласуется с измерениями [Akaogi et al., 2007; Jahn et al., 2013], адиабатический модуль сжатия — с измерениями [Isaak et al., 2007], которые примерно на 5 ГПа выше, чем данные из работы [Mayama et al., 2004]. Коэффициент термического расширения не противоречит данным из [Suzuki et al., 1980; Inoue et al., 2004; Ye et al., 2009; Trots et al., 2012]. Табуляция термодинамических функций Wds приведена в табл. 4. Калибровка энергии Гиббса Wds проведена по измерениям из работы [Katsura et al., 2004a], где равновесие Fo и Wds зафиксировано при параметрах: 1600 K и 14.2 ГПа, 1900 K и 15.4 ГПа. Однако по

Таблица 3.

## Термодинамические функции форстерита при разных давлениях

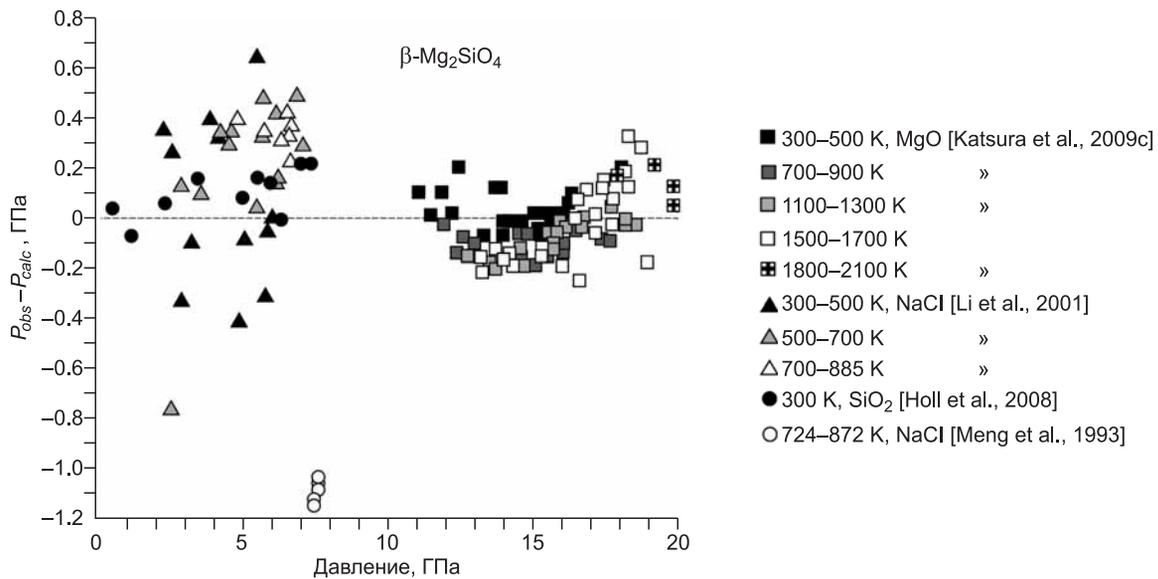
P, ГПа	T, К	x = V/V <sub>0</sub>	α, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	S	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	K <sub>T</sub>	K <sub>S</sub>	γ <sub>th</sub>	K'	ΔG*	ΔG**
				Дж·мол <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			ГПа				кДж·мол <sup>-1</sup>	
0.0001	298.15	1.00000	22.599	94.315	118.793	117.945	127.40	128.32	1.066	4.30	-2200.673	-2200.90
0.0001	500	1.00539	29.750	164.928	151.725	149.329	123.34	125.31	1.079	4.33	-2227.164	-2227.46
0.0001	1000	1.02270	37.750	279.083	174.889	167.791	111.52	116.24	1.121	4.42	-2340.791	-2340.31
0.0001	1500	1.04399	44.894	352.020	185.214	171.653	98.39	106.16	1.173	4.55	-2499.623	-2498.25
0.0001	2000	1.07013	54.722	406.763	196.501	173.028	83.87	95.24	1.240	4.72	-2689.840	-2687.81
14	298.15	0.91345	13.167	84.299	111.560	111.179	184.49	185.12	0.872	3.90	-1617.780	-1618.27
14	500	0.91634	17.564	151.613	146.272	145.154	181.26	182.66	0.878	3.91	-1641.871	-1641.66
14	1000	0.92549	21.494	262.314	169.553	166.345	171.82	175.13	0.897	3.95	-1747.875	-1745.32
14	1500	0.93604	23.810	332.547	176.532	170.914	161.59	166.90	0.920	4.00	-1897.657	-1893.01
14	2000	0.94780	26.154	383.976	181.098	172.558	150.82	158.28	0.946	4.05	-2077.348	-2071.30

\* Здесь и далее — наши данные.

\*\* Здесь и далее — данные [Holland, Powell, 2011].

нашему уравнению состояния MgO давление должно быть ниже на 0.5 ГПа. С учетом этого для Wds мы получили  $\Delta_f G_{298} = U_0 = -2173.0$  кДж/моль (см. табл. 1).

**Рингвудит ( $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).** В основе уравнения состояния Rwd лежат *P-V-T* измерения Т. Кацуры с соавторами [Katsura et al., 2004b], которые пересчитаны по нашим шкалам давления. Отклонения от данных [Katsura et al., 2004b] не превышают ±0.4 ГПа до температуры 2000 К (рис. 3). Отклонения от данных [Meng et al., 1993] имеют систематическое отклонение до 0.5 ГПа аналогично Wds. Рассчитанная теплоемкость Rwd (табл. 5) хорошо согласуется с данными из работ [Chopelas, 1991; Akaogi et al., 2007; Kojitani et al., 2012]. Мольный объем при атмосферном давлении согласуется с результатами из работ [Inoue et al., 2004; Ye et al., 2009], а коэффициент термического расширения при давлении 21 ГПа — с расчетом из [Katsura et al., 2004b]. Адиабатический модуль сжатия в целом согласуется с измерениями [Jackson et al., 2000]. Табуляция термодинамических функций Rwd приведена в табл. 5. Калибровка энергии Гиббса Rwd проведена по измерениям из статьи [Inoue et al., 2006], где равновесие Wds и Rwd зафиксировано при параметрах: 1673 К и 18.9 ГПа. С учетом корректировки давления для Rwd мы получили  $\Delta_f G_{298} = U_0 = -2163.300$  кДж/моль (см. табл. 1).



**Рис. 2. Разница между измеренным давлением и рассчитанным по уравнению состояния Wds на изотермах от 300 до 2100 К.**

В измерениях [Katsura et al., 2009c] давление рассчитано по уравнению состояния MgO (см. табл. 2) и [Соколова и др., 2013], в работах [Meng et al., 1993; Li et al., 2001] давление определено по шкале NaCl [Decker, 1971], в статье [Holl et al., 2008] давление измерено по кварцевой шкале [Angel et al., 1997].

Таблица 4. Термодинамические функции вадслеита при разных давлениях

P, ГПа	T, К	x = V/V <sub>0</sub>	α, 10 <sup>-6</sup> ·К <sup>-1</sup>	S	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	K <sub>T</sub>	K <sub>S</sub>	γ <sub>th</sub>	K'	ΔG*	ΔG**
				Дж·мол <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			ГПа				кДж·мол <sup>-1</sup>	
0.0001	298.15	1.00000	20.295	86.184	118.179	117.338	169.00	170.21	1.185	4.14	-2172.996	-2166.47
0.0001	500	1.00485	26.735	156.754	151.890	149.498	164.32	166.95	1.197	4.16	-2197.835	-2192.64
0.0001	1000	1.02023	33.235	270.972	174.789	167.893	150.95	157.15	1.236	4.24	-2307.400	-2303.61
0.0001	1500	1.03863	38.375	343.750	184.378	171.696	136.35	146.42	1.283	4.34	-2462.147	-2458.36
0.0001	2000	1.06036	44.744	398.039	193.797	173.044	120.58	135.04	1.340	4.46	-2648.132	-2643.59
14	298.15	0.93102	13.345	77.204	111.413	110.962	224.66	225.57	1.020	3.84	-1626.176	-1619.80
14	500	0.93402	17.904	144.776	147.085	145.745	220.74	222.77	1.027	3.85	-1648.856	-1643.40
14	1000	0.94350	21.819	256.065	170.450	166.637	209.41	214.20	1.049	3.89	-1751.603	-1746.95
14	1500	0.95441	24.085	326.708	177.707	171.067	197.22	204.88	1.074	3.93	-1898.366	-1893.51
14	2000	0.96651	26.357	378.530	182.693	172.653	184.43	195.16	1.103	3.99	-2075.236	-2069.87
20	298.15	0.90763	11.559	74.428	109.213	108.850	247.43	248.25	0.967	3.75	-1402.617	-1396.27
20	500	0.91018	15.621	141.027	145.554	144.457	243.73	245.58	0.972	3.76	-1424.624	-1418.99
20	1000	0.91824	18.983	251.460	169.329	166.203	233.00	237.38	0.991	3.79	-1525.247	-1520.01
20	1500	0.92742	20.754	321.596	176.234	170.853	221.49	228.46	1.012	3.83	-1669.577	-1663.84
20	2000	0.93748	22.424	372.907	180.529	172.523	209.47	219.20	1.035	3.87	-1843.766	-1837.26

**MgSiO<sub>3</sub>-перовскит.** P-V-T свойства магнезиального перовскита изучены многими авторами с разными шкалами давлений в очень широком диапазоне температур и давлений [Wang et al., 1994; Utsumi et al., 1995; Funamori et al., 1996; Saxena et al., 1999; Fiquet et al., 2000; Vanpeteghem et al., 2006; Katsura et al., 2009c; Tange et al., 2012]. При построении уравнения состояния перовскита были использованы пересчитанные по нашим шкалам давления P-V-T измерения из работ [Katsura et al., 2009c; Tange et al., 2012], измерения объема при атмосферном давлении [Knittle et al., 1986; Ross, Hazen, 1989], теплоемкость из работы [Akaogi et al., 2008].

Как видно из рис. 4, измерения из работ [Katsura et al., 2009c; Tange et al., 2012] имеют отклонения, не превышающие ±1 ГПа во всем интервале температур и давлений (до 110 ГПа и 2430 К). Однако измерения [Saxena et al., 1999; Fiquet et al., 2000], в которых использовалась платиновая шкала давлений [Jamieson et al., 1982], имеют более высокие отклонения, причем с противоположным знаком. В области

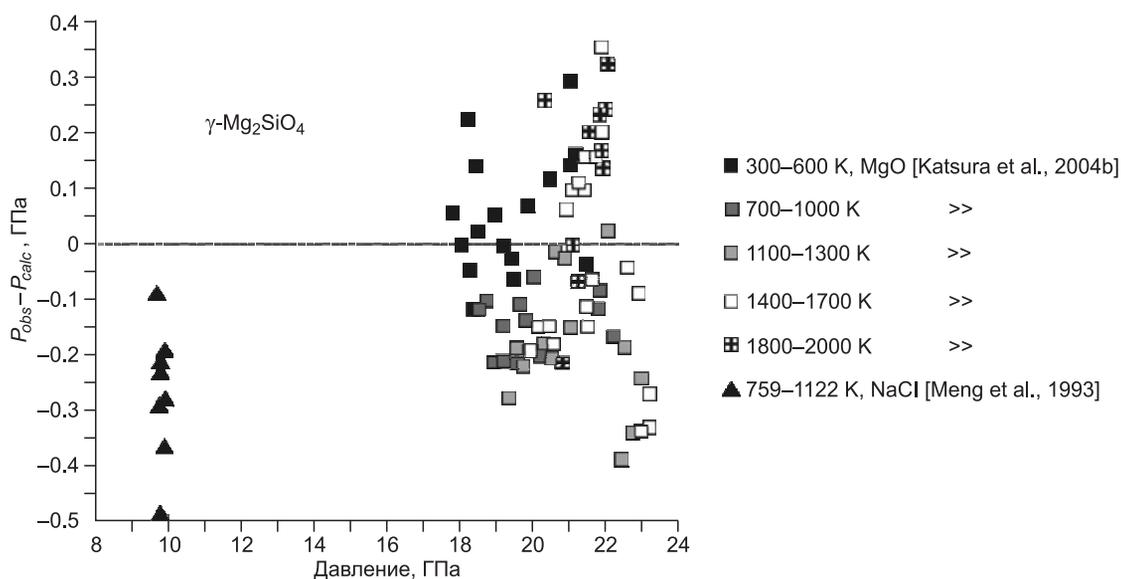


Рис. 3. Разница между измеренным давлением и рассчитанным по уравнению состояния Rwd на изотермах от 300 до 2000 К.

В измерениях [Katsura et al., 2004b] давление рассчитано по уравнению состояния MgO (см. табл. 2) и [Соколова и др., 2013], в работе [Meng et al., 1993] давление определено по шкале NaCl [Decker, 1971].

Таблица 5. Термодинамические функции рингвудита при разных давлениях

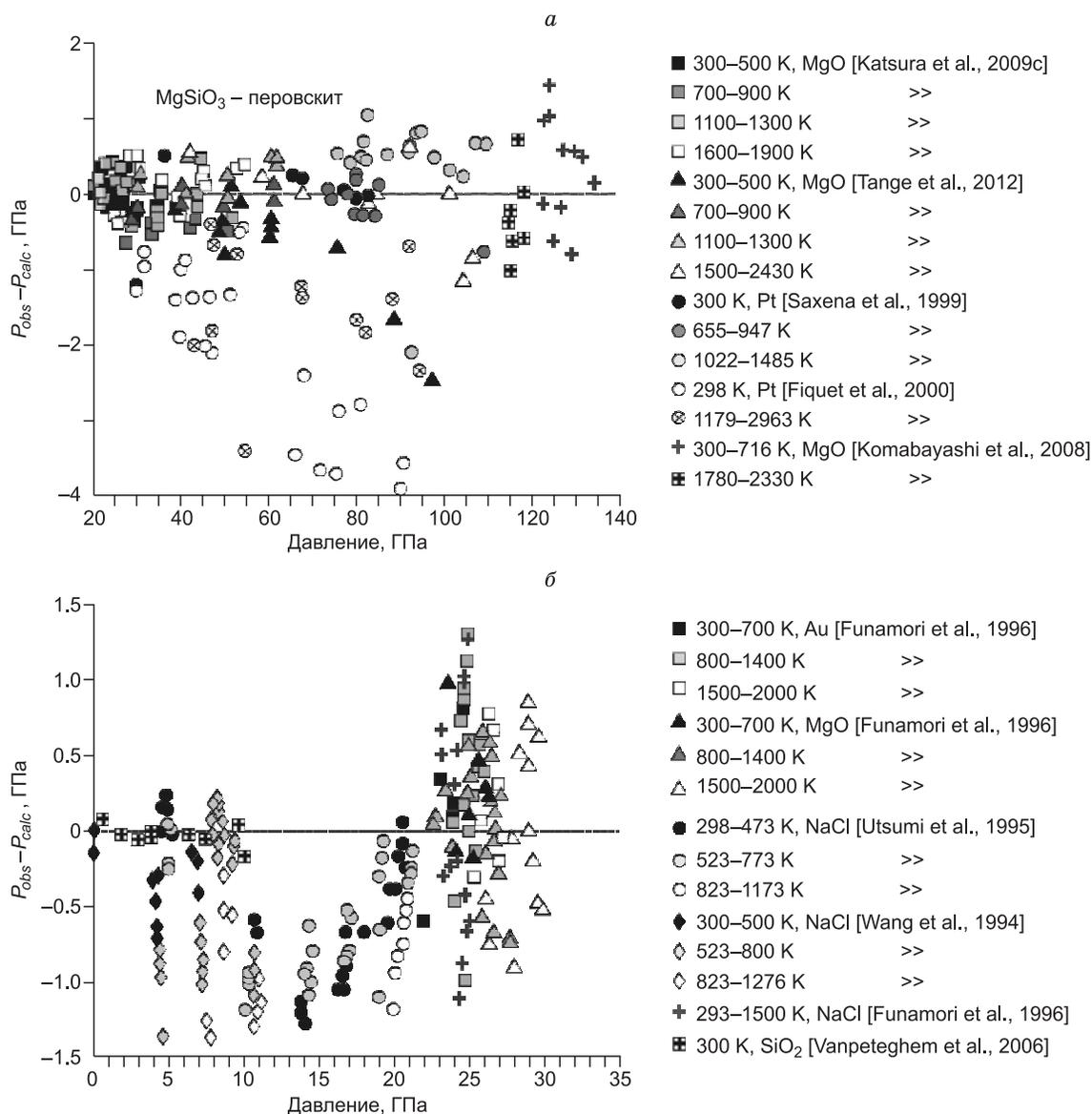
P, ГПа	T, К	x = V/V <sub>0</sub>	α, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	S	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	K <sub>T</sub>	K <sub>S</sub>	γ <sub>th</sub>	K'	ΔG*	ΔG**
				Дж·мол <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			ГПа				кДж·мол <sup>-1</sup>	
0.0001	298	1.00000	18.909	81.916	116.470	115.680	187.40	188.68	1.210	3.98	-2163.296	-2154.47
0.0001	500	1.00452	24.894	151.829	150.974	148.721	183.30	186.08	1.217	4.00	-2187.194	-2179.64
0.0001	1000	1.01864	30.074	265.509	173.916	167.661	171.88	178.30	1.241	4.06	-2294.146	-2287.11
0.0001	1500	1.03491	33.284	337.767	182.435	171.579	159.82	169.93	1.267	4.14	-2446.041	-2437.70
0.0001	2000	1.05314	36.633	391.206	189.410	172.966	147.28	161.28	1.298	4.24	-2628.840	-2618.40
14	298	0.93652	13.576	73.368	109.858	109.368	241.18	242.26	1.107	3.72	-1628.781	-1620.80
14	500	0.93960	18.301	140.403	146.502	145.026	237.51	239.93	1.112	3.74	-1650.620	-1643.86
14	1000	0.94931	22.040	251.573	170.590	166.452	227.18	232.82	1.128	3.77	-1751.127	-1745.22
14	1500	0.96029	23.874	322.313	178.006	170.991	216.31	225.18	1.146	3.81	-1895.667	-1889.07
14	2000	0.97222	25.524	374.212	182.877	172.613	205.13	217.33	1.165	3.86	-2070.361	-2062.49
20	298	0.91449	12.083	70.560	107.560	107.146	263.28	264.29	1.072	3.64	-1409.485	-1402.09
20	500	0.91719	16.439	136.589	144.947	143.676	259.75	262.05	1.077	3.65	-1430.640	-1424.43
20	1000	0.92571	19.818	246.932	169.591	166.004	249.75	255.15	1.090	3.68	-1528.994	-1523.73
20	1500	0.93531	21.360	317.244	176.824	170.775	239.24	247.72	1.106	3.72	-1671.102	-1665.35
20	2000	0.94566	22.680	368.748	181.263	172.484	228.46	240.09	1.122	3.76	-1843.163	-1836.40

Таблица 6. Термодинамические функции перовскита при разных давлениях

P, ГПа	T, К	x = V/V <sub>0</sub>	α, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	S	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	K <sub>T</sub>	K <sub>S</sub>	γ <sub>th</sub>	K'	ΔG*	ΔG**
				Дж·мол <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			ГПа				кДж·мол <sup>-1</sup>	
0.0001	298.15	1.00000	22.594	57.692	82.827	81.889	252.00	254.89	1.700	4.38	-1472.498	-1461.67
0.0001	500	1.00550	30.747	107.735	108.739	105.924	242.18	248.61	1.728	4.41	-1489.403	-1479.07
0.0001	1000	1.02385	40.930	190.597	128.755	119.808	213.35	229.28	1.825	4.52	-1565.801	-1554.89
0.0001	1500	1.04772	51.997	245.127	141.384	122.676	180.07	207.53	1.955	4.66	-1675.441	-1662.61
0.0001	2000	1.07991	71.277	288.214	161.448	123.696	140.72	183.67	2.141	4.89	-1809.057	-1792.62
14	298.15	0.95139	15.596	51.433	77.714	77.188	311.49	313.61	1.464	4.14	-1138.881	-1128.12
14	500	0.95505	21.554	99.118	104.727	103.081	303.30	308.14	1.481	4.15	-1154.255	-1144.23
14	1000	0.96706	27.675	179.177	123.871	118.816	279.17	291.05	1.537	4.21	-1225.587	-1216.31
14	1500	0.98168	32.447	230.969	131.716	122.154	252.25	272.00	1.608	4.28	-1328.866	-1319.94
14	2000	0.99916	38.468	269.879	139.437	123.346	222.57	251.61	1.696	4.38	-1454.452	-1445.54
20	298.15	0.93392	13.636	49.417	75.989	75.563	336.05	337.94	1.385	4.06	-1000.614	-989.93
20	500	0.93707	18.976	96.312	103.419	102.064	328.39	332.74	1.399	4.07	-1015.490	-1005.57
20	1000	0.94741	24.182	175.546	122.601	118.460	305.71	316.40	1.446	4.12	-1085.188	-1076.32
20	1500	0.95981	27.842	226.692	129.629	121.972	280.60	298.22	1.503	4.17	-1186.492	-1178.50
20	2000	0.97426	32.108	264.798	135.669	123.229	253.29	278.86	1.572	4.25	-1309.749	-1302.55
125	298.15	0.76014	3.444	34.783	61.965	61.917	722.31	722.86	0.747	3.44	1138.336	1049.02
125	1000	0.76313	6.597	148.660	115.627	115.054	706.15	709.67	0.756	3.45	1069.736	980.01
125	2000	0.76853	7.394	232.046	123.593	122.198	678.72	686.46	0.772	3.47	875.045	781.81
125	3000	0.77444	7.932	282.651	125.923	123.600	649.77	661.98	0.790	3.48	616.069	516.79
125	4000	0.78082	8.491	319.099	127.506	124.095	619.57	636.60	0.809	3.50	314.359	207.91

давлений ниже 30 ГПа мы видим приемлемое согласие измерений [Funamori et al., 1996], где использовались шкалы давлений на основе уравнений состояния Au и MgO (см. табл. 2). Измерения на основе шкалы давлений NaCl [Wang et al., 1994; Utsumi et al., 1995; Funamori et al., 1996] имеют систематическое отклонение до 1.5 ГПа (рис. 5).

В табл. 6 приведены термодинамические функции Prv. Калибровка энергии Гиббса Prv проведена по измерениям из работы [Boehler, Chopelas, 1991; Chudinovskikh, Boehler, 2001; Katsura et al., 2003; Fei et al., 2004]. Давление рассчитано по шкалам Au и MgO (см. табл. 2). Для перовскита Δ<sub>J</sub>G<sub>298</sub> = U<sub>0</sub> = -1472.500 кДж/моль (см. табл. 1).



**Рис. 4. Разница между измеренным давлением и рассчитанным по уравнению состояния  $P_{rv}$  на изотермах от 300 до 2963 К.**

*а* — в измерениях [Komabayashi et al., 2008; Katsura et al., 2009c; Tange et al., 2012] давление рассчитано по уравнению состояния MgO (см. табл. 2) и [Соколова и др., 2013], в работах [Saxena et al., 1999; Fiquet et al., 2000] давление определено по уравнению состояния платины из [Jamieson et al., 1982]; *б* — в статье [Funamori et al., 1996] давление рассчитано по уравнениям состояния Au и MgO (см. табл. 2) и [Соколова и др., 2013], в измерениях [Wang et al., 1994; Utsumi et al., 1995; Funamori et al., 1996] давление определено по шкале NaCl [Decker, 1971], в [Angel et al., 1997; Vanpeteghem et al., 2006] использовалась кварцевая шкала давлений [Angel et al., 1997].

**MgSiO<sub>3</sub>-акимотоит.** Равновесие между фазой MgSiO<sub>3</sub> со структурой ильменита (MgSiO<sub>3</sub>-акимотоит) и магниевым перовскитом зафиксировано в области температур 1300—2100 К при давлениях от 21 до 23 ГПа [Hirose et al., 2001; Ono et al., 2001]. Уравнение состояния Акм построено с учетом измерений теплоемкости [Ashida et al., 1988; Akaogi et al., 2008], объема в зависимости от  $T$  и  $P$  [Ashida et al., 1988; Reynard et al., 1996; Wang et al., 2004], адиабатического модуля сжатия в зависимости от  $T$  и  $P$  [Zhou et al., 2014]. Параметры УС Акм приведены в табл. 1, термодинамические свойства табулированы в табл. 7. На рис. 6, 7 показано, что полученное УС Акм хорошо сглаживает измерения давления [Reynard et al., 1996; Wang et al., 2004] и адиабатического модуля сжатия [Zhou et al., 2013]. Калибровка энергии Гиббса Акм проведена по равновесию Акм =  $P_{rv}$  по данным [Hirose et al., 2001; Ono et al., 2001] и получено  $U_0 = -1524$  кДж/моль. Рассчитанная линия равновесия Акм =  $P_{rv}$  показана на рис. 5.

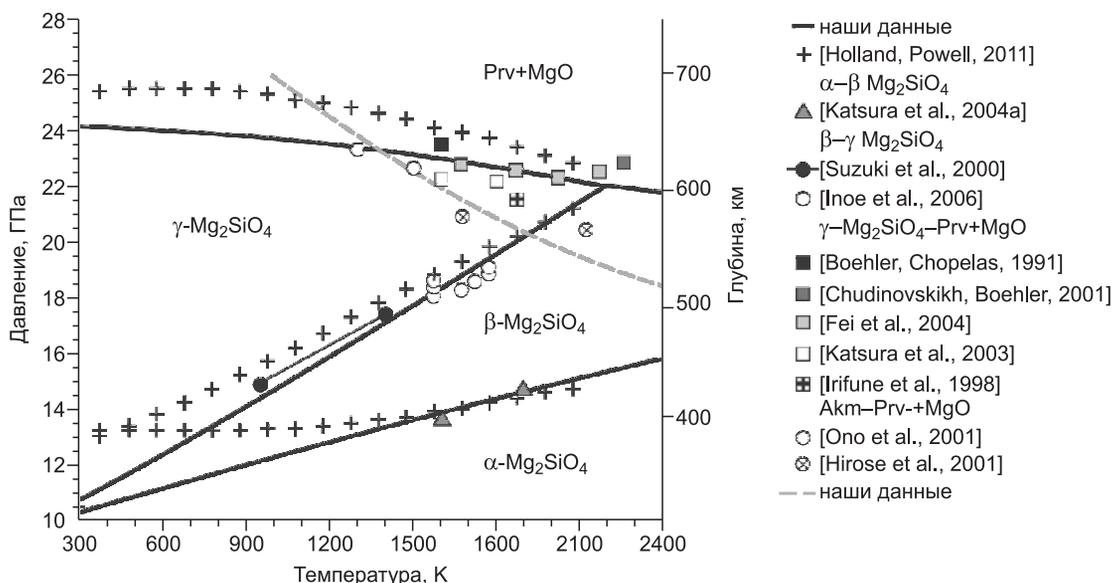


Рис. 5. Фазовая диаграмма в системе  $MgSiO_3$ — $MgO$ .

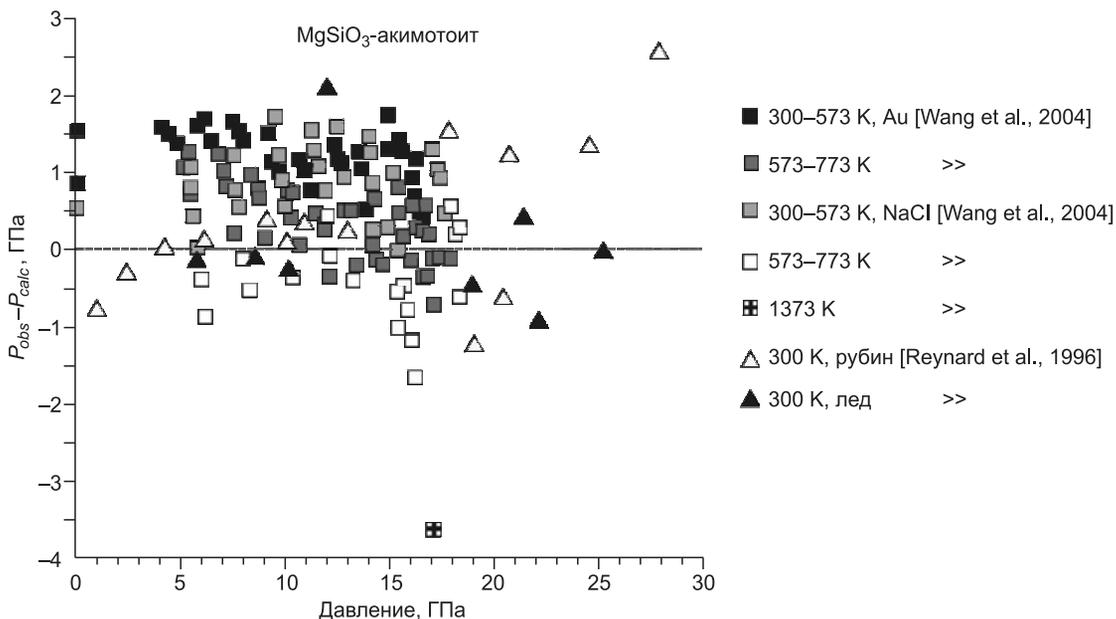


Рис. 6. Разница между измеренным давлением и рассчитанным по уравнению состояния  $A_{km}$  на изотермах от 300 до 1373 К.

В измерениях при 300—773 К [Wang et al., 2004] давление определено по нашему УС золота (см. табл. 2), в других работах [Reynard et al., 1996; Wang et al., 2004]] давление оригинальное.

Полученные нами энергии Гиббса фаз в системе  $MgSiO_3$ — $MgO$  дают возможность рассчитать фазовую диаграмму (см. рис. 5). Для сравнения также приводится расчет линий равновесия по известной термодинамической базе данных для минералов [Holland, Powell, 2011]. Рассчитанные из наших данных линии равновесия проходят выше реперных точек и имеют довольно значительные отклонения от расчета по [Holland, Powell, 2011]. Тройная точка  $Wds$ — $Rwd$ — $(Prv + Per)$  зафиксирована при давлении 22 ГПа и температуре 2200 К.

**$MgSiO_3$ -постперовскит.**  $P$ - $V$ - $T$  свойства магнезиального  $PPrv$  изучены до температуры 2500 К и давлений до 150 ГПа в работах [Ono et al., 2006; Guignot et al., 2007; Komabayashi et al., 2008],  $P$ - $T$  условия перехода  $Prv$  в  $PPrv$  определены в работах [Murakami et al., 2004, 2005, 2007; Oganov, Ono, 2004;

Таблица 7. Термодинамические функции акимотоита при разных давлениях

P, ГПа	T, К	$x = V/V_0$	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	S	$C_p$	$C_v$	$K_T$	$K_S$	$\gamma_{th}$	$K'$	$\Delta G^*$	$\Delta G^{**}$
				Дж·мол <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			ГПа				кДж·мол <sup>-1</sup>	
0.0001	298.15	1.00000	27.584	52.099	79.532	78.245	215.30	218.84	2.000	4.91	-1523.997	-1508.52
0.0001	500	1.00682	38.330	101.094	108.098	104.075	206.41	214.39	2.017	4.96	-1539.636	-1525.40
0.0001	1000	1.02966	50.232	184.812	131.850	119.414	181.65	200.57	2.073	5.13	-1612.845	-1600.00
0.0001	1500	1.05855	60.841	241.037	146.571	122.573	154.96	185.29	2.145	5.37	-1720.010	-1706.05
0.0001	2000	1.09509	76.087	285.635	165.782	123.670	126.05	168.97	2.238	5.73	-1851.984	-1833.94
14	298.15	0.94496	19.014	43.911	72.136	71.381	281.41	284.39	1.866	4.56	-1165.800	-1150.58
14	500	0.94950	27.360	89.463	102.291	99.730	273.52	280.54	1.877	4.59	-1179.394	-1165.93
14	1000	0.96480	35.336	169.422	125.895	117.919	251.28	268.27	1.914	4.68	-1245.744	-1235.99
14	1500	0.98326	40.456	222.545	136.313	121.830	227.71	254.78	1.959	4.80	-1344.457	-1336.98
14	2000	1.00472	46.107	263.069	146.068	123.212	203.05	240.71	2.012	4.94	-1466.230	-1459.34
20	298.15	0.92592	16.684	41.278	69.579	68.954	308.48	311.27	1.821	4.46	-1017.936	-1002.99
20	500	0.92986	24.356	85.630	100.288	98.101	300.90	307.61	1.830	4.48	-1030.862	-1017.80
20	1000	0.94321	31.468	164.396	124.220	117.343	279.41	295.79	1.862	4.55	-1094.953	-1086.58
20	1500	0.95918	35.608	216.723	133.885	121.546	256.70	282.76	1.901	4.65	-1190.953	-1185.58
20	2000	0.97743	39.861	256.360	142.118	123.041	233.09	269.23	1.945	4.76	-1309.600	-1306.10

Таблица 8. Термодинамические функции постперовскита при разных давлениях

P, ГПа	T, К	$x = V/V_0$	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	S	$C_p$	$C_v$	$K_T$	$K_S$	$\gamma_{th}$	$K'$	$\Delta G^*$
				Дж·мол <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			ГПа				кДж·мол <sup>-1</sup>
0.0001	298.15	1.00000	22.274	57.692	82.797	81.889	253.70	256.51	1.670	4.03	-1447.898
0.0001	500	1.00539	29.962	107.696	108.594	105.912	245.55	251.76	1.690	4.05	-1464.800
0.0001	1000	1.02289	38.200	190.267	127.817	119.782	222.45	237.37	1.756	4.14	-1541.119
0.0001	1500	1.04441	45.288	244.037	137.962	122.640	197.05	221.67	1.839	4.25	-1650.432
0.0001	2000	1.07072	54.840	285.274	150.004	123.646	169.12	205.17	1.944	4.39	-1783.111
125	298.15	0.75482	4.242	32.859	59.918	59.850	690.83	691.62	0.894	3.21	1128.920
125	1000	0.75855	8.361	145.205	115.363	114.498	674.57	679.67	0.904	3.22	1062.451
125	2000	0.76538	9.389	228.710	124.174	122.059	647.38	658.59	0.922	3.24	871.196
125	3000	0.77286	10.060	279.657	127.059	123.545	618.91	636.51	0.943	3.26	615.391
125	4000	0.78093	10.743	316.509	129.211	124.069	589.41	613.84	0.965	3.28	316.477

Tsuchiya et al., 2004; Hirose, 2006; Tateno et al., 2009]. Обзор влияния шкал давления на положение линии перехода Prv в PPrv приведен в работе [Shim, 2008]. Измерения теплоемкости PPrv при атмосферном давлении отсутствуют, поэтому параметры УС Prv были использованы как начальное приближение. Полученное УС PPrv (см. табл. 1) хорошо сглаживает  $P$ - $V$ - $T$  измерения из работ [Guignot et al., 2007; Komabayashi et al., 2008], в которых использовалась шкала давлений MgO (рис. 8). Часть определений по шкале давлений Au [Ono et al., 2006] имеет систематическое отклонение до 6 ГПа. Для PPrv получено значение  $U_0 = -1447.9$  кДж/моль (см. табл. 1). Табуляция термодинамических функций PPrv проведена при атмосферном давлении и давлении 125 ГПа (табл. 8).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, были построены уравнения состояния Fo, Wds, Rwd, Akm, Prv и PPrv, которые оптимизируют многочисленные  $P$ - $V$ - $T$  измерения (см. рис. 1—8), измерения адиабатического модуля сжатия в зависимости от температуры и давления (см. рис. 7, табл. 3—8). Термодинамические измерения теплоемкости [Robie et al., 1982; Akaogi et al., 2007, 2008; Kojitani et al., 2012] вполне удовлетворительно аппроксимируются нашими УС. Это подтверждает рассчитанная энтропия фаз (см. табл. 3—8), которая согласуется со справочными данными [Holland, Powell, 2011].

Энергия Гиббса была откалибрована следующим образом. Энтальпия образования Per и Fo была принята по данным [Holland, Powell, 2011]. Калибровка проведена по равновесиям  $Fo = Wds$ ,  $Wds = Rwd$ ,  $Rwd = Prv + Per$ ,  $Akm = Prv$ ,  $Prv = PPrv$ . Реперные точки показаны на рис. 5. Откалиброванная энергия Гиббса фаз позволяет рассчитать рассматриваемые линии равновесия в системе  $MgSiO_3$ — $MgO$ . Одно-

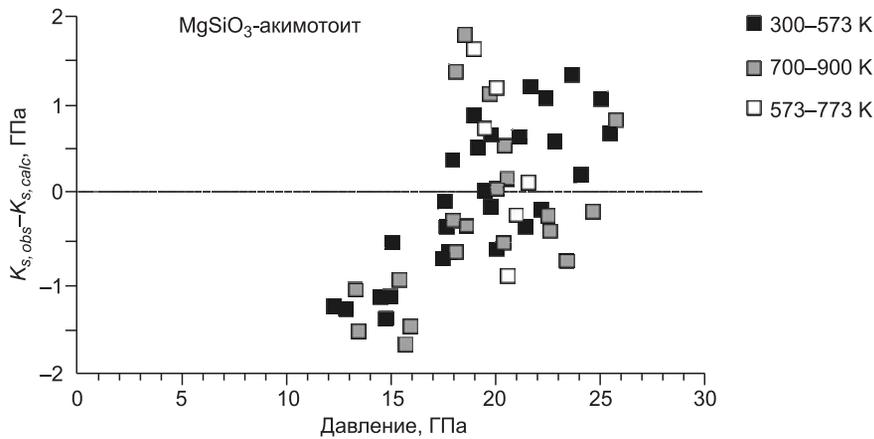


Рис. 7. Разница между измеренным адиабатическим модулем сжатия ( $K_{S,obs}$ ) [Zhou et al., 2014] и рассчитанным ( $K_{S,calc}$ ) по уравнению состояния Акт на изотермах от 300 до 1500 К.

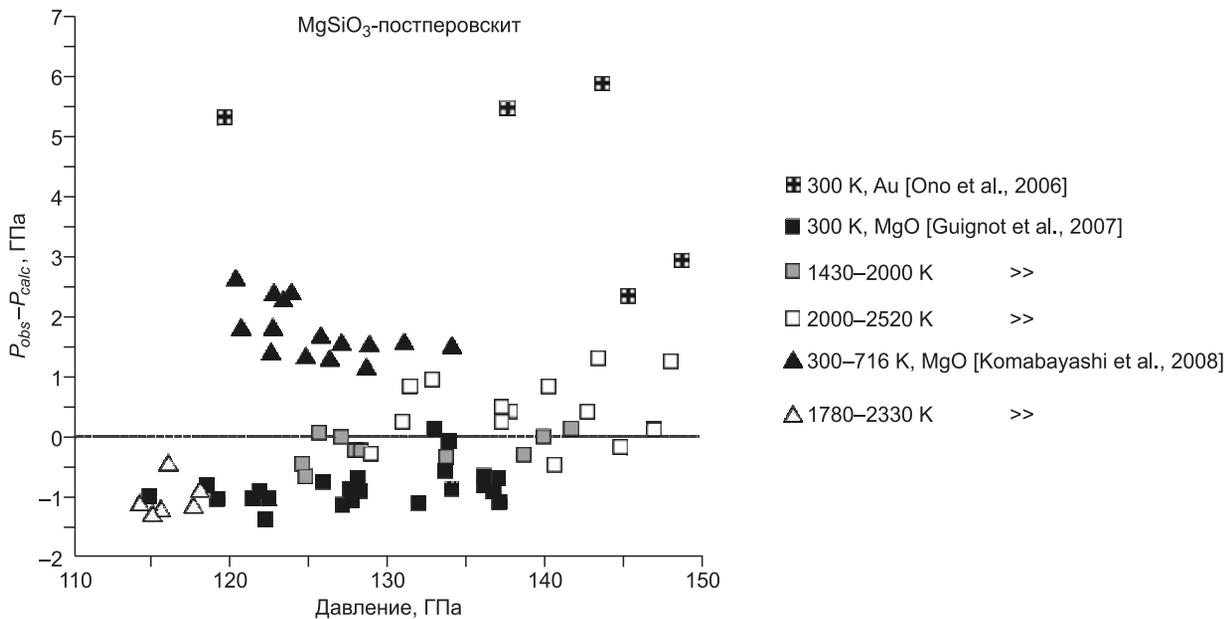


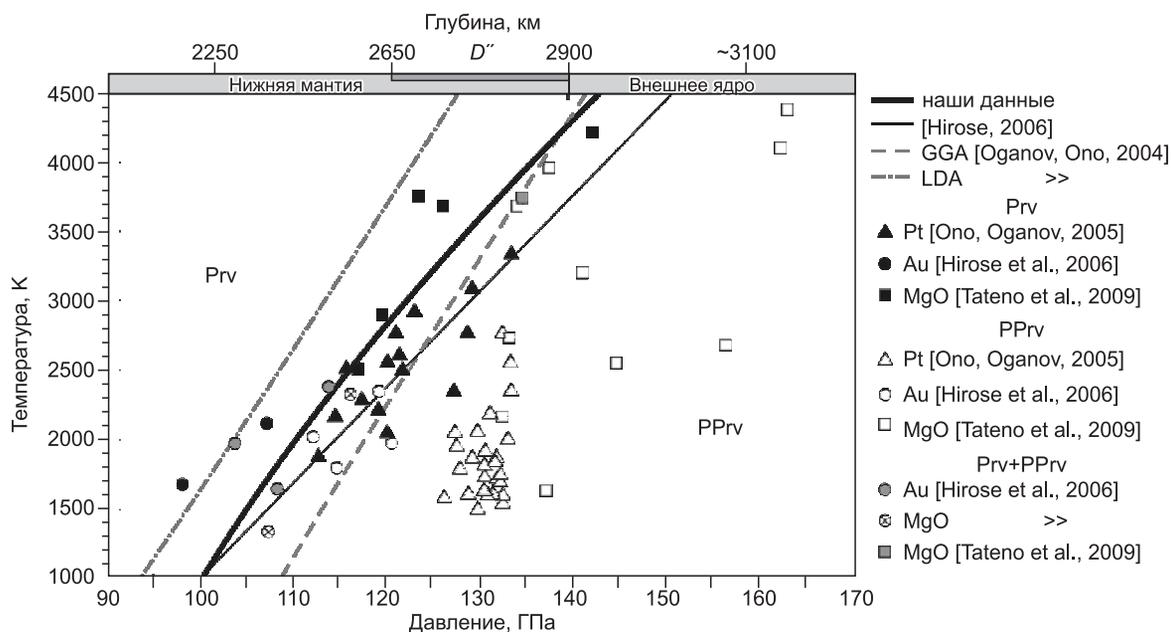
Рис. 8. Разница между измеренным давлением и рассчитанным по уравнению состояния PPrv на изотермах от 300 до 2520 К.

В работах [Guignot et al., 2007; Komabayashi et al., 2008] давление рассчитано по уравнению состояния MgO (см. табл. 1) и по УС Au в работе [Ono et al., 2006].

временно мы рассчитали те же равновесия, используя базу данных [Holland, Powell, 2011]. Оказалось, что линии равновесия Fo = Wds и Wds = Rwd в области температур 1500—2100 К очень близки к нашим оценкам, однако при низких температурах отклонения достигают 2 ГПа. Линия равновесия Rwd = Prv + Per, по данным [Holland, Powell, 2011], расположена на 1.0—1.5 ГПа выше по давлению, чем наша. Линия равновесия Prv = PPrv представлена на рис. 9.

Рассчитанный по нашим данным (в скобках по литературным данным [Akaogi et al., 2007, 2008]) наклон линий равновесия в области температур 1500—2400 К следующий: Fo = Wds,  $dP/dT = 2.5$  МПа/К ( $3.1 \pm 1.4$  МПа/К); Wds = Rwd,  $dP/dT = 6.5$  МПа/К ( $5.2 \pm 4.7$  МПа/К); Rwd = Prv + Per,  $dP/dT = -1.5$  МПа/К ( $-2.6 \pm 0.2$  МПа/К); Wds = Prv + Per,  $dP/dT = -0.9$  МПа/К.

Мы рассчитали плотность и адиабатический модуль сжатия Fo, Wds и Rwd на изотермах 1500 и 2000 К и сравнили с плотностью и модулем сжатия по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] (рис. 10). Плотность смеси Prv с Per рассчитана в соответствии с молекулярными массами в пропорции 0.7134:0.2865. Значение плотности для всех фаз оказалось ниже, чем рассчитано по PREM, что связано



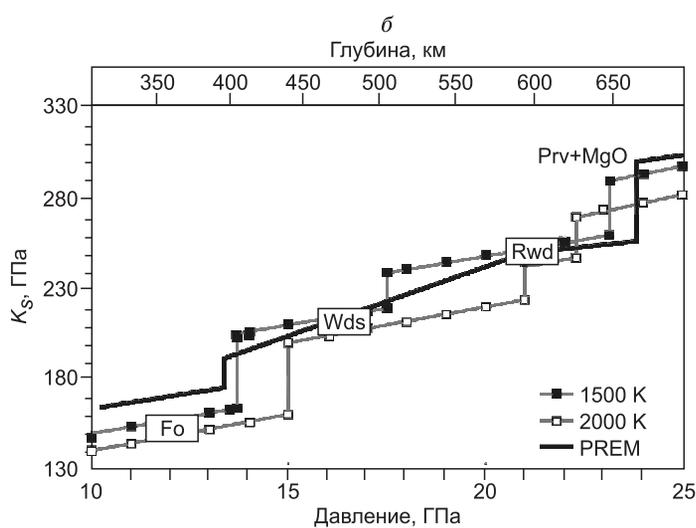
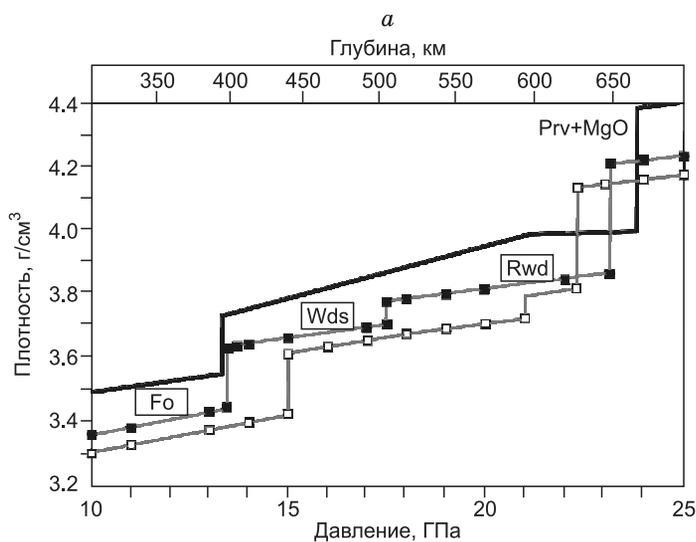
**Рис. 9. Переход Prv = PPrv по экспериментальным [Ono, Oganov, 2005; Hirose et al., 2006; Tateno et al., 2009] и расчетным данным.**

LOA — метод приближения локальной плотности, GGA — метод обобщенного градиентного приближения.

с отсутствием в системе железа. Плотность  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  значительно выше и в смеси с Mg-минералом может дать близкое к PREM значение. Величина  $K_S$  для Fo, а также амплитуда скачка на границе 410 км значительно отличаются от рассчитанных по PREM. Как было показано в работе [Abramson et al., 1997], влияние железа на модуль сжатия трех полиморфов оливина незначительно и может не учитываться в твердом растворе фаялит-форстерит. При этом более высокие значения адиабатического модуля сжатия до глубин 410 км, скорее всего, связаны с присутствием в верхней мантии граната, имеющего более высокие значения  $K_S$ , чем Ol. Для компенсации данного значения необходимо более 20 % граната, что немного превышает оценки для пиrolитовой мантии.

Принимая для описания пиrolитовую модель, по которой мантия на 60 % состоит из оливина [Ringwood, 1975], именно фазовые переходы в системе  $\text{MgSiO}_3\text{—MgO}$  будут отвечать сейсмическим скачкам, регистрируемым в Земле. Трансформация Fo в Wds хорошо коррелируется со скачком плотности при давлении 14 ГПа по модели PREM — это глубина 410 км. При этом переходе Ol—Wds на глубине 410 км должна отвечать более холодная изотерма, в то время как разложению Rwd на Prv + Per на 660 км более высокотемпературная. По нашим данным, скачку на 410 км соответствует изотерма 1500 К. С учетом термического расширения Ol и Wds такая температура трансформации соответствовала бы мантийной адиабате порядка 1300 К, что является неоправданно низким значением. Скорее всего, причиной является отсутствие в системе железа. Присутствие  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  в твердом растворе оливина приводит к значительному понижению давления перехода Ol—Wds [Katsura et al., 2004a] и, как следствие, указывает на более высокую температуру в области 410 км, чем было получено в системе без железа. Последние оценки температуры в работе [Katsura et al., 2010] обозначили температуру на данном участке глубин от 1790 до 1830 К. Эти температуры также соответствуют наиболее доказанной адиабате в 1500 К, которая подтверждается петрологическими оценками температур ксенолитов для глубин порядка 200 км [Jeanloz, Morris, 1986] и термодинамическими оценками в приложении к сейсмическим данным [Vacher et al., 1998]. Влияние температуры может оказаться ключевым фактором, значительно отклоняющим вверх границу 410 км в холодной области субдущирующей океанической коры и, наоборот, углубляющим ее в более горячих зонах около мантийных плюмов. Для подтверждения этих данных необходимо изучить фазовые переходы в твердых растворах оливина с переменным содержанием железа для различных температурных профилей.

Предполагается, что на смещение границы перехода Fo—Wds может влиять количество воды, входящей в структуру минерала [Litasov, Ohtani, 2007]. Однако, как было показано в работе [Frost, Dolejš, 2007], эффект воды оказывается незначительным, в связи с тем, что 0.1 %  $\text{H}_2\text{O}$  в Ol понижает глубину перехода всего на 4 км при 1673 К. Таким образом, для существенных изменений в характерис-



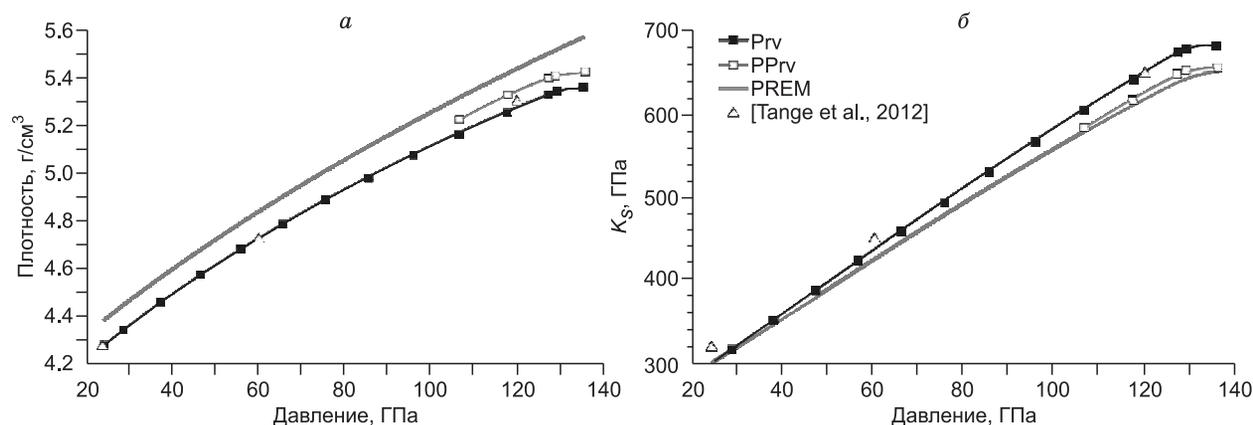
**Рис. 10.** Рассчитанная плотность Fo, Wds, Rwd и смеси Prv с MgO в соответствии с молекулярными массами в пропорции 0.7134:0.2865 на изотермах 1500 и 2000 К в сравнении с плотностью по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] (а); рассчитанный адиабатический модуль сжатия Fo, Wds, Rwd и смеси перовскита Prv с MgO (молекулярное соотношение 0.7134:0.2865) на изотермах 1500 и 2000 К в сравнении с модулем сжатия по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] (б).

а — вертикальные скачки плотности соответствуют линиям фазового перехода на рис. 7.

тике фазового перехода необходимы содержания воды до 1.5 %, что противоречит электромагнитным исследованиям мантии [Yoshino et al., 2008].

Еще одним важным скачком сейсмических скоростей в мантии является граница 520 км. По нашим данным, она хорошо совпадает с переходом Wds—Rwd для изотермы 1700 К (см. рис. 5), который характеризуется незначительным увеличением плотности и адиабатического модуля сжатия. Однако в мантии эффект этого перехода может нивелироваться разложением майджорита в Ca-Prv либо в более холодных участках мантии в Акм. К тому же разница в значении плотности Wds и Rwd оказывается недостаточной, чтобы самостоятельно компенсировать 1.3—2.9 %, наблюдаемые в мантии, как было показано, например, в работе [Lawrence, Shearer, 2006]. Разница в плотности граната и Акм оказывается около 5.6 %, а модуля сжатия целых 30 % (см. табл. 1), что может существенно влиять на сейсмическую границу 520 км в случае модели холодной пиrolитовой мантии, для которой содержания Акм оцениваются в 10 % [Wang

боте [Lawrence, Shearer, 2006]. Разница в плотности граната и Акм оказывается около 5.6 %, а модуля сжатия целых 30 % (см. табл. 1), что может существенно влиять на сейсмическую границу 520 км в случае модели холодной пиrolитовой мантии, для которой содержания Акм оцениваются в 10 % [Wang



**Рис. 11.** Рассчитанная плотность Prv и PPrv по геотерме мантии [Stacey, Davis, 2004] в сравнении с плотностью по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] (а); рассчитанный адиабатический модуль сжатия перовскита Prv и PPrv по геотерме мантии [Stacey, Davis, 2004] в сравнении с плотностью по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] (б).

et al., 2004]. Однако для более горячих участков мантии Akm оказывается нестабильной фазой [Vacher et al., 1998; Wang et al., 2004].

Фазовая граница  $Rwd = Prv + Per$ , представленная на рис. 5 практически изобарной линией, хорошо согласуется с экспериментальными и расчетными данными [Irfune et al., 1998; Chudinovskikh, Boehler, 2001; Katsura et al., 2003; Fei et al., 2004]. При этом линия равновесия, рассчитанная по данным [Holland, Powell, 2011], дает явно завышенные значения, которые также не соответствуют экспериментальным данным. По нашим данным, переход Rwd в Prv и Per, который часто связывают с глубиной 660 (670) км, происходит при давлении примерно на 1.5 (2.0) ГПа ниже, чем по модели PREM. Такие же соотношения отмечаются при сравнении модулей сжатия (см. рис. 10). Т. Кацура с соавторами [Katsura et al., 2010] связывали подобное отклонение от границы 660 км с неточностью шкалы давления, однако в нашем случае, когда точность определения фазовой границы оценивается в 0.1—0.5 ГПа, следует искать другие объяснения скачка плотности и модуля сжатия. При этом для системы с Fe переход  $Rwd = Prv + Per$  сдвинется в еще более низкую область по давлению. Однозначного решения проблемы границы верхней и нижней мантии пока не существует, но высказываются различные теории. В частности, стоит уделить внимание неоливиновой части мантийной минералогии, гранату и  $MgSiO_3$  со структурой ильменита (Akm) [Wang et al., 2004]. Переход Akm—Prv (709—733 км), находящийся в непосредственной близости к границе 660 км, может накладываться на наблюдаемый в оливиновой системе скачок плотности [Vacher et al., 1998]. Сомнителен тот факт, что наложение нескольких фазовых переходов, захватывающих интервал глубин почти в 100 км, может привести к резкому скачку плотности на столь узком интервале около 660 км, который наблюдается в мантии.

Относительно химического состава нижней мантии по-прежнему ведется много дискуссий [Geophysical..., 2014]. Стандартный пиrolитовый состав соответствует 77 % Mg-перовскита, 17 % ферропериклаза и 6 % Ca-перовскита. По данным [Dziewonski, Anderson, 1981], Prv составляет более 93 % в нижней мантии. На этом основании была построена модель, по которой нижняя мантия обогащена Si относительно верхней мантии [Murakami et al., 2012]. При этом минералогический состав верхней и нижней мантии будет различный, что должно вызвать резкий скачок сейсмических скоростей на их границе, согласуясь с данными PREM. Тем не менее крупномасштабное вертикальное различие в верхней и нижней мантии, по-видимому, не согласуется с сейсмологическими доказательствами погружающейся в глубину океанической коры, перемешивающей всю конвертирующую мантию. Таким образом, на сегодняшний день вопрос сейсмической границы 660 км остается открытым. Однако пока доминирует мнение, что лучше всего границу 660 км описывает изохимический переход в системе  $(Mg,Fe)SiO_3 + (Mg,Fe)O$  [Geophysical..., 2014], поэтому считается, что нижняя мантия представлена преимущественно Prv и Per.

Хотя минералогия нижней мантии, возможно, отвечает Prv, под вопросом остаются пропорции Fe, Ca, Al и Mg в его составе. Из рис. 10 и 11 видно, что рассчитанные плотности Mg-Prv и PPrv по геотерме мантии [Stacey, Davis, 2004] дают слишком низкие значения относительно модели PREM. Фазовая граница Prv—PPrv остается предметом для обсуждения ввиду трудоемкости проведения экспериментов при столь высоких давлениях и температурах. Ряд исследователей считают, что этот переход является причиной сейсмической границы  $D''$ , наблюдаемой во многих регионах мира на расстоянии 200—300 км выше границы ядро—мантия (119—125 ГПа), описываемой скачком сейсмической скорости на ~3 % [Murakami et al., 2004; Oganov, Ono, 2004; Tsuchiya et al., 2004]. Хорошо известно [Oganov, Brodholt, 2000], что LDA метод показывает заниженные значения фазовых переходов, в то время как GGA, наоборот, их завышает на несколько ГПа. То, что наша линия перехода Prv—PPrv лежит между двумя расчетными в очередной раз подтверждает данное предположение. Экспериментальные точки фазового равновесия Prv—PPrv находятся в хорошем соответствии с нашими данными [Hirose et al., 2006; Tateno et al., 2009], хотя линия перехода, полученная в публикации [Hirose et al., 2006], дает более пологий наклон. Под вопросом остается влияние железа на фазовую границу. В работе [Oganov, Ono, 2004] предположено, что PPrv может содержать больше железа, чем Prv, образуя изоморфный ряд с  $Fe_2O_3$ . Однако экспериментальные исследования указывают на наличие реакции, по которой в условиях нижней мантии будет наблюдаться выделение свободного металлического железа, а PPrv окажется более обедненным Fe по отношению к Prv [Frost et al., 2004; Sinmyo et al., 2011].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны уравнения состояния Fo, Wds, Rwd, Akm, Prv и PPrv, на основе которых были рассчитаны все термодинамические функции, необходимые для полного описания фаз при любых значениях давления и температуры. Полученные УС находятся в хорошем соответствии с экспериментальными определениями и являются внутренне согласованными за счет одновременной оптимизации изменений теплоемкости, теплового расширения, адиабатического модуля сжатия и  $P$ - $V$ - $T$  данных.

2. По реперным экспериментальным точкам были откалиброваны энергии Гиббса фаз и построена фазовая диаграмма в системе  $\text{MgSiO}_3\text{—MgO}$ . При этом было показано, что фазовые границы, построенные на основе базы данных [Holland, Powell, 2011], дают завышенные значения давлений, в то время как полученные нами термодинамические характеристики лучше описывают экспериментальные и расчетные результаты.

3. Трансформация Fo в Wds хорошо коррелируется со скачком плотности при давлении 14 ГПа, что по модели PREM соответствует глубине 410 км. При этом переходе Ol—Wds будет соответствовать более холодная изотерма, в то время как разложению Rwd на Prv + Per — более высокотемпературная изотерма.

4. Фазовый переход  $\text{Rwd} = \text{Prv} + \text{Per}$ , который часто связывают с сейсмической границей на глубине 670 км, происходит при давлении примерно на 2 ГПа ниже, чем по модели PREM. Таким образом, следует искать другие объяснения скачка плотности и модуля сжатия на данном интервале глубин.

5. Фазовая граница равновесия Prv—PPrv находится в хорошем соответствии с экспериментальными определениями (см. рис. 9) и может являться причиной сейсмической границы  $D''$ , наблюдаемой во многих регионах мира на расстоянии 200—300 км выше границы ядро—мантия.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные советы и замечания.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 14.В25.31.0032) и МК-265.2014.5, РФФИ (гранты 12-05-00758, 14-05-00957), интеграционного проекта СО РАН № 97 (2012-2014).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А.** Изотермы и функции Грюнейзена 25 металлов // Прикладная механика и теоретическая физика, 1987, т. 161, с. 134—146.

**Дорогокупец П.И., Пономарев Е.М., Мелехова Е.А.** Оптимизация экспериментальных данных по теплоемкости, объему и модулям сжатия минералов // Петрология, 1999, т. 7, с. 611—630.

**Жарков В.Н.** Физика земных недр. М., Наука и образование, 2012, 384 с.

**Жарков В.Н., Калинин В.А.** Уравнения состояния твердых веществ при высоких давлениях и температурах. М., Наука, 1968, 311 с.

**Калачников А.А., Калинин В.А., Паньков В.Л.** Термодинамические расчеты фазовой диаграммы системы  $\text{Mg—SiO}_2$  // Изв. АН СССР, Сер. Физика Земли, 1991, № 7, с. 3—11.

**Кусков О.Л., Панферов А.Б.** Профили упругих параметров и плотности для оливиновой модели мантии на глубинах 350—550 км // Изв. АН СССР, Сер. Физика Земли, 1989, № 1, с. 13—19.

**Паньков В.Л., Калинин В.А., Калачников А.А.** Фазовые соотношения краевых мантийных систем и особенности состава мантии // Изв. АН СССР, Сер. Физика Земли, 1996, № 6, с. 17—29.

**Поляков В.Б., Кусков О.Л.** Самосогласованная модель для расчета термоупругих и калорических свойств минералов // Геохимия, 1994, № 7, с. 1096—1121.

**Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д.** Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{-NaCl}$ , а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (2), с. 237—261.

**Abramson E.H., Brown J.M., Slutsky L.J., Zaug J.** The elastic constants of San Carlos olivine to 17 GPa // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1997, v. 102, p. 12253—12263.

**Agee C.B.** Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone // Rev. Miner. Geochem., 1998, v. 37, p. 165—203.

**Akaogi M., Ito E.** Refinement of enthalpy measurement of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and negative pressure-temperature slopes for perovskite-forming reactions // Geophys. Res. Lett., 1993, v. 20, p. 1839—1842.

**Akaogi M., Ito E., Navrotsky A.** Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ : Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1989, v. 94, p. 15671—15685.

**Akaogi M., Takayama H., Kojitani H., Kawaji H., Atake T.** Low-temperature heat capacities, entropies and enthalpies of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  polymorphs, and  $\alpha\text{—}\beta\text{—}\gamma$  and post-spinel phase relations at high pressure // Phys. Chem. Miner., 2007, v. 34, p. 169—183.

**Akaogi M., Kojitani H., Morita T., Kawaji H., Atake T.** Low-temperature heat capacities, entropies and high-pressure phase relations of  $\text{MgSiO}_3$  ilmenite and perovskite // Phys. Chem. Miner., 2008, v. 35, p. 287—297.

**Akimoto S.** High-pressure research in geophysics: past, present and future // High-pressure research in mineral physics: A volume in honor of Syun-iti Akimoto, 1987, p. 1—13.

**Anderson D.L.** Chemical stratification of the mantle // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1979, v. 84, p. 6297—6298.

- Anderson D.L., Bass J.D.** Mineralogy and composition of the upper mantle // *Geophys. Res. Lett.*, 1984, v. 11, p. 637—640.
- Angel R., Allan D., Miletich R., Finger L.** The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography // *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, v. 30, p. 461—466.
- Ashida T., Kume S., Ito E., Navrotsky A.** MgSiO<sub>3</sub> ilmenite: heat capacity, thermal expansivity, and enthalpy of transformation // *Phys. Chem. Miner.*, 1988, v. 16, p. 239—245.
- Birch F.** Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1978, v. 83, p. 1257—1268.
- Boehler R., Chopelas A.** A new approach to laser heating in high pressure mineral physics // *Geophys. Res. Lett.*, 1991, v. 18, p. 1147—1150.
- Chase M.W.** NIST-JANAF thermochemical tables // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, v. 9, 1951.
- Chopelas A.** Thermal properties of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy: Implications for the mantle at 400 km depth // *J. Geophys. Res.: Solid Earth (1978—2012)*, 1991, v. 96, p. 11817—11829.
- Chudinovskikh L., Boehler R.** High-pressure polymorphs of olivine and the 660-km seismic discontinuity // *Nature*, 2001, v. 411, p. 574—577.
- Covy H., Chen J., Drozd V.** Compressibility of nanocrystalline forsterite // *Phys. Chem. Miner.*, 2010, v. 37, p. 343—351.
- Dachs E., Geiger C.A., Seckendorff V., Grodzicki M.** A low-temperature calorimetric study of synthetic (forsterite + fayalite){(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)} solid solutions: An analysis of vibrational, magnetic, and electronic contributions to the molar heat capacity and entropy of mixing // *J. Chem. Thermodyn.*, 2007, v. 39, p.906—933.
- Decker D.** High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl // *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, p. 3239—3244.
- Dorogokupets P.I.** Critical analysis of equations of state for NaCl // *Geochem. Int.*, 2002, v. 40, p. S132—S144.
- Dorogokupets P.I., Oganov A.R.** Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock-wave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // *Phys. Rev. B*, 2007, v. 75, p. 024115.
- Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D.** Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // *Geodyn. Tectonophys.*, 2012, v. 3, p. 129—166.
- Downs R.T., Zha C.-S., Duffy T.S., Finger L.W.** The equation of state of forsterite to 17.2 GPa and effects of pressure media // *Amer. Mineral.*, 1996, v. 81, p. 51—55.
- Duffy T.S., Hemley R.J., Mao H.-K.** Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: magnesium oxide to 227 GPa // *Phys. Rev. Lett.*, 1995, v. 74, p. 1371—1374.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1981, v. 25, p. 297—356.
- Fabrichnaya O.B.** Thermodynamic data for phases in the FeO—MgO—SiO<sub>2</sub> system and phase relations in the mantle transition zone // *Phys. Chem. Miner.*, 1995, v. 22, p. 323—332.
- Fabrichnaya O.** Thermodynamic data, models, and phase diagrams in multicomponent oxide systems: an assessment for materials and planetary scientists based on calorimetric, volumetric and phase equilibrium data. Berlin, Springer Verlag, 2004, 198 p.
- Fei Y., Saxena S.K.** A thermochemical data base for phase equilibria in the system Fe—Mg—Si—O at high pressure and temperature // *Phys. Chem. Miner.*, 1986, v. 13, p. 311—324.
- Fei Y., Mao H.-K., Shu J., Parthasarathy G., Bassett W., Ko J.** Simultaneous high-P, high-T X-ray diffraction study of  $\beta$ -(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> to 26 GPa and 900 K // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1992, v. 97, p. 4489—4495.
- Fei Y., van Orman J., Li J., van Westrenen W., Sanloup C., Minarik W., Hirose K., Komabayashi T., Walter M., Funakoshi K.-I.** Experimentally determined postspinel transformation boundary in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2004, v. 109, B02305, doi:10.1029/2003JB002562.
- Finkelstein G.J., Dera P.K., Jahn S., Oganov A.R., Holl C.M., Meng Y., Duffy T.S.** Phase transitions and equation of state of forsterite to 90 GPa from single-crystal X-ray diffraction and molecular modeling // *Amer. Mineral.*, 2014, v. 99, p. 35—43.
- Fiquet G., Dewaele A., Andrault D., Kunz M., Le Bihan T.** Thermoelastic properties and crystal structure of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions // *Geophys. Res. Lett.*, 2000, v. 27, p. 21—24.

- Frost D.J., Dolejš D.** Experimental determination of the effect of H<sub>2</sub>O on the 410-km seismic discontinuity // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 256, p. 182—195.
- 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.
- Funamori N., Yagi T., Utsumi W., Kondo T., Uchida T., Funamori M.** Thermoelastic properties of MgSiO<sub>3</sub> perovskite determined by in situ X-ray observations up to 30 GPa and 2000 K // *J. Geophys. Res.*, 1996, v. 101, p. 8257—8269.
- Geophysical constraints on mantle composition** // *Treatise on geochemistry* / Eds. C. Bina, G. Helffrich. Second Ed. Elsevier, Oxford, 2014, p. 41—65.
- Gillet P., Richet P., Guyot F., Fiquet G.** High-temperature thermodynamic properties of forsterite // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1991, v. 96, p. 11805—11816.
- Guignot N., Andrault D., Morard G., Bolfan-Casanova N., Mezouar M.** Thermoelastic properties of post-perovskite phase MgSiO<sub>3</sub> determined experimentally at core—mantle boundary *P-T* conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 256, p. 162—168.
- Guyot F., Wang Y., Gillet P., Ricard Y.** Quasi-harmonic computations of thermodynamic parameters of olivines at high pressure and high temperature. A comparison with experiment data // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1996, v. 98, p. 17—29.
- Hirose K.** Postperovskite phase transition and its geophysical implications // *Rev. Geophys.*, 2006, v. 44, RG3001, doi:10.1029/2005RG000186.
- Hirose K., Komabayashi T., Murakami M., Funakoshi K.-I.** In situ measurements of the majorite-akimotoite-perovskite phase transition boundaries in MgSiO<sub>3</sub> // *Geophys. Res. Lett.*, 2001, v. 28, p. 4351—4354.
- Hirose K., Sinmyo R., Sata N., Ohishi Y.** Determination of post-perovskite phase transition boundary in MgSiO<sub>3</sub> using Au and MgO pressure standards // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, L01310, doi:10.1029/2005GL024468.
- Holl C.M., Smyth J.R., Jacobsen S.D., Frost D.J.** Effects of hydration on the structure and compressibility of wadsleyite, β-(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) // *Amer. Miner.*, 2008, v. 93, p. 598—607.
- Holland T., 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.
- Inoue T., Tanimoto Y., Irifune T., Suzuki T., Fukui H., Ohtaka O.** Thermal expansion of wadsleyite, ringwoodite, hydrous wadsleyite and hydrous ringwoodite // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2004, v. 143, p. 279—290.
- Inoue T., Irifune T., Higo Y., Sanehira T., Sueda Y., Yamada A., Shinmei T., Yamazaki D., Ando J., Funakoshi K.** The phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by in situ X-ray diffraction // *Phys. Chem. Miner.*, 2006, v. 33, p. 106—114.
- Irifune T., Sekine T., Ringwood A.E., Hibberson W.O.** The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1986, v. 77, p. 245—256.
- Irifune T., Nishiyama N., Kuroda K., Inoue T., Isshiki M., Utsumi W., Funakoshi K.-I., Urakawa S., Uchida T., Katsura T.** The postspinel phase boundary in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by in situ X-ray diffraction // *Science*, 1998, v. 279, p. 1698—1700.
- Isaak D.G., Anderson O.L., Goto T.** Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700 K // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1989, v. 94, p. 5895—5906.
- Isaak D.G., Gwanmesia G.D., Falde D., Davis M.G., Triplett R.S., Wang L.** The elastic properties of β-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> from 295 to 660 K and implications on the composition of Earth's upper mantle // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2007, v. 162, p. 22—31.
- Ita J., Stixrude L.** Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1992, v. 97, p. 6849—6866.
- Jackson J.M., Sinogeikin S.V., Bass J.D.** Sound velocities and elastic properties of γ-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> to 873 K by Brillouin spectroscopy // *Amer. Miner.*, 2000, v. 85, p. 296—303.
- Jacobs M., Oonk H.** The Gibbs energy formulation of the α, β, and γ forms of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> using Grover, Getting and Kennedy's empirical relation between volume and bulk modulus // *Phys. Chem. Miner.*, 2001, v. 28, p. 572—585.
- Jacobs M.H., De Jong B.H.** An investigation into thermodynamic consistency of data for the olivine, wadsleyite and ringwoodite form of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, p. 4361—4375.
- Jacobs M.H., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P.** An alternative use of Kieffer's lattice dynamics model using vibrational density of states for constructing thermodynamic databases // *Phys. Chem. Miner.*, 2013, v. 40, p. 1—21.

- Jahn S., Rahner R., Dachs E., Mrosko M., Koch-Müller M.** Thermodynamic properties of anhydrous and hydrous wadsleyite,  $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // *High Press. Res.*, 2013, v. 33, p. 584—594.
- Jamieson J., Fritz J., Manghnani M.** Pressure measurement at high temperature in X-ray diffraction studies: gold as a primary standard // *High Press. Res. Geophys.*, 1982, v. 12, p. 27—48.
- Jeanloz R., Thompson A.B.** Phase transitions and mantle discontinuities // *Rev. Geophys.*, 1983, v. 21, p. 51—74.
- Jeanloz R., Morris S.** Temperature distribution in the crust and mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1986, v. 14, p. 377—415.
- Katsura T.** Phase-relation studies of mantle minerals by in situ X-ray diffraction using multianvil apparatus // *Advances in high-pressure mineralogy* / Ed. E. Ohtani. Special Papers, Geol. Soc. Amer., 2007, v. 421, p. 189—205.
- Katsura T., Ito E.** The system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  at high pressures and temperatures: Precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1989, v. 94, p. 15663—15670.
- Katsura T., Yamada H., Shinmei T., Kubo A., Ono S., Kanzaki M., Yoneda A., Walter M.J., Ito E., Urakawa S.** Post-spinel transition in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  determined by high  $P$ - $T$  in situ X-ray diffractometry // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2003, v. 136, p. 11—24.
- Katsura T., Yamada H., Nishikawa O., Song M., Kubo A., Shinmei T., Yokoshi S., Aizawa Y., Yoshino T., Walter M.J.** Olivine-wadsleyite transition in the system  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2004a, v. 109, B02209, doi:10.1029/2003JB002438.
- Katsura T., Yokoshi S., Song M., Kawabe K., Tsujimura T., Kubo A., Ito E., Tange Y., Tomioka N., Saito K.** Thermal expansion of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ringwoodite at high pressures // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2004b, v. 109, B12209, doi:10.1029/2004JB003094.
- Katsura T., Shatskiy A., Manthilake M., Zhai S., Fukui H., Yamazaki D., Matsuzaki T., Yoneda A., Ito E., Kuwata A.** Thermal expansion of forsterite at high pressures determined by in situ X-ray diffraction: The adiabatic geotherm in the upper mantle // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2009a, v. 174, p. 86—92.
- Katsura T., Yokoshi S., Kawabe K., Shatskiy A., Manthilake M., Zhai S., Fukui H., Hegoda H., Yoshino T., Yamazaki D.** Correction to « $P$ - $V$ - $T$  relations of the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite determined by in situ X-ray diffraction using a large-volume high-pressure apparatus» // *Geophys. Res. Lett.*, 2009b, v. 36, L01305, doi:10.1029/2009GL039318.
- Katsura T., Yokoshi S., Kawabe K., Shatskiy A., Manthilake M., Zhai S., Fukui H., Hegoda H., Yoshino T., Yamazaki D.**  $P$ - $V$ - $T$  relations of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite determined by in situ X-ray diffraction using a large-volume high-pressure apparatus // *Geophys. Res. Lett.*, 2009c, v. 36, L01305, doi:10.1029/2008GL035658.
- Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E.** Adiabatic temperature profile in the mantle // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2010, v. 183, p. 212—218.
- Kawada K.** The system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  at high pressures and temperatures and the Earth's interior. Tokyo, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Ph. D thesis, 1977, p. 1—187.
- Kawai K., Yamamoto S., Tsuchiya T., Maruyama S.** The second continent: existence of granitic continental materials around the bottom of the mantle transition zone // *Geosci. Front.*, 2013, v. 4, p. 1—6.
- Knittle E., Jeanloz R., Smith G.L.** Thermal expansion of silicate perovskite and stratification of the Earth's mantle // *Nature*, 1986, v. 319, p. 214—216.
- Kojitani H., Oohata M., Inoue T., Akaogi M.** Redetermination of high-temperature heat capacity of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ringwoodite: Measurement and lattice vibrational model calculation // *Amer. Miner.*, 2012, v. 97, p. 1314—1319.
- Komabayashi T., Hirose K., Sugimura E., Sata N., Ohishi Y., Dubrovinsky L.S.** Simultaneous volume measurements of post-perovskite and perovskite in  $\text{MgSiO}_3$  and their thermal equations of state // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 265, p. 515—524.
- Kunc K., Loa I., Syassen K.** Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Phys. Rev.*, 2003, № B 68, doi:094110.091103/PhysRevB.094168.094107.
- Lawrence J.F., Shearer P.M.** A global study of transition zone thickness using receiver functions // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2006, v. 111, B06307, doi:10.1029/2005JB003973.
- Li B., Gwanmesia G.D., Liebermann R.C.** Sound velocities of olivine and beta polymorphs of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  at Earth's transition zone pressures // *Geophys. Res. Lett.*, 1996, v. 23, p. 2259—2262.
- Li B., Liebermann R.C., Weidner D.J.**  $P$ - $V$ - $V_p$ - $V_s$ - $T$  measurements on wadsleyite to 7 GPa and 873 K: Implications for the 410-km seismic discontinuity // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2001, v. 106, p. 30579—30591.
- Litasov K.D., Ohtani E.** Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle // Special papers, Geol. Soc. Amer., 2007, v. 421, p. 115—156.

- Liu L.-G.** Calculations of high-pressure phase transitions in the system MgO—SiO<sub>2</sub> and implications for mantle discontinuities // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1979, v. 19, p. 319—330.
- Mao H., Xu J.-A., Bell P.** Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1986, v. 91, p. 4673—4676.
- Matsui T., Manghnani M.H.** Thermal expansion of single-crystal forsterite to 1023 K by Fizeau interferometry // *Phys. Chem. Miner.*, 1985, v. 12, p. 201—210.
- Matsui M., Parker S.C., Leslie M.** The MD simulation of the equation of state of MgO: Application as a pressure calibration standard at high temperature and high pressure // *Amer. Miner.*, 2000, v. 85, p. 312—316.
- Mayama N., Suzuki I., Saito T., Ohno I., Katsura T., Yoneda A.** Temperature dependence of elastic moduli of  $\beta$ -(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // *Geophys. Res. Lett.*, 2004, v. 31, L04612, doi:10.1029/2003GL019247.
- Meng Y., Weidner D., Gwanmesia G., Liebermann R., Vaughan M., Wang Y., Leinenweber K., Pacalo R., Yeganeh-Haeri A., Zhao Y.** In situ high *P-TX* ray diffraction studies on three polymorphs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1993, v. 98, p. 22199—22207.
- Meng Y., Fei Y., Weidner D., Gwanmesia G., Hu J.** Hydrostatic compression of  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> to mantle pressures and 700 K: Thermal equation of state and related thermoelastic properties // *Phys. Chem. Miner.*, 1994, v. 21, p. 407—412.
- Morishima H., Kato T., Suto M., Ohtani E., Urakawa S., Utsumi W., Shimomura O., Kikegawa T.** The phase boundary between  $\alpha$ - and  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by in situ X-ray observation // *Science*, 1994, v. 265, p. 1202—1203.
- Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y.** Post-perovskite phase transition in Mg-SiO<sub>3</sub> // *Science*, 2004, v. 304, p. 855—858.
- Murakami M., Hirose K., Sata N., Ohishi Y.** Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the pyrolitic lowermost mantle // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, L03304, doi:10.1029/2004GL021956.
- Murakami M., Sinigeikin S.V., Bass J.D., Sata N., Ohishi Y., Hirose K.** Sound velocity of MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase: A constraint on the D'' discontinuity // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 259, p. 18—23.
- Murakami M., Ohishi Y., Hirao N., Hirose K.** A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data // *Nature*, 2012, v. 485, p. 90—94.
- Oganov A.R., Brodholt J.P.** High-pressure phases in the Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> system and the problem of aluminous phase in the Earth's lower mantle: ab initio calculations // *Phys. Chem. Miner.*, 2000, v. 27, p. 430—439.
- Oganov A.R., Ono S.** Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO<sub>3</sub> in Earth's D'' layer // *Nature*, 2004, v. 430, p. 445—448.
- Oganov A.R., Price G.D.** Ab initio thermodynamics of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at high pressures and temperatures // *J. Chem. Phys.*, 2005, v. 122, p. 124501.
- Oganov A.R., Martonak R., Laio A., Raiteri P., Parrinello M.** Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase // *Nature*, 2005, v. 438, p. 1142—1144.
- Ono S., Oganov A.R.** In situ observations of phase transition between perovskite and CaIrO<sub>3</sub> type phase in MgSiO<sub>3</sub> and pyrolitic mantle composition // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 236, p. 914—932.
- Ono S., Katsura T., Ito E., Kanzaki M., Yoneda A., Walter M., Urakawa S., Utsumi W., Funakoshi K.** In situ observation of ilmenite-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub> using synchrotron radiation // *Geophys. Res. Lett.*, 2001, v. 28, p. 835—838.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y.** Equation of state of CaIrO<sub>3</sub>-type MgSiO<sub>3</sub> up to 144 GPa // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 475—478.
- Otonello G., Civalleri B., Ganguly J., Zuccolini M.V., Noel Y.** Thermophysical properties of the  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  polymorphs of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: a computational study // *Phys. Chem. Miner.*, 2009, v. 36, p. 87—106.
- Piazzoni A., Steinle - Neumann G., Bunge H.P., Dolejš D.** A mineralogical model for density and elasticity of the Earth's mantle // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2007, v. 8, Q11010, doi:10.1029/2007GC001697.
- Price G.D., Parker S.C., Leslie M.** The lattice dynamics and thermodynamics of the Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> polymorphs // *Phys. Chem. Miner.*, 1987, v. 15, p. 181—190.
- Pushcharovsky D.Y., Pushcharovsky Y.M.** The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review // *Earth-Science Rev.*, 2012, v. 113, p. 94—109.
- Reynard B., Fiquet G., Itie J.-P., Rubie D.C.** High-pressure X-ray diffraction study and equation of state of MgSiO<sub>3</sub> ilmenite // *Amer. Miner.*, 1996, v. 81, p. 45—50.
- Ringwood A.E.** Composition and petrology of the Earth's mantle. New York, McGraw-Hill, 1975, 618 p.
- Ringwood A.E., Major A.** The system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at high pressures and temperatures // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1970, v. 3, p. 89—108.

- Robie R.A., Hemingway B.C., Takei H.** Heat capacities and entropies of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ , and  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  between 5 and 380 K // *Amer. Miner.*, 1982, v. 67, p. 470—482.
- Ross N.L., Hazen R.M.** Single crystal X-ray diffraction study of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite from 77 to 400 K // *Phys. Chem. Miner.*, 1989, v. 16, p. 415—420.
- Saxena S.K., Dubrovinsky L.S., Tutti F., Le Bihan T.** Equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  with the perovskite structure based on experimental measurement // *Amer. Miner.*, 1999, v. 84, p. 226—232.
- Senshu H., Maruyama S., Rino S., Santosh M.** Role of tonalite-trochjemitite-granite (TTG) crust subduction on the mechanism of supercontinent breakup // *Gondwana Res.*, 2009, v. 15, p. 433—442.
- Shim S.-H.** The postperovskite transition // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, v. 36, p. 569—599.
- 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, doi:07210.01029/02010JB008179.
- Stacey F., Davis P.** High pressure equations of state with applications to the lower mantle and core // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2004, v. 142, p. 137—184.
- Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C.** Mineralogy and elasticity of the oceanic upper mantle: Origin of the low-velocity zone // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2005, v. 110, B03204, doi:10.1029/2004JB002965.
- Suito K.** Phase relations of pure  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  up to 200 kilobars // *High Press. Res.: Appl. Geophys.* / Eds. M.H. Manghnani, S. Akimoto, 1977, p. 255—266.
- Sumino Y., Nishizawa O., Goto T., Ohno I., Ozima M.** Temperature variation of elastic constants of single-crystal forsterite between 190° and 400 °C // *J. Phys. Earth*, 1977, v. 25, p. 377—392.
- Suzuki I., Ohtani E., Kumazawa M.** Thermal expansion of  $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  // *J. Phys. Earth*, 1979, v. 27, p. 53—61.
- Suzuki I., Ohtani E., Kumazawa M.** Thermal expansion of modified spinel,  $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  // *J. Phys. Earth*, 1980, v. 28, p. 273—280.
- Suzuki I., Anderson O.L., Sumino Y.** Elastic properties of a single-crystal forsterite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , up to 1200 K // *Phys. Chem. Miner.*, 1983, v. 10, p. 38—46.
- Suzuki A., Ohtani E., Morishima H., Kubo T., Kanbe Y., Kondo 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.
- Takemura K., Dewaele A.** Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium // *Phys. Rev. B*, 2008, v. 78, 104119, doi:10.1103/PhysRevB.78.104119.
- Tange Y., Kuwayama Y., Irifune T., Funakoshi K.-I., Ohishi Y.** *P-V-T* equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite based on the MgO pressure scale: A comprehensive reference for mineralogy of the lower mantle // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2012, v. 117, B06201, doi:10.1029/2011JB008988.
- Tateno S., Hirose K., Sata N., Ohishi Y.** Determination of post-perovskite phase transition boundary up to 4400 K and implications for thermal structure in D'' layer // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 277, p. 130—136.
- Trots D.M., Kurnosov A., Ballaran T.B., Frost D.J.** High-temperature structural behaviors of anhydrous wadsleyite and forsterite // *Amer. Miner.*, 2012, v. 97, p. 1582—1590.
- Tsuchiya T., Tsuchiya J., Umemoto K., Wentzcovitch R.M.** Phase transition in  $\text{MgSiO}_3$  perovskite in the Earth's lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 224, p. 241—248.
- Utsumi W., Funamori N., Yagi T.** Thermal expansivity of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite under high pressures up to 20 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 1995, v. 22, p. 1005—1008.
- Vacher P., Mocquet A., Sotin C.** Computation of seismic profiles from mineral physics: the importance of the non-olivine components for explaining the 660 km depth discontinuity // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1998, v. 106, p. 275—298.
- Vanpeteghem C., Angel R., Ross N., Jacobsen S., Dobson D., Litasov K., Ohtani E.** Al, Fe substitution in the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite structure: A single-crystal X-ray diffraction study // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2006, v. 155, p. 96—103.
- Vinet P., Ferrante J., Rose J., Smith J.** Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1987, v. 92, p. 9319—9325.
- Wang Y., Weidner D.J., Liebermann R.C., Zhao Y.** *P-V-T* equation of state of (Mg,Fe) $\text{SiO}_3$  perovskite: constraints on composition of the lower mantle // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1994, v. 83, p. 13—40.
- Wang Y., Uchida T., Zhang J., Rivers M.L., Sutton S.R.** Thermal equation of state of akimotoite  $\text{MgSiO}_3$  and effects of the akimotoite—garnet transformation on seismic structure near the 660 km discontinuity // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2004, v. 143, p. 57—80.
- Weidner D.J.** A mineral physics test of a pyrolite mantle // *Geophys. Res. Lett.*, 1985, v. 12, p. 417—420.

- Yagi T., Bell P., Mao H.** Phase relations in the system MgO—FeO—SiO<sub>2</sub> between 150 and 700 kbar at 1000 °C // Year Book Carnegie Inst., Washington, 1979, v. 78, p. 614—618.
- Ye Y., Schwering R.A., Smyth J.R.** Effects of hydration on thermal expansion of forsterite, wadsleyite, and ringwoodite at ambient pressure // Amer. Miner., 2009, v. 94, p. 899—904.
- Yoneda A., Morioka M.** Pressure derivatives of elastic constants of single crystal forsterite // AGU Geophys. Monograph. Ser. 67, 1992, p. 207—214.
- Yoshino T., Manthilake G., Matsuzaki T., Katsura T.** Dry mantle transition zone inferred from the conductivity of wadsleyite and ringwoodite // Nature, 2008, v. 451, p. 326—329.
- Yu Y.G., Wu Z., Wentzcovitch R.M.**  $\alpha$ — $\beta$ — $\gamma$  transformations in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in Earth's transition zone // Earth Planet. Sci. Lett., 2008, v. 273, p. 115—122.
- Yu Y.G., Vinograd V.L., Winkler B., Wentzcovitch R.M.** Phase equilibria of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at the Earth's upper mantle conditions from first-principles studies // Phys. Earth Planet. Int., 2013, v. 217, p. 36—47.
- Zha C.-S., Duffy T.S., Downs R.T., Mao H.-K., Hemley R.J.** Sound velocity and elasticity of single-crystal forsterite to 16 GPa // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1996, v. 101, p. 17535—17545.
- Zha C.-S., Duffy T.S., Mao H.-K., Downs R.T., Hemley R.J., Weidner D.J.** Single-crystal elasticity of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> to the pressure of the 410 km seismic discontinuity in the Earth's mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 1997, v. 147, p. E9—E15.
- Zhang L.** Single crystal hydrostatic compression of (Mg,Mn,Fe,Co)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivines // Phys. Chem. Miner., 1998, v. 25, p. 308—312.
- Zhou C., Gréaux S., Nishiyama N., Irifune T., Higo Y.** Sound velocities measurement on MgSiO<sub>3</sub> akimotoite at high pressures and high temperatures with simultaneous in situ X-ray diffraction and ultrasonic study // Phys. Earth Planet. Int., 2014, v. 228, p. 97—105.

*Поступила в редакцию  
11 апреля 2014 г.*