На правах рукописи

# ЛИТАСОВ Константин Дмитриевич

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПЛАВЛЕНИЯ МАНТИИ ЗЕМЛИ В ПРИСУТСТВИИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (по экспериментальным данным)

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых 25.00.05 – минералогия, кристаллография

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения РАН

Официальные оппоненты:

# доктор геолого-минералогических наук КИРКИНСКИЙ Виталий Алексеевич

доктор геолого-минералогических наук ДОРОГОКУПЕЦ Петр Иванович

доктор геолого-минералогических наук ПЕРСИКОВ Эдуард Сергеевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН, г. Москва

Защита состоится <u>24 мая 2011 г.</u> в <u>10<sup>00</sup></u> часов на заседании диссертационного совета Д003.067.02 в Учреждении Российской академии наук Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3 Факс: 8 (383) 333-35-05, 333-27-92 e-mail: gaskova@uiggm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН.

Автореферат разослан «<u>1</u>» апреля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета д.г.-м.н.

О.Л. Гаськова

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность исследования

Присутствие летучих компонентов в геологических системах даже в небольшом количестве может приводить к резким изменениям условий плавления, массопереноса, и многих физико-химических свойств вещества мантии Земли. Поэтому проблема летучих компонентов в петрологии будет долго оставаться одной из наиболее острых и дискуссионных. За последние 40 лет накоплен значительный фактический материал по экспериментальному и теоретическому изучению влияния основных летучих компонентов системы С-О-Н на фазовые соотношения в природных и приближенных к ним модельных системах (напр., Eggler, Baker, 1982; Кадик, Луканин, 1986; Никольский, 1987; Taylor, Green, 1988; Ulmer, Luth, 1991; Frost, Wood, 1997; Holloway, 1998; Luth, 2003; Кадик и др., 2003; 2006; Сокол и др., 2004; Foley, 2008; 2010; Palyanov, Sokol, 2009; Poli et al., 2009). Однако эти исследования охватывали сравнительно малый интервал давлений, соответствующий глубинам до 90-120 км (3-4 ГПа) и, в некоторых случаях, до 210 км (7 ГПа), в то время как чрезвычайно важные с геодинамической точки зрения переходный слой (410-660 км), и нижняя мантия (>660 км), оставались малоизученными в рамках проблемы флюидного режима.

Существенный вклад в понимание флюидного режима глубинных процессов вносит изучение фрагментов мантийных пород, вынесенных на поверхность кимберлитами и щелочными базальтами с глубин до 200 км, а также минеральных и флюидно-расплавных включений в природных алмазах. Однако использование ксенолитов для выяснения обстановок на глубинах свыше 200 км затруднено в силу ретроградных реакций, протекающих в глубинных породах в ходе изотермической декомпрессии при подъеме к поверхности, а также интенсивного взаимолействия с вмешающей магмой. Лишь включения в алмазах. находящиеся в условиях химической изоляции, позволяют получать достоверную информацию о флюидном режиме на больших глубинах. Включения в алмазах, в свою очередь, отражают специфические условия алмазообразования которые, как правило, далеки от средней мантии, как по составу и концентрации флюидной фазы, так и по окислительновосстановительному режиму. Необходимо отметить, что единичные алмазы и минеральные и расплавные включения в них могут быть с большой долей вероятности отнесены к более глубинным уровням мантии вплоть до 700-800 км (Hutchison et al., 2001; Kaminsky et al., 2001; Stachel, 2001; Hayman et al., 2005).

Отсутствие систематических экспериментальных данных делает рассуждения о глубинной эволюции летучих компонентов спекулятивными. Поэтому в данной работе на основании оригинальных

1

экспериментов при высоком давлении, главным образом, моделируя температуры солидусов в различных системах, сделана попытка понять закономерности поведения летучих компонентов и определить их роль при плавлении в мантии Земли при давлениях выше 6–7 ГПа.

## Цели и задачи исследования

Цель работы: Используя экспериментальное моделирование при давлениях до 30 ГПа определить влияние летучих компонентов системы С–О–Н на плавление и фазовые равновесия мантийных пород: перидотитов и эклогитов. На основании этого определить возможные уровни глубинной магмогенерации при погружении субдукционных плит и подъеме мантийных плюмов. Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи.

1. Построить экспериментальные фазовые диаграммы модельных систем, соответствующих по составу пиролиту (среднему составу мантийного перидотита) и эклогиту (по составу близкого к среднему базальту срединно-океанических хребтов) в присутствии H<sub>2</sub>O или CO<sub>2</sub> при давлениях до 20–30 ГПа, и определить температуры солидусов, составы частичных выплавок и равновесных минеральных ассоциаций.

2. Определить влияние окислительно-восстановительных (OB) условий на плавление пиролита и эклогита в присутствии летучих компонентов в системе С-О-Н при давлениях до 20 ГПа.

3. Сопоставить солидусы мантийных пород в различных системах и при различных ОВ-условиях с *РТ*-профилями зон субдукции, усредненной мантии и мантийных плюмов.

4. Используя полученные экспериментальные данные и результаты исследования природных объектов, определить характерные зоны плавления мантии и особенности распределения и миграции мантийных расплавов и флюидов, а также определить роль летучих компонентов в этих процессах.

## Фактический материал и методы исследования

В основу работы положены результаты более 500 экспериментов, проведенных автором в 1999–2010 гг. на многопуансонных аппаратах высокого давления, а также обширные данные по всестороннему изучению продуктов опытов.

В работе использованы результаты более 30000 микрозондовых анализов синтетических и природных фаз, выполненных на различных микроанализаторах в Институте геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН, Университете Тохоку (УТ), Сендай, Япония, Геофизической лаборатории (ГЛ) Института Карнеги, Вашингтон, США. Множество данных было получено с использованием методов Фурье инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман) в ИГМ СО РАН, УТ, ГЛ, Токийском Университете. При изучении влияния летучих компонентов на фазовые переходы широко использовался метод *in situ* рентгеновской диффрактометрии с использованием синхротронного излучения на станциях высокого давления в центре синхротронного излучения SPring-8 (Хиого, Япония) где автором проведено около 100 экспериментов.

## Защищаемые положения

1. Систематическое изучение вхождения водорода в структуру главных фаз мантии Земли – оливина, вадслеита, рингвудита, Мдперовскита и ферропериклаза – позволило определить положение солидусов водосодержащего пиролита в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>O. Из-за высокой растворимости водорода (до 3 мас. % H<sub>2</sub>O) в вадслеите и рингвудите эти солидусы имеют резкий перегиб на границах стабильности этих минералов в переходном слое, что создает благоприятные условия для плавления на глубинах 410 и 660 км. При параметрах средней мантийной адиабаты переходный слой может содержать до 0,35 мас. % H<sub>2</sub>O. Мд-перовскит и ферропериклаз в нижней мантии содержат менее 100 ppm H<sub>2</sub>O, и не могут рассматриваться в качестве важных концентраторов водорода.

2. В присутствии  $H_2O$ -флюида зона фазового перехода оливинвадслеит (410 км) расширяется и смещается в сторону низких давлений. Переход рингвудит  $\rightarrow$  Mg-перовскит + ферропериклаз (660 км) смещается в сторону высоких давлений. Гранат-перовскитовый переход в эклогите смещается в сторону низких давлений. Таким образом, повышенное содержание  $H_2O$  в переходном слое является важным фактором, определяющим смещение сейсмических границ 410 км вверх и 660 км вниз по разрезу. Для перидотитовой мантии смещение границ фазовых переходов параметризовано в зависимости от состава системы и содержания  $H_2O$ .

3. Плавление в перидотитовых и эклогитовых системах, содержащих  $H_2O$ ,  $CO_2$  и восстановленный C–O–H–флюид, имеет фундаментальные различия при давлениях выше 6 ГПа. Плавление в системах с  $H_2O$  контролируется растворимостью водорода в структуре номинально безводных силикатов и происходит при пересыщении силикатов водородом при определенных  $P-T-X-fO_2$  параметрах. Плавление в системах с  $CO_2$  определяется стабильностью щелочных карбонатов и контролируется, главным образом, присутствием  $Na_2O$  и  $K_2O$  в системе. В системах с  $H_2O-CO_2$  первыми плавятся водосодержащие силикаты, а солидус системы располагается при температурах ниже 1000–1100°C в интервале давлений от 3 до 20–27 ГПа. Температура стабильности карбонатов в этих системах также снижается на 100–200°C. Солидус эклогитовых систем всегда ниже солидусов выполаживается при

давлениях выше 6–8 ГПа, благодаря чему возникают условия для плавления перидотитов и эклогитов при пересечении их солидусов с *PT*–профилями зон субдукции и средней мантии.

4. В восстановленных условиях, при значениях  $fO_2$ , заданных буферами Мо-МоО<sub>2</sub> и Fe-FeO и давлениях от 6 до 16 ГПа. солидусы флюидонасыщеных систем перидотит-С-О-Н эклогит-С-О-Н и располагаются на 400-500°С выше, чем в более окисленных системах с преобладанием H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Таким образом, в восстановленных доменах верхней мантии (250-660 км), флюидонасыщенные перидотиты и эклогиты могут испытывать плавление только при повышении выше среднемантийной. на 100–200°С температуры Внелрение окисленных блоков при субдукции будет вызывать плавление на глубинных уровнях, масштабы которого определяются буферной емкостью fO<sub>2</sub> взаимодействующих резервуаров и скоростями обменных процессов.

#### Научная новизна

Большая часть выполненных экспериментальных работ при сверхвысоких давлениях не имеет аналогов и проводилась впервые.

1. Экспериментально изучены фазовые равновесия водосодержащих перидотитовых и эклогитовых модельных систем при давлениях 10–30 ГПа и построены их фазовые диаграммы. Построены модели зависимости растворимости воды в оливине, вадслеите и рингвудите от давления и температуры.

2. Получены данные о влиянии воды на основные фазовые переходы в мантии, соотвествующие сейсмическим и геохимическим границам, такие как оливин-вадслеит и рингвудит → Мg-перовскит + ферропериклаз (РПФ) в перидотитовой и гранат-перовскит в эклогитовой системах.

3. Экспериментально изучены фазовые равновесия различных кабронатсодержащих перидотитовых и эклогитовых модельных систем при давлениях до 30 ГПа вдоль солидуса. Установлены поля стабильности щелочных и щелочноземельных карбонатов.

4. Экспериментально изучены фазовые равновесия перидотитовых и эклогитовых систем в условиях низких значений  $fO_2$  (при контроле буферами Мо–Мо $O_2$  и Fe–FeO) в присутствии С–О–Н флюида при давлениях до 16 ГПа.

5. Предложены новые модели плавления мантии и миграции различных типов расплавов, в особенности, через сейсмические границы 410 и 660 км.

#### Практическая значимость работы

Работа выполнена в области фундаментальных исследований. Предлагаемые модели плавления и миграции летучих компонентов в

мантии, а также анализ составов образующихся расплавов, могут рассмотрении широкого круга проблем использоваться при геодинамики, космогеохимии. глобальной изучения процессов кимберлитового и базальтового магматизма и алмазообразования. Результаты высококачественных экспериментов при сверхвысоких давлениях могут служить базой для дальнейших термодинамических расчетов и построения физико-химических моделей формирования глубинных парагенезисов.

## Апробация результатов исследования

Основные результаты исследований, изложенных в диссертации, были представлены и обсуждались на многочисленных научных конференциях различного уровня, в том числе ежегодных совещаниях Американского Геофизического Союза (Сан-Франциско, 2002-2010), Генеральной Европейской Ассамблее по геологическим наукам (Вена, 2005-2010), на Гольдшмитовских конференциях (Давос, 2002, 2009; Курасики, 2003; Мельбурн, 2006), международных кимберлитовых 2003; конференциях (Виктория, Франкфурт, 2008). совещаниях Международной Минералогической Ассоциации (Эдинбург, 2002; Кобе, 2006; Будапешт, 2010), семинарах по физике минералов при высоких давлениях (Вербания, 2002; Мацусима, 2007). Защищаемые положения были представлены на конференциях 2010 года, отмеченных выше, а XVI Российском совешании экспериментальной также на по минералогии (Черноголовка, Московская область).

## Публикации

По теме диссертации опубликовано более 100 печатных работ, в том числе 47 статей и глав в монографиях, среди них 44 статьи в журналах по перечню ВАК.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 1240 наименований. Объем диссертации составляет 497 страниц, включая 174 рисунка и 61 таблицу.

#### Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своим учителям и научным консультантам академикам РАН Н.Л. Добрецову и Н.В. Соболеву, членам-корреспондентам РАН Н.П. Похиленко и В.С. Шацкому, многолетнему научному руководителю профессору Э. Отани, профессорам Ю.Н. Пальянову, А.Г. Соколу, И. Фею и А.Ф. Гончарову, за поддержку исследований, которые во многом определились в результате обсуждений совместных статей и проектов.

Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам и соавторам работ: А.Ф. Шацкому, В.Г. Мальковцу, Ю.Д. Литасову, Ю.М. Борздову, Д.А. Зедгенизову, А.В. Иванову, О.Г. Сафонову, Х. Терасаки,

Т. Кацуре, Э. Ито, Х. Каги, К. Фунакоси, Д. Фросту, Г. Яксли, М. Хиршману, а также многим другим сотрудникам в лабораториях ИГМ СО РАН, УТ и ГЛ, с которыми работал автор, – за помощь в экспериментах и измерениях, плодотворные дискуссии и обсуждение различных аспектов диссертации.

Особую признательность за постоянную заботу, поддержку и терпение выражаю своей жене, У.А. Литасовой, без участия которой данная работа не могла появиться на свет ни при каких обстоятельствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке российских и международных научных проектов: РФФИ №97-05-65309, 01-05-65322, 05-05-65740, 09-05-00917, программ и проектов Японского общества поддержки и развития науки, Министерства образования, культуры, науки, спорта и технологий правительства Японии, Национального научного фонда США.

## Глава 1. ОБЗОР ДАННЫХ ПО ЛЕТУЧИМ КОМПОНЕНТАМ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

В первой главе проведен обзор существующих представлений о распределении летучих компонентов в мантии Земли и их возможной эволюции с момента ее образования, в основном по данным, полученным при изучении природных образцов и геофизических исследованиях. Под летучими понимаются компоненты, которые входят в состав газовой фазы при вулканизме и распределяются в расплав при плавлении большинства пород. Сюда входят крайне летучие элементы по космохимической классификации (Palme, Jones, 2003): H, C, N, Cl, благородные газы, а также умеренно летучие P, F, S и их некоторые соединения с кислородом и между собой. В работе основное внимание уделено летучим компонентам системы С–О–Н, которые составляют бо́льшую часть газовой или флюидной фазы в подавляющем большинстве магматических процессов.

Кратко освещены состав и строение мантии Земли и приведены данные о содержании летучих компонентов в мантии по современным представлениям. Одна из популярных моделей содержания летучих в оболочках Земли показана в табл. 1. Согласно этой модели большинство летучих компонентов сосредоточены в ядре Земли, так как распределялись в металлическую фазу при его образовании. Это означает, что ядро является потенциальным источником летучих компонентов, которые при определенных условиях могут мигрировать в мантию.

Большое внимание уделено содержаниям летучих компонентов в мантийных магмах, различных базальтоидах, кимберлитах и карбонатитах, а также сделан обзор содержания летучих в вулканических

(Lodders, 2003).									
Эле-	Ядро	ПМ	Земля	Ядро	ПМ	Земля	Ядро	ПМ	C1
мент		мас. %			$ imes 10^{23}$ кг			%	
Н	0,06	0,010	0,026	1,16	0,40	1,55	74,1	25,9	2,102
С	0,20	0,012	0,073	3,86	0,49	4,36	88,8	11,2	3,518
Ν	0,008	2E-4	0,003	0,14	0,01	0,15	94,7	5,3	0,294
Р	0,20	0,009	0,072	3,86	0,36	4,27	91,4	8,6	0,092
S	1,90	0,025	0,635	36,7	1,01	37,9	97,3	2,7	5,410
Cl	0,02	0,002	0,008	0,39	0,07	0,45	84,9	15,1	0,070

Таблица 1. Распространенность основных летучих элементов в ядре и мантии Земли (McDonough, 2003). ПМ – примитивная мантия. С1 – углистый хондрит С1 (Lodders, 2003).

газах, где кроме соединений в системе С–О–Н большую роль играют  $H_2S$  и SO<sub>2</sub>. Средние содержания CO<sub>2</sub> и  $H_2O$  (1 мас. % = 10000 ppm) в базальтах срединно-океанических хребтов (MORB) составляют 0,01–0,04 и 0,1–0,5 мас. %, базальтах океанических островов (OIB) и континентальных базальтах 0,2–0,6 и 0,2–1,0 мас. %. Для содержаний в источниках MORB приводятся интервалы 30–120 ppm CO<sub>2</sub> и 50–150 ppm  $H_2O$  и для OIB 120–1800 ppm CO<sub>2</sub> и 350–1000 ppm  $H_2O$ , соответственно (Hirschmann, Dasgupta, 2009). Кимберлиты, родственные им породы и карбонатиты являются редкими, но уникальными по количеству летучих компонентов. Они предоставляют для изучения широкий набор информации, заключенной в мантийных ксенолитах и алмазах.

При рассмотрении вопроса о содержании летучих компонентов в мантийных ксенолитах важно помнить, что они характеризуют не средний состав мантии, а часто переработанные и метасоматизированные участки с повышенным содержанием летучих и повышенной окисленностью. Тем не менее ксенолиты несут важнейшую прямую информацию о содержании H<sub>2</sub>O (в составе амфибола, флогопита и растворенной в структуре силикатов), CO<sub>2</sub> (в виде флюидных включений, карбонатных фаз, алмаза/графита) и косвенную о других компонентах (при изучении OB-состояния, геохимических и изотопных характеристик ксенолитов).

Уникальным источником информации о летучих компонентах в мантии являются природные алмазы. В алмазах установлен широчайший набор минеральных и флюидных включений, ряд которых мог транспортироваться с глубин до 700 км и больше (Brenker et al., 2007). Среди летучих компонентов в алмазах установлены силикатные, карбонатитовые и хлоридные флюиды/расплавы, которые также содержат большое количество H<sub>2</sub>O (Weiss et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2009). Эти включения отражают состав флюидов, образовавшихся, как правило, незадолго до выноса ксенолитов на поверхность, и характеризуют окисленную обстановку среды алмазообразования с

преобладанием H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Анализ газовой фазы алмазов и минералов из кимберлитов показывает ведущую роль H<sub>2</sub>O и лишь в редких случаях – углеводородов и азота (Зубков, 2001; Похиленко, 2006; Томиленко и др., 2009).

В данной главе также рассмотрены вопросы касающиеся ОВусловий в мантии. За основу взяты аналитические обзоры в работах (Кадик, Луканин, 1986; Frost, McCammon, 2008; Frost et al., 2008), дополненные более поздними данными. Приводятся интервалы значений fO2, полученные при изучении различных типов магматических пород. а также отмечено уменьшение значений  $fO_2$  по перидотитовым ксенолитам с глубиной. Согласно экспериментальным работам (Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007), данная тенденция связана с реакцией диспропорционирования железа: Fe<sup>2+</sup> (силикат) = Fe<sup>3+</sup> (силикат) + Fe<sup>0</sup> (металл). Реакция понижает fO<sub>2</sub> в мантии, увеличивает содержание Fe<sup>3+</sup>компонентов в твердых растворах силикатов и приводит к выделению свободной металлической фазы (от ~0.1 мас. % FeNi-сплава в верхней мантии при давлениях выше 8 ГПа до ~1,0 мас. % FeNi-сплава в нижней Образующийся мантии). металл может сохраняться в виле самостоятельной фазы или входить в состав сульфидов и карбидов. Состав С-О-Н-флюида, рассчитанный по уравнениям состояния реального газа, для условий, соответствующих средней мантийной адиабате, меняется с глубиной от H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-флюида в верхней части мантии при 2-3 ГПа, до CH<sub>4</sub>-флюида с небольшим содержанием H<sub>2</sub>O при давлениях 6-8 ГПа, и далее (при пересечении границы стабильности FeNi-сплава) роль воды в CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-флюиде снова последовательно возрастает.

Также детально рассмотрено поведение летучих и ОВ-условия в зонах субдукции при островодужном вулканизме и процессах в мантийном клине. Подчеркивается, что субдуцированные флюиды близки по составу к морской воде, концентрации солей увеличиваются лишь в 2–3 раза. Растворенные в водном флюиде компоненты главным образом представлены SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O и Cl (Manning, 2004). Взаимодействие данного флюида с породами мантийного клина сопровождается их масштабным плавлением с образованием богатых H<sub>2</sub>O базальтовых и андезитовых магм.

Геофизические исследования, в частности данные сейсмической электромагнитного зондирования, томографии и могут быть использованы при идентификации летучих в мантии. Используя эффект различного воздействия температуры и H<sub>2</sub>O (или соединений углерода) на границы фазовых переходов в совокупности с данными сейсмической измерений электропроводности томографии и мантии. можно с определенной лолей вероятности выявлять vчастки мантии. обогащенные летучими компонентами (напр., Zhao, 2004; Fukao et al., 2004; Komiya et al., 2006; van der Lee et al., 2008).

В заключении к первой главе суммированы ключевые положения, которые использовались при анализе моделей плавления мантии в главе 5.

#### Глава 2. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СИСТЕМАМ С ЛЕТУЧИМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Приводится детальный обзор экспериментальных данных ПО летучими компонентами. полученных системам с другими исследователями. Экспериментальные исследования систем с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> являются ключевыми при анализе метаморфический реакций и покрывают широкий интервал составов и РТ-условий до давлений 3-7 ГПа. В обзорных работах (Poli, Schmidt, 2002) проанализирована топология ассоциаций и поля стабильности различных водосодержащих фаз. В системе перидотит-H<sub>2</sub>O главная роль отводится таким минералам, как эпидот, хлорит, хлоритоид, серпентин. При давлениях выше 6-7 ГПа эти фазы переходят в высокоплотные магнезиальные силикаты (фаза А, Е и т.д.). В эклогитовых и пелитовых системах основными водосодержащими фазами являются амфибол, лавсонит и фенгит. Эти фазы стабильны до давлений около 10 ГПа. При более высоких давлениях водосодержащих фаз в эклогите не отмечено.

Работы в системах перидотит-Н2О-СО2 связаны, в основном, с именами П. Уайли и Д. Грина (Wyllie, Huang, 1976; Wyllie, 1978; Green, Wallace, 1988; Wallace, Green, 1988; Green, Falloon, 1998; Wyllie, этих работах установлены Rvabchikov. 2000). В основные закономерности плавления и получены составы расплавов при давлениях до 3-4 ГПа. Приводятся доводы в пользу важности карбонатитовых расплавов, которые образуются на солидусе перидотита в области стабильности амфибола и флогопита. Также выявлена важнейшая роль реакций декарбонатизации. Установлено, что при подъеме расплавов к поверхности происходят реакции твердых или жидких карбонатов с силикатами с выделением CO<sub>2</sub>. Лишь некоторые карбонатитовые и кимберлитовые расплавы способны изливаться на поверхность без существенной потери СО<sub>2</sub>. В работах (Green, Falloon, 1998; Gudfinnsson, Presnall, 2005) обосновано происхождение всех типов мантийных магм от базальтовых серий до кимберлитов и карбонатитов при плавлении системы перидотит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при давлениях 2-7 ГПа. Тем не менее, существует ряд фундаментальных работ, где на основании данных по минералогии и геохимии подчеркивается важная роль эклогитов в источниках большинства базальтовых пород (Sobolev et al., 2007; Соболев и др., 2009).

В работах по изучению систем перидотит-СО<sub>2</sub> и эклогит-СО<sub>2</sub> (Dasgupta, Hirschmann, 2006; Dasgupta et al., 2007) предложены модели плавления эклогитов и перилотитов под срединно-океаническими хребтами при поступлении с глубины малых порций карбонатитового расплава, которые обеспечивают последующее масштабное плавление с участием Н<sub>2</sub>О. К сожалению, сама система эклогит-Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub> изучена мало. Основные работы касались фазовых равновесий в метаморфических фациях (см. обзор в работе (Poli, Schmidt, 2002). Кульминацией этих работ является достаточно полная база термодинамических данных, позволяющая моделировать фазовые равновесия в метаморфических системах, включая эклогитовые, до давлений 6–10 ГПа (Holland, Powell, 1998).

Экспериментальные исследования систем с восстановленным составом С-О-Н-флюида проводились при давлениях до 6-7 ГПа с использованием метода двойной капсулы, в различных модификациях, так как водород и, возможно, метан, способны проникать сквозь металлическую капсулу и приводить к окислению образца. Методика двойной капсулы подробно описана в работах (Huebner, 1971; Taylor, Foley, 1989; Sokol et al., 2009). Этот метод позволяет одновременно контролировать  $fO_2$ ,  $fH_2$  и  $aH_2O$  во время эксперимента и заключается в следующем. Запаянная внешняя капсула содержит кислородный буфер (например, Fe-FeO) и H<sub>2</sub>O (которая добавляется в виде талька или брусита). Запаянная внутренняя капсула содержит образец с флюидной фазой заданного состава. В качестве источника флюида используются различные соединения, производящие С-О-Н флюид, такие как вода, графит, стеариновая кислота (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) и т.д. fO<sub>2</sub> контролируется равновесием  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  на уровне, близком к использованному кислородному буферу, в результате обмена водородом между флюидом буферирующей капсулы и капсулы с образцом. Использование двойной капсулы моделирует «динамическое» равновесие. Это связанно с тем, что «время жизни» флюида как во внутренней, так и во внешней капсуле, а также и самого буфера зачастую меньше, чем длительность, необходимая для установления равновесия в силикатной системе. На коротких длительностях опытов возможно применение других методик при исследовании восстановленных флюидов (Jakobsson, Holloway, 2008; Кадик и др., 2010), однако степень достижения равновесия и время жизни восстановленного флюида будут меньше.

Состав восстановленных флюидов в равновесии с графитом или алмазом исследовался в нескольких системах. В работах (Matveev et al., 1997; Sokol et al., 2009, 2010) исследовалось равновесие С-О-Н-флюида

с углеродом, а также с форстеритом при 2–7 ГПа. Перидотитовая система с С–О–Н–флюидом при контроле буфером WCWO (WC–W–WO<sub>2</sub>  $\approx$  IW+1) исследована в работе (Taylor, Green, 1988) при давлениях 0,9–3,6 ГПа. В этой работе соотношение CH<sub>4</sub>/(CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O), измеренное масс-спектрометрическим методом, уменьшается от 0,8 до 0,3 в температурном интервале 1050–1250°С при давлениях 1,5–3,6 ГПа. Солидус в системе с восстановленным CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O флюидом располагается при более высокой температуре, чем в системах с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Это связано с малой растворимостью компонентов восстановленного флюида в силикатном расплаве.

В работе (Jakobsson, Holloway, 2008) исследовался перидотит с восстановленным С–О–Н–флюидом при контроле буфером IW при 5–12 ГПа. Задачи исследования не включали определение солидуса, однако авторы упоминают, что плавление наблюдалось при 1200–1250°С, что существенно ниже солидуса в работе (Taylor, Green, 1988). Следует отметить, что в своей работе Якобсон и Холлоуэй не разделяли источник восстановленного флюида и образец герметичной капсулой, а отделяли их платиновой пластиной между графитовыми капсулами.

В главе также детально рассмотрены закономерности вхождения водорода и его растворимость в структурах номинально безводных силикатов (Bolfan-Casanova et al., 2000; 2003). Определены коэффициенты распределения  $H_2O$  между минералами и силикатными расплавами в экспериментах при давлениях до 6 ГПа, и показано значение этих данных при моделировании плавления (напр., Hauri et al., 2006; Hirschmann et al., 2009). Рассмотрены вопросы влияния  $H_2O$  на термоупругие свойства и скорости сейсмических волн в оливине, вадслеите и рингвудите (Jacobsen, Smyth, 2006; Mao et al., 2008; 2010).

Кратко рассмотрены экспериментальные исследования в системах с другими летучими компонентами: N, S, Cl и P.

#### Глава 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В методической части детально изложены особенности проведения экспериментов при высоких давлениях с помощью многопуансонной техники. Приводятся характеристики гидравлических прессов, материалов, используемых в качестве пуансонов и составных частей ячеек высокого давления, а также конфигурации ячеек различного размера, которые позволяют проводить эксперименты в интервале давлений от 2 до 33 ГПа. На рис. 1 приведены конфигурации ячеек с TEL (длина стороны треугольной рабочей площадки кубического пуансона из карбида вольфрама) 12 и 2 мм, которые используются для минимальных и максимальных давлений, соответственно. Рассмотрены методы



Рис. 1. Сравнение размера ячеек высокого давления для TEL 12,0 мм с двухампульной загрузкой (А) и TEL 2,0 мм (Б). Размер металлической капсулы для TEL 2,0 мм составляет 0,6–0,8 мм. Данная ячейка позволяет достичь давления в 33 ГПа с помощью пуансонов из карбида вольфрама.



Рис. 2. А) Схема многопуансонного аппарата SPEED–MkII, установленного на линии синхротронного излучения BL04B1 (SPring-8): 1 – платформа пресса с электромоторами, контролирующими движение пресса по осям х, у, z, r (вращения) и системой осцилляции. 2 – входящий рентгеновский пучок, 3 – входящая диафрагма, 4 – пуансоны внешней ступени, 5 – рама пресса, 6 – дисперсионная диафрагма, 7 – диафрагма, через которую получается сигнал, 8 – твердотельный детектор, 9 – горизонтальный гониометр, 10 – платформа гониометра с электромоторами. ПЗС камера расположена сразу за платформой гониометра. По данным работы (Katsura et al., 2004). Б) Схема рентгеновской диффрактометрии с энергетической дисперсией.

калибровки давления и температуры в экспериментах и приведены калибровочные кривые для основных ячеек. Детально рассмотрена техника *in situ* рентгено-дифрактометрических и радиографических экспериментов при высоких температурах и давлениях, проводимых с использованием многопуансонных прессов и синхротронного излучения. Приводится описание станции BL04B1 в центре синхротронного излучения SPring-8, на которой проводились эксперименты (рис. 2), обсуждаются особенности модификации ячеек для исследований на синхротроне, вопросы выбора надежных калибрантов и шкал давления. В качестве калибрантов использовались, в основном, Au и MgO и шкалы в работах (Tsuchiya, 2003; Dorogokupets, Dewaele, 2007). Аналитические методы исследования образцов изложены в разделе «Общая характеристика работы».

## Глава 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СИСТЕМ С ЛЕТУЧИМИ КОМПОНЕНТАМИ

В главе детально рассмотрены фактические данные экспериментов, которые заложены в основу диссертационной работы.

## Системы с Н<sub>2</sub>О

Большая часть экспериментов выполнена в системах силикат-вода. Рассмотрены вопросы влияния воды на фазовые соотношения в системах  $MgO-SiO_2-H_2O$ ,  $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2-H_2O$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , перидотит- $H_2O$ , эклогит- $H_2O$  до давлений 25–33 ГПа. Основными результатами этих исследований стало установление полей стабильности водосодержащих фаз (A, E, D, суперводной фазы B), а также резкого снижения температуры солидуса водосодержащего перидотита на границе перехода оливин-вадслеит (410 км), что позволяет считать эту границу важной областью дегидратации и плавления, сопровождающих, например, подъем водосодержащего мантийного плюма (Litasov, Ohtani, 2002; 2003). Кроме этого, было установлено, что в присутствии  $H_2O$  происходит смещение фазовых границ оливин-вадслеит и РПФ в сторону низких и высоких давлений, соответственно.

На основании этих экспериментов было детально изучено влияние воды на основные фазовые переходы в мантии: оливин-вадслеит, вадслеит-рингвудит и РПФ в перидотитовой системе и гранат-перовскит в эклогите с использованием рентгеновской диффрактометрии и синхротронного излучения (Litasov et al., 2005; 2006; 2007; Sano et al., 2006). В результате было установлено значительное смещение линии/области перехода оливин-вадслеит в сторону низких давлений (на 1 ГПа при 1200°С) и РПФ в сторону высоких давлений (на 0,6 ГПа при 1200°С) (рис. 3). Данные были параметризованы в зависимости от содержания  $H_2O$  для системы  $Mg_2SiO_4$  (рис. 3), а для пиролитовой

абсолютные показаны лишь значения смешений системы при содержании Н<sub>2</sub>О = 1-2 мас. %. В эклогите установлено смещение границы перехода гранатита (гранат+стишовит+Са-перовскит) в пост-(Мд-перовскит+Са-перовскит+стишовит+Аlгранатовую ассоциацию фаза) на 1 ГПа в сторону низких давлений. Смешение фазовых границ происходит за счет разной растворимости H<sub>2</sub>O в минералах. Необходимо отметить, что для РПФ зафиксирован меньший наклон линии перехода к оси давлений (*∂P/∂T*=8–13 МПа/К), что отличается от предыдущих оценок. Данные получены в результате in situ экспериментов на синхротроне, точность измерения давления в которых составляет ±0.2 ГПа. Высокая точность измерений позволяет использовать полученные результаты при анализе смещения сейсмических границ 410 и 660 км.



Рис. 3. Влияние  $H_2O$  на фазовые переходы в мантии. А) смещение фазовых границ оливин–вадслеит (Ол–Вд), РПФ (Рв=Мg-пв+Фп) в перидотите (сплошные линии) и гранат (Гт) – перовскит (Мg-пв) в эклогите (пунктирные линии) в присутствии 0,5–1,0 мас. %  $H_2O$  в системе. Серыми линиями показаны фазовые переходы в «сухих» условиях, а также мантийные *PT*–профили: адиабата MORB с потенциальной температурой 1315°C и горячей (1), средней (2) и холодной (3) субдукции для плит, стагнирующих в переходном слое. Между двумя линиями перехода гранат–перовскит в эклогите последовательно появляются Al-фазы NAL и CF, Mg-перовскит и исчезает гранат. Б) и В) Детальные диаграммы для системы  $Mg_2SiO_4$ – $H_2O$  через границы переходов форстерит–вадслеит и РПФ. Квадратами показаны точки экспериментов, полученные с использованием синхротронного излучения. Шкала давления Au (Tsuchiya, 2003).

Методами ИК спектроскопии и вторично-ионной массспектрометрии систематически исследованы закономерности вхождения водорода (воды) в структуру номинально безводных силикатов мантии Земли. Определены зависимости содержания  $H_2O$  в оливине, вадслеите и рингвудите от *PT*-параметров, которые легли в основу построения схемы солидусов водосодержащего пиролита (Litasov et al., 2007; 2008; 2010; Литасов, 2011). Получены данные о растворимости  $H_2O$  в Mgперовските, ферропериклазе и стишовите (Litasov et al., 2003; 2007; Литасов, 2010).

Растворимость  $H_2O$  в оливине значительно возрастает при увеличении давления и уменьшается с ростом температуры (рис. 4). Максимальные концентрации наблюдаются на солидусе системы. Для вадслеита и рингвудита не установлено существенной зависимости от давления, а с ростом температуры содержания  $H_2O$  существенно уменьшаются (рис. 4). В Fe-содержащих оливине, вадслеите и рингвудите концентрации  $H_2O$  несколько выше, чем в системах без Fe, однако эта разница находится в пределах ошибки измерений.

Растворимость H<sub>2</sub>O в форстерите была измерена в условиях низкой активности H<sub>2</sub>O в расплаве (Литасов и др., 2009) и в присутствии



Рис. 4. Содержания H<sub>2</sub>O в оливине, вадслеите и рингвудите. Данные предыдущих исследований показаны белыми кружками. Выделены данные работы (Ohtani et al., 2000) – O-00, для рингвудита. Тренды показывают средние содержания H<sub>2</sub>O в зависимости от температуры.

восстановленного флюида (с контролем буферами MMO и IW) (Sokol et al., 2010). Результаты этих работ показывают, что в системе форстерит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (с H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>)=0,5 в стартовой смеси) растворимость воды в оливине уменьшается в 2-6 раз по сравнению с системой форстерит-Н<sub>2</sub>О при 8–14 ГПа (Литасов и др., 2009). Однако, данные по системе форстерит-восстановленный С-О-Н-флюид (Sokol et al., 2010). показывают, что концентрации Н<sub>2</sub>О в оливине могут превышать таковые в системе форстерит-H<sub>2</sub>O (Bali et al., 2008; Литасов и др., 2009), повидимому, в силу более высокой активности H<sub>2</sub>O в восстановленном флюиде по отношению к Н<sub>2</sub>О-содержащему расплаву с растворенными силикатами. Предварительные данные по влиянию Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>-флюида и восстановленного С-О-Н флюида на концентрации H<sub>2</sub>O в вадслеите показывают, что они уменьшаются в 4–10 раз при давлении 15–16 ГПа и температуре 1200-1600°С (Frost, 2007; Polovinka et al., 2010) по сравнению с системой вадслеит-H<sub>2</sub>O (Litasov et al., 2010).

На основании фазовых соотношений в системах перидотит-Н<sub>2</sub>О (Litasov, Ohtani, 2002, 2003) и эклогит-H<sub>2</sub>O (Litasov, Ohtani, 2005, 2007), а также данных по растворимости H<sub>2</sub>O в мантийных минералах, была построена диаграмма солидусов водосодержащего перидотита в зависимости от содержания H<sub>2</sub>O в системе. Согласно данным, представленным на рис. 5, в пиролитовой модели переходный слой является концентратором H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>) даже при ее небольшом содержании в мантии. Данный постулат не является новым (Smyth, 1987), но детальная расшифровка солидусов в зависимости от содержания Н<sub>2</sub>О приводится впервые. На границах переходного слоя наблюдается резкое падение температуры солидуса в водосодержащих системах, что может приводить как к плавлению поднимающихся мантийных плюмов, так и плавлению при погружении субдукционных плит (Litasov, Ohtani, 2002). При содержании Н<sub>2</sub>О в пиролите 0,1 мас. % (величина, вполне вероятная для переходного слоя) падение температуры солидуса на границе 410 км составляет 200-250°С, а на границе 660 км оно будет составлять около 600°С, но только в обратном направлении. Необходимо отметить, что резкое снижение температуры солидуса может происходить не только вдоль границы 410 км, но и в пределах поля стабильности оливина при давлениях 10-14 ГПа и содержаниях H<sub>2</sub>O в системе 0,3-0,5 мас. % (рис. 5). Максимальное содержание Н<sub>2</sub>О в мантийных оливинах из кимберлитовых ксенолитов (0,02–0,04 мас. %) находится в пределах уровня насыщения оливина при параметрах 6 ГПа и 1300°С, который составляет 0,07-0,10 мас. % Н<sub>2</sub>О (с учетом пироксенов и граната). Вдоль мантийной адиабаты максимальное содержание H<sub>2</sub>O в вадслеите и рингвудите переходного слоя составляет 0,4-0,5 мас. %. С учетом присутствия других минералов (до 40% граната и пироксенов и при наличии в них до 0,1 мас. % H<sub>2</sub>O) содержание H<sub>2</sub>O в переходном слое при температуре средней адиабаты может составлять 0,3–0,35 мас. %.

Для более полной картины плавления мантии в присутствии  $H_2O$  необходимо знать ее концентрации в глубинных минералах эклогитового парагенезиса, которые пока мало изучены при давлениях выше нескольких ГПа. При давлениях выше поля стабильности лавсонита и фенгита вода может концентрироваться в акцессорном рихтерите или номинально безводных фазах. В некоторых работах при давлениях выше 15 ГПа при разложении К-амфибола наблюдалась калиевая фаза X, которая может содержать до 1,5 мас. %  $H_2O$  (Luth, 1997; Konzett, Fei, 2000). При температурах выше стабильности водосодержащих фаз ортои клинопироксены способны концентрировать до 0,2 мас. %  $H_2O$  при давлении 2–3 ГПа, однако, с повышением давления эти концентрации, как и роль самих пироксенов, уменьшаются (Hauri et al., 2006; Mierdel et



Рис. 5. Солидусы перидотита с различным содержанием  $H_2O$  в системе. Сплошной линией показана стабильность высокоплотных водосодержащих фаз и уровень насыщения в мас. %  $H_2O$  на солидусе системы. Пунктирными линиями показаны солидусы для систем с более низкими содержаниями  $H_2O$ , указанными в мас. %. Серыми линиями показаны основные фазовые переходы и мантийные *PT*-профили (рис. 3), дополнительно показаны: ОГ – средняя океаническая геотерма, ГЩ – геотерма щита. Кружком отмечено пересечение солидуса с 0,1 мас. %  $H_2O$  с мантийной адиабатой, которое примерно совпадает с границей смены теплового режима под кратонами. Фазы: Ол – оливин,  $B_d$  – вадслеит,  $P_B$  – рингвудит, Мпв – Мg-перовскит, Фп – ферропериклаз, Амф – амфибол, Серп – серпентин. Использованы данные работ (Litasov, Ohtani, 2003, 2007, 2008; Litasov et al., 2010).

al., 2007). В работах (Pawley et al., 1993; Litasov et al., 2007) отмечается, что важнейшим концентратором воды в эклогите при давлениях выше 20 ГПа может являться стишовит (до 0,32 мас. % H<sub>2</sub>O в Al-стишовите), однако концентрации H<sub>2</sub>O в других фазах практически не определялись. По данным работ (Katayama et al., 2003; Bolfan-Casanova et al., 2000) мэйджорит может содержать до 0,13 мас. % H<sub>2</sub>O при 20 ГПа и 1400–1500°C.

## Системы с СО2

Вторая часть экспериментальных исследований относится к системам силикат– $CO_2$  и карбонатитовым системам. Системы MgCO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, системы, соответствующие Na- и K-карбонатитовым расплавам, перидотитовые и эклогитовые составы в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>, многокомпонентные системы перидотит– $CO_2$  и эклогит– $CO_2$  исследованы до давлений 21–33 ГПа. С использованием синхротронного излучения было проведено исследование реакций в системах MgCO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, а также получено уравнение состояния магнезита. Кроме этого изучены системы перидотит– $H_2O$ – $CO_2$  и эклогит– $H_2O$ – $CO_2$  при давлениях 3–27 ГПа.

Системы перидотит-СО<sub>2</sub> и эклогит-СО<sub>2</sub> были исследованы как в варианте (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) (Litasov, упрошенном Ohtani, 2009, 2010), так и в многокомпонентных составах (Ghosh et al., 2009; Kiseeva et al., 2010) при различных давлениях до 21-32 ГПа. При изучении этих систем было установлено ключевое влияние Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O на плавление карбонатсодержащих перидотита и эклогита. Добавление 0,1 мас. % К<sub>2</sub>О снижало температуру солидуса на 500°С при 20 ГПа. Для систем с CO<sub>2</sub> важное значение имеют не только температуры солидуса, но и температуры стабильности магнезита и арагонита. Стабильность магнезита и арагонита в различных системах, включая системы с H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> (Литасов и др., 2011), проиллюстрирована на рис. 6-7. В сухих системах магнезит стабилен практически до уровня средней мантийной адиабаты. В эклогитовых системах его стабильность ограничена более низкими температурами, чем в перидотитовой. Однако при добавлении H<sub>2</sub>O в систему, температура стабильности магнезита резко снижается до уровня солидусов К<sub>2</sub>О-содержащих карбонатсиликатных систем (рис. 6), а сам солидус и температура стабильности водосодержащих фаз снижается до температур ниже 1000°С. При этом линии стабильности располагаются субпараллельно оси давлений, а в эклогитовой системе граница стабильности магнезита располагается на 200°С ниже, чем в перидотитовой. В большинстве перидотитовых и эклогитовых систем магнезит является единственной карбонатной фазой при давлениях выше 6-7 ГПа. Однако в некоторых эклогитовых системах с повышенным содержанием СаО стабильной фазой является



Рис. 6. Стабильность магнезита в различных карбонатсодержащих системах. Сплошными линиями показана стабильность магнезита в системах перидотит-CO<sub>2</sub> (Dasgupta, Hirschmann, 2006; Litasov, Ohtani, 2009) и перидотит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Литасов и др., 2011). Тонкими сплошными линиями показаны стабильность магнезита в системе перидотит-CO<sub>2</sub> (Ghosh et al., 2009) – G–09 и шелочной карбонатит (данные автора) – AC, а также – в системе эклогит–CO<sub>2</sub> (Dasgupta et al., 2004) - D-04. Пунктирными линиями показана стабильность магнезита в системах эклогит-CO2 (Litasov, Ohtani, 2010) и эклогит-H2O-CO2 (Литасов и др., 2011). Тонкими пунктирными линиями показаны линии декарбонатизации и плавления магнезита по данным работ (Irving, Wyllie, 1975) – (IW) и (Katsura, Ito, 1990) (KI). Точечной линией показана кривая реакции MgCO<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>=MgSiO<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> (ниже 6 ГПа это реакция декарбонатизации, выше 6 ГПа – реакция плавления, данные автора). Линия доломит=магнезит+арагонит показана по (Литасов и др., 2011). Серыми линиями показаны мантийные РТпрофили, как на рис. 3 и 5. Буквами показаны возможные зоны декарбонатизации в мантии: А – уровень реакций декарбонатизации (типа Эн + Мзт = Фо + CO<sub>2</sub>, включая декарбонатизацию расплавов); Б – плавление карбонатсодержащего перидотита, возможное вдоль геотермы щита); В – плавление магнезита в системе перидотит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при пересечении с РТ-профилем горячей сублукции: Г – плавление карбонатсолержашего эклогита вдоль геотермы шита: Д – плавление магнезита в системе эклогит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при пересечении с *РТ*профилем горячей субдукции.

арагонит. Установление его стабильности важно и с точки зрения состава океанической коры, погружающейся в зонах субдукции, где осадки и измененные базальты содержат кальцит и, соответственно, обогащены CaO. Стабильность арагонита изучена меньше по сравнению с



Рис. 7. Стабильность кальцита/арагонита в различных карбонатсодержащих системах. Сплошными линиями показана стабильность арагонита в системе эклогит– $CO_2$ : ST–03 – (Shirasaka, Takahashi, 2003) и E+ $CO_2$  – (Kiseeva et al., 2010), а также кривые плавления кальцита/арагонита (CaCO<sub>3</sub> и CMS+CO<sub>2</sub>) по данным работы (Wyllie, Huang, 1976) и кривая реакции CaCO<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>=CaSiO<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> (ниже 10 ГПа это реакция декарбонатизации, выше 10 ГПа – реакция плавления, данные автора). Серой точечной линией для сравнения показана стабильность Na-арагонита (Na-араг) и, для сравнения, магнезита (Мзт) (по рис. 6) в системе щелочной карбонатит (данные автора). Серыми линиями показаны мантийные *PT*–профили, как на рис. 3 и 5.

магнезитом (рис. 7). Реакция декарбонатизации  $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$  располагается при температурах выше мантийной адиабаты и выше сходной реакции для магнезита.

В системах щелочных карбонатитов температура стабильности Naарагонита ниже температуры стабильности магнезита из-за повышенной растворимости Na<sub>2</sub>O (Litasov et al., 2010). В системах эклогит–CO<sub>2</sub> арагонит стабилен при температурах 1200°С и ниже (при давлении ниже 7 ГПа) (рис. 7) (Shirasaka, Takahashi, 2003; Kiseeva et al., 2010).

#### Системы с С-О-Н-флюидом

Заключительная часть экспериментов касается равновесий мантийных пород с восстановленными флюидами при давлении 3–16 ГПа. Результаты экспериментов в перидотитовой и эклогитовой системах с восстановленным составом С–О–Н–флюида при контроле со стороны буферов ММО (Мо–МоО<sub>2</sub>) и IW (Litasov et al., 2011) представлены на рис. 8. Максимальная температура опытов была ограничена 1600°С из-за плавления железа при более высокой

температуре, поэтому при высоких давлениях 12–16 ГПа не везде удалось достичь температуры плавления (солидуса). Эксперименты проводили по методике, описанной в работах (Sokol et al., 2009, 2010), модифицированной для высоких давлений (Litasov et al., 2011). В качестве источника флюида использовали стеариновую кислоту, а плавление идентифицировали по наличию дендритовой закалочной текстуры в образце после опытов.

В перидотитовой системе для обоих буферов температура солидуса в системе перидотит-восстановленный С-О-Н-флюил сушественно выше солидусов в системах с  $H_2O$  и  $CO_2$  (рис. 8), но ниже на 300–400°C кривой плавления «сухого» перилотита при 15 ГПа. Солидусы для эклогитов 50–100°C. располагаются ниже перидотитовых на В изученном интервале лавлений (3-16 ГПа) не наблюдалось существенного выполаживания кривой солидуса, характерного для систем с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.



Рис. 8. Положение солидусов в системах перидотит-С-О-Н-флюид (А) и эклогит-С-О-Н-флюид (Б) по данным работы (Litasov et al., 2011) при контроле OB-условий с помощью буферов MMO (Мо-МоО<sub>2</sub>) и IW (Fe-FeO). ТС – положение солидуса в системе перидотит-С-О-Н-флюид при *f*O<sub>2</sub>=IW+1 (Taylor, Green, 1988). Тонкой сплошной линией показаны поля стабильности водосодержащих фаз (рис. 5). Штрихпунктирной линией на рис. Б для сравнения показан солидус перидотита при контроле буфером IW по рис. А. Также показано смещение линии устойчивости клинопироксена (Кп) в сторону высоких давлений по сравнению с системой эклогит-Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>. Серыми линиями показаны основные фазовые переходы и солидусы «сухих» систем, а также мантийные *РТ*-профили по рис. 3 и 5. Фазы: Ол – оливин, Гт – гранат, Оп – ортопироксен, Кп – клинопироксен, Фл – флюид.

Состав флюида в опытах не определяли. Оценка состава флюида по уравнениям состояния реального газа (Zhang, Duan, 2009) показывает, что для Мо-буфера основным компонентом является  $H_2O$  и ее содержание увеличивается с ростом температуры и давления. Для Fe-буфера основным компонентом является метан, но с ростом температуры и давления также начинает доминировать  $H_2O$ . Дополнительными компонентами являются этан или водород.

Характерной особенностью перидотитовой системы восстановленным флюидом является обогащение расплава кремнеземом (44-47 мас. % SiO<sub>2</sub>, в пересчете на сухой остаток, то есть, приведенные к 100 %) при Мg# = 80-83. Полученные расплавы близки к составам в работе (Jakobsson, Holloway, 2008) для системы перидотит-С-О-Нфлюид при fO<sub>2</sub> на уровне буфера IW. При этом расплавы в цитируемой работе образовались при более низких температурах (1200-1300°С при 5-12 ГПа) (рис. 8). Составы расплавов в эклогитовой системе также характеризуются высоким содержанием SiO<sub>2</sub> (45-50 мас. %), но имеют меньшую магнезиальность, Мg# = 42-69. Они существенно отличаются от расплавов в перидотитовой системе более высокими содержаниями CaO, FeO, TiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O (рис. 9). Также нужно отметить, что расплавы, полученные при плавлении перидотита и эклогита в присутствии восстановленного С-О-Н флюида, близки к расплавам в системах перидотит-Н<sub>2</sub>О и эклогит-Н<sub>2</sub>О, соответственно.



Рис. 9. Составы расплавов в системах перидотит-С-О-Н-флюид и эклогит-С-О-Н-флюид на диаграмме Са-Мg-Fe. Мо – буфер ММО, Fe – буфер IW. Буквами показаны стартовые составы перидотита (P) и эклогита (E). Для сравнения показаны составы расплавов в системе перидотит-С-О-Н-флюид при 5–12 ГПа из работы JH-08 (Jakobsson, Holloway, 2008). *Треугольником* показан стартовый состав перидотита из этой работы. Показаны поля составов углеродистых агрегатов в перидотитовой (сплошная линия) и эклогитовой (пунктирная линия) системах по данным работы (Litasov et al., 2011).

В углеродистом агрегате, который всегда присутствует в продуктах опытов, кроме алмаза и графита, наблюдаются многочисленные тонкодисперсные структуры, радиальные разводы, включения и т.д. Возможно, что эти включения характеризуют компоненты, растворенные в составе флюида при высоких *РТ*–параметрах. Анализ таких агрегатов расфокусированным пучком зонда дает составы с суммами до 30–35 мас.%. Они соответствуют составам расплавов, оцененных для перидотитов (рис. 9). Анализы углеродистых агрегатов в эклогитовой системе отличаются от перидотитовой при тех же суммах 25–41 мас. % (рис. 9).

## Глава 5. РОЛЬ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ГЛУБИННОМ ПЛАВЛЕНИИ И ДИНАМИКЕ МАНТИИ ЗЕМЛИ

## Положение солидусов в различных системах

Экспериментальное исследование многочисленных перидотитовых и эклогитовых систем с летучими компонентами системы С-О-Н показало широкие вариации положения солидусов в зависимости от fO<sub>2</sub>, состава летучих и состава самой системы. В целом, кривые плавления в эклогитовой системе всегда ниже солидусов в перидотитовой системе. Факторы, контролирующие положение солидусов в перидотитовой и эклогитовой системах, принципиально различаются. В системах с H<sub>2</sub>O солидус зависит от растворимости H<sub>2</sub>O в номинально безводных силикатах. При этом солидусы в системе перидотит-H<sub>2</sub>O в пределах переходного слоя могут располагаться на 300-400°С выше солидусов водосодержащего эклогита, что связано с высокой растворимостью Н<sub>2</sub>О в вадслеите и рингвудите (рис. 5). В системах с СО<sub>2</sub> солидус контролируется наличием и количеством щелочей в системе. Добавление небольшого количества К<sub>2</sub>О (0,1-0,3 мас. %) способно понизить солидус карбонатсодержащего эклогита на 400-500°С при 21 ГПа. Само содержание CO<sub>2</sub> в системе имеет меньшее влияние на положение солидуса. Стабильность карбонатов – магнезита и арагонита – в меньшей степени зависит от содержания щелочей, но резко снижается при добавлении H<sub>2</sub>O в систему (рис. 6). В перидотитовых и эклогитовых с гипотетическим восстановленным С-О-Н-флюидом системах солидусы располагаются при более высокой температуре, чем в системах с СО2 и H2O. Однако они все равно существенно ниже «сухих» солидусов на 300-400°С при 16 ГПа (рис. 8). Пример эмпирического солидуса перидотита эклогита расчета И на основании экспериментальных данных показан на рис. 10А. Модель *f*O<sub>2</sub> показана на рис. 10Б относительно буфера IW. При всех условиях солидус эклогита будет ниже солидуса перидотита, обеспечивая предпочтительное плавление эклогита (или перидотит-эклогитовой «эвтектики»). B

23



Рис. 10. А) Пример солидуса перидотита и эклогита при  $fO_2$  параметрах заданных кривыми А–Б на рис. Б. Жирные линии показывают солидус перидотита (сплошная) и эклогита (пунктирная) в равновесии с CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O–флюидом, содержание H<sub>2</sub>O в системе не превышает 0,1 мас. %. В пределах нижней мантии положение этих солидусов пока не определено. Серыми линиями показаны мантийные *PT*–профили (см. рис. 3 и 5). Пунктиром отмечено положение эвтектики в системе Fe–C (Nakajima et al., 2009). Б) Зависимость значений  $fO_2$  (относительно буфера IW), рассчитанных для гранатового перидотита вдоль *T*–профиля геотермы щита от давления – кривая А. Кривая «FeNi-металл» рассчитана для перидотита по уравнениям в работе (Frost, McCammon, 2008). Кривая Б соответствует изменению  $fO_2$  в результате выделения металлической фазы, кривая В показывает метастабильную экстраполяцию А без осаждения металла. Показано положение буферов EMOG/D (энстатит + магнезит = форстерит + графит/алмаз + O<sub>2</sub>) и FMQ (фаялит + O<sub>2</sub> = магнетит + SiO<sub>2</sub>).

восстановительной обстановке первым расплавом на уровне *PT*-профилей между средней адиабатой и субдукцией является жидкость в системе Fe–S–C. Редокс–плавление происходит при пересечении линии IW=0, так как система теряет контроль со стороны буфера IW. Положение этой границы нельзя точно привязывать к глубинам 200–250 км, она может располагаться как на большей, так и на меньшей глубине. Наклон кривых солидусов после пересечения с линией IW=0 изменяется в сторону систем с большей окисленностью, но не резко, а в соответствии с постепенным изменением значений  $fO_2$  и в зависимости от растворимости H<sub>2</sub>O в силикатах.

#### Переходный слой как резервуар H<sub>2</sub>O

При температурах мантийной адиабаты переходный слой может содержать до 0,30–0,35 мас. % H<sub>2</sub>O из-за высокой растворимости H<sub>2</sub>O в вадслеите и рингвудите. Вряд ли возможно определить точное количество воды в переходном слое, но вариант с его насыщением до уровня 0,3–0,4 мас. % H<sub>2</sub>O, по крайней мере, в некоторых зонах мантии,

не кажется невероятным. В пользу этого свидетельствует ряд фактов. Вопервых, переходный слой неотвратимо служит «губкой» для воды или водорода, которые поступают как из верхней мантии с холодными субдукционными плитами, так и из нижней мантии, если в ней находятся излишки водорода. Удаление Н<sub>2</sub>О из переходного слоя в верхнюю мантию также не очевидно из-за высокой плотности водосодержащих расплавов, которые могут концентрировать до 6 мас. % H<sub>2</sub>O на границе перехода оливин-вадслеит, оставаясь при этом тяжелее оливиновой матрицы (Matsukage et al., 2005; Sakamaki et al., 2006). Проникновение H<sub>2</sub>O в верхнюю мантию, таким образом, возможно: (a) в виде восстановленного флюида; (б) в составе карбонатсодержащего расплава; (в) в составе «мокрого» плюма (в вадслеите, насыщенном H<sub>2</sub>O и имеющим меньшую плотность, что достаточно для всплывания диапира (Richard, Iwamori, 2010). Возможность присутствия расплава выше границы 410 км фиксируется по низкоскоростным сейсмическим аномалиям. Низкоскоростные аномалии с понижением V<sub>S</sub> на 4-5% фиксируются поверх границы 410 км (Revenaugh, Sipkin, 1994, Vinnik, Farra, 2007) и иногда распространяются от нее выше (410-300 км), как, например, под Калифорнией (Song, Helmberger, 2006). Во-вторых, в переходном слое фиксируются аномалии высокой электропроводности, например, под Филиппинским морем (Fukao et al., 2004). В-третьих, при наличии H<sub>2</sub>O в переходном слое находится объяснение профилям сейсмических скоростей, которые не согласуются с моделями «сухого» пиролита или смеси перидотита и эклогита (Anderson, 2007). Одним из объяснений аномального градиента скоростей в переходном слое является неоднородное распределение H<sub>2</sub>O от высоких концентраций в верхней части переходного слоя до низких концентраций в его нижней части (Jacobsen, Smyth, 2006).

Тем не менее, граница 410 км может рассматриваться в качестве важнейшего уровня дегидратации в мантии, если спусковым крючком к дегидратации будет привнос карбонатов или других соединений углерода. Как отмечалось, для системы перидотит– $H_2O$ , даже при концентрациях в 1000 ppm (которые наблюдаются в некоторых источниках МОRB и OIB), на границе 410 км температура солидуса уменьшается на 200°С (рис. 5). В верхней мантии при вероятном содержании  $H_2O < 1000$  ppm плавление начинается при достижении изолиний насыщения водой оливина и пироксенов. При температуре мантийной адиабаты этот уровень соответствует границе литосферы и астеносферы в корневой части кратонов (8 ГПа и 1450°С) (рис. 5).

На границе 660 км наблюдается обратная картина. Водонасыщенный переходный слой контактирует с относительно «сухой» нижней мантией. Кроме того, на этой границе возможен скачок  $fO_2$ , по крайней мере на

1 порядок, из-за высокого содержания Fe<sup>3+</sup> в Mg-перовските. При прохождении субдукционных плит через границу 660 км возможна либо декарбонатизация и плавление с взаимодействием с нижней частью переходного слоя, либо восстановление карбонатов до CH<sub>4</sub> или алмаза, при взаимодействии с породами нижней мантии (температурный градиент между слэбом и окружающими породами нижней мантии будет стираться).

Приведенные выше максимальные концентрации Н<sub>2</sub>О в переходном слое рассчитаны по данным, полученным в системах силикат-Н<sub>2</sub>О. Присутствие карбонатов или восстановленного С-О-Н-флюида существенным образом меняют растворимость H<sub>2</sub>O в силикатах и, как следствие, температуры солидусов в переходном слое. Изучение этой проблемы является важной задачей лля последующих экспериментальных исследований. Первые данные (Sokol et al., 2010) показывают, что концентрации Н<sub>2</sub>О в силикатах в восстановительной обстановке (CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O флюид) могут быть как ниже, так и выше, чем в системах с Н<sub>2</sub>О.

#### Влияние H<sub>2</sub>O на фазовые переходы в мантии

В работе (Litasov et al., 2006) проводится детальный анализ данных, полученных для перехода оливин-вадслеит, и их сравнение с геофизическими данными по границе 410 км. Данные глобальной сейсмотомографии показывают вариации глубин границы 410 км от ±10 до ±20 км (Flanagan, Shearer, 1998, 1999; Gu, Dziewonski, 2002). Однако данные региональных исследований показывают смещения границы 410 км на 50-60 км вверх в некоторых областях мантии, связанных с зонами субдукции (Collier, Helffrich, 2001; Tibi, Wiens, 2005). Такие аномалии нельзя объяснить одним лишь температурным градиентом. Полученные экспериментальные данные показывают, что эти аномалии могут свидетельствовать повышенных концентрациях H<sub>2</sub>O 0 субдукционного происхождения.

Фиксируемая геофизическими методами размытая граница 410 км, когда смена сейсмических скоростей происходит не скачкообразно, а постепенно, может быть связана с увеличением ширины зоны оливин-вадслеитового перехода в присутствии  $H_2O$ . Ширина таких «утолщений», например, в Средиземноморском регионе достигает 35 км (Van der Meijde et al., 2003). Экспериментальные данные (глава 4) позволяют сделать численные оценки для интерпретации геофизических данных. Значительный интервал области перехода оливин-вадслеит шириной 20–35 км, согласуется с содержаниями  $H_2O$  в оливине 0,1–0,2 мас. % и вадслеите 0,4–0,8 мас. %.

Для сейсмической границы 660 км средние глубины варьируют в пределах 650-670 км. Во многих работах показано, что в зонах субдукции граница 660 км смещается вглубь до 40-50 км. Это было установлено, например, для субдукционных зон Тонга (Niu, Kawakatsu, 1995), Изу-Бонин (Wick, Richards, 1993; Castle, Creager, 1998; Collier. Helffrich, 2001), Мариана, Юж. Америки (Vidale, Benz, 1992). Смещение границы 660 км в сторону меньших глубин на 10-15 км зафиксировано для Исландии (Shen et al., 1998), Гавайев (Li et al., 2000) и Южной части Тихого океана (Niu et al., 2000) и, возможно, связано с прогревом мантийными плюмами. Смещение границы 660 км вверх на 10-15 км вполне может объясняться влиянием температуры, даже с учетом наклона  $\partial P / \partial T$  для границы РПФ, установленного слабого в экспериментах. Присутствие 0,5-1,0 мас. % Н<sub>2</sub>О (и даже меньше) в составе перидотита может объяснить смещение границы 660 км в сторону больших глубин в зонах субдукции.

## «Большой» мантийный клин и карбонаты

В недавних работах предложена модель «большого» мантийного погружении которая заключается в водосодержащей клина. субдукционной плиты и ее стагнации в переходном слое. При прогреве стагнирующего слэба происходит отделение водосодержащего расплава, который поднимается вверх, вызывая образование очагов плавления в верхней мантии и магматизм на поверхности (Зорин и др., 2006; Ivanov, 2007; Maruyama et al., 2009; Zhao, Ohtani, 2009; Отани, Джао, 2009). Вариацией этой модели является слэб Фараллон, погружающийся под Североамериканский континент и уходящий глубоко в нижнюю мантию. Для него предполагается отделение «мокрого» плюма на уровне примерно 660 км (van der Lee et al., 2008).

Подъем водосодержащего расплава в этой модели вряд ли возможен, так как в первую очередь вода будет связываться в рингвудите и вадслеите переходного слоя. Количество воды, которое сохраняется при погружении субдукционной плиты ниже уровня островодужного вулканизма, составляет не более 0,1 мас. % в верхних 10 км плиты и превышает эти значения только в случае самых холодных плит (Kerrick, Connolly, 2001; Poli, Schmidt, 2002). Данные концентрации находятся на уровне содержаний  $H_2O$  в источнике базальтов океанических островов и обогащенных базальтов срединно-океанических хребтов и не могут приводить к серьезным последствиям в виде крупномасштабного плавления мантии.

Присутствие карбонатов должно менять особенности плавления субдуцированных плит. В большинстве случаев (за исключением горячих *PT*-режимов субдукции, где возможна потеря до 25% CO<sub>2</sub>), карбонаты сохраняются в составе субдуцируемых плит при прохождении области плавления в мантийном клине (van Keken et al., 2002; Syracuse et al., 2010). Пересечение субдукционных *PT*-профилей с солидусами

карбонатсодержащих перидотитов и эклогитов (рис. 5-7), должно приводить к плавлению карбонатов. Возможность существования карбонатов на этих глубинах подтверждается находками карбонатов в нижнемантийных алмазах (Brenker et al., 2007), а также косвенными ланными о равновесии нижнемантийных включений в алмазах с карбонатитовыми расплавами (Walter et al., 2008). Подобные находки свидетельствуют либо о термодинамической стабильности карбонатов, которая при современном понимании вопроса маловероятна, либо о том, что погружающиеся субдукционные плиты сохраняют окисленное состояние вплоть до уровня нижней мантии и их буферная емкость не окружающей восстановленной мантией подавляется в силу кинетического эффекта. Последний связан, в том числе, с малыми скоростями диффузии кислорода в силикатной мантии (Dobson et al. 2008). На рис. 11 представлена модель образования «мокрых» (карбонатводных) плюмов при взаимодействии слэба с породами переходного слоя, которая может рассматриваться как наиболее близкая к реальности модификация моделей «большого» мантийного клина. В основу этой концепции положено допущение о том, что переходный слой содержит больше Н<sub>2</sub>О, чем верхняя мантия, а погружающийся слэб содержит существенное количество карбонатов в своей верхней части. С учетом изложенного выше, даже при концентрациях H<sub>2</sub>O в вадслеите и рингвудите в 5-6 раз ниже максимальных (что возможно при низкой fO<sub>2</sub> в переходном слое), взаимодействие пород переходного слоя с субдуцируемыми карбонатами будет приводить к выделению Н<sub>2</sub>О из силикатов в расплав из-за низкой активности H<sub>2</sub>O в карбонатсодержащем расплаве, образующемся при плавлении субдукционной плиты и, наоборот, выделившаяся вода будет дополнительно способствовать плавлению карбонатов (рис. 6).

В модели, показанной на рис. 11, в момент времени  $t_1$  – образуется участок локального плавления над зоной дегидратации, ограниченный буферной емкостью расплавленного материала субдукционной плиты и количеством воды выделившейся из пород переходного слоя. Процесс плавления в окружающей (вышележащей) мантии затухает при полном восстановлении карбонатов до алмаза или CH<sub>4</sub>. В момент времени  $t_2$  при поступлении новой порции субдуцированного материала участок плавления и окисления развивается выше по разрезу, проходя по уже переработанному участку окисленной мантии, и так далее. Процесс может быть как пульсационным, так и постоянным, с постепенным продвижением переработанной окисленной зоны вверх по разрезу по мере погружения субдукционной плиты. Выше границы 200–250 км происходит последний этап редокс–плавления и образование H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–обогащенных магм. Кроме собственно плавления карбонатов, зоны 3 и 4

28



Рис. 11. Схематическая модель плавления и декарбонатизации субдукционной плиты, совмещенная с моделью дегидратации переходного слоя в мантии Земли. Обозначенный черным цветом слой над перидотитовым, включает океаническую кору и верхнюю часть перидотитового слоя, содержащую карбонаты и воду. IW – значение ∆logfO<sub>2</sub> (IW) в лог. ед. выше (+) или ниже (-) буфера. Уровни декарбонатизации и плавления: 1 – плавление в мантийном клине под островной дугой, удаление большей части H<sub>2</sub>O и до 25% CO<sub>2</sub>; 2 – декарбонатизация плиты в случае самых горячих РТ-профилей субдукции; 3 – декарбонатизация эклогита (рис. 6) и частичная дегидратация вадслеита при пересечении границы 410 км за счет снижения активности Н<sub>2</sub>О в гипотетическом сосуществующем расплаве: 4 – декарбонатизация и дегидратация перидотита (и эклогита, рис. 6) инициирующая дегидратацию рингвудита при стагнации слэба в переходном слое: 5 и 6 – уровни задержек и образования вторичных источников при пересечении с границами 410 км и зоной выделения металла. А – возможное направление восходящего потока, если он увлекается обратным течением вдоль границы слэба (Добрецов, 2010).  $t_{I-}$ *t*<sub>4</sub> – время, условно показывающее стадии пульсационного или непрерывного процесса плавления и окисления мантии над зоной субдукции. Серыми стрелками показано развитие вторичных участков плавления. В пределах субдуцирующей плиты показан перегиб границы перехода оливин-вадслеит.

создают условия для развития деформаций и образования «мокрых» плюмов, что также способствует сегрегации и перемещению расплава. Глубинный тепловой источник в данном процессе естественно облегчает создание отмеченных зон, насыщенных флюидом/расплавом.

Иллюстрацией данной модели может быть образование низкоскоростной аномалии над зоной субдукции без источника тепла под ней. Характерная картина наблюдается под Восточными США, где низкоскоростная аномалия располагается над слэбом Фараллон, начинаясь с глубины 500–660 км (van der Lee et al., 2008).

## Роль эклогитов при плавлении мантии

Как показано выше, эклогитовые системы с летучими компонентами плавятся при более низкой температуре по сравнению с перидотитовыми системами. Разница, как в температурах солидусов, так и в температурах стабильности карбонатов составляет до 100-200°С при давлениях выше 6 ГПа. Следовательно, в условиях плавления, обусловленного тепловыми и/или химическими аномалиями, эклогиты будут плавиться первыми и обогащать расплав своими компонентами. Отмеченная разница в 100-200°С может приводить даже к избирательному плавлению эклогитов в перидотитовой матрице. Данный тезис находит подтверждение в современных моделях мантийного магматизма, где отмечается важная роль эклогитов и гибридных пироксенитов (образующихся при реакции базальтоидных расплавов с перидотитами в мантии) в источниках различных базальтоидов. На основании редкоэлементного состава фенокристаллов оливина был сделан вывод, что доля пироксенитов и эклогитов в составе MORB составляет 10-30 %, базальтах ОІВ и континентальных базальтах – до 60 % и больше, а в коматиитах – 20-30% (Sobolev et al., 2005; 2007). Подчеркивается, что в мантийном плавлении доля рециклингового компонента достигает 30 %. Подобное плавление может происходить и в «сухих» условиях (без летучих), так как солидус сухого эклогита также располагается ниже перидотитового по температуре (рис. 9). Однако практически во всех моделях образования базальтов, например MORB или OIB, отмечается существенная роль летучих, которая сказывается даже при малых их концентрациях.

Кроме отмеченных разделов, связанных с защищаемыми положениями работы, в главе 5 кратко рассмотрены составы расплавов в системах разного состава и их связь с мантийными магмами, которые можно наблюдать на поверхности Земли. Составы частичных выплавок, определенных в экспериментах при давлении выше 6-7 ГПа, естественно, нельзя напрямую сравнивать с породами на поверхности, так как даже при скоростном подъеме (например, кимберлитов) происходит глубокая эволюция первичного расплава. В целом, при давлении выше 6-7 ГПа карбонатитовые (и, вероятно, родоначальные кимберлитовые) магмы могут выплавляться только при концентрациях H<sub>2</sub>O в системе, не превышающих уровень растворимости H<sub>2</sub>O в номинально безводных силикатах. В остальных случаях, включая восстановленные обстановки в присутствии CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O флюида, плавление приводит к образованию базальтоидных расплавов с высоким содержанием SiO<sub>2</sub> (>40–45 мас. %). В редких случаях образуются несмесимые карбонатитовые и силикатные расплавы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводится анализ экспериментальных данных, моделирующих процессы фазообразования в главных мантийных породах (перидотит и эклогит) в присутствии окисленного (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>) при 3–32 ГПа и восстановленного (H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O) флюида в интервале давлений 3–16 ГПа. Эксперименты позволили сделать ряд выводов, имеющих важное значение для мантийной петрологии.

Для более широкого интервала давлений показано, что плавление мантийного вещества контролируется как изменением температуры, так и изменением окислительно-восстановительных условий. Повышение  $fO_2$ вызывает редокс-плавление. Обоснована роль границы стабильности свободной фазы железа, которая может совпадать с границей литосферы и астеносферы под кратонами (200-250 км), а также границы 410 км при редокс-плавлении, и плавлении, вызванном декарбонатизацией и легилратацией. В молели «большого» мантийного клина лля стагнирующих слэбов аргументирована ведущая роль субдуцированных карбонатов, и второстепенное значение Н2О. Эклогитовые системы с летучими компонентами плавятся при более низкой температуре по сравнению с перидотитовыми системами (разница составляет до 100-200°С). Следовательно, в мантии может происходить предпочтительное плавление эклогитов, обогащенных летучими компонентами.

Анализ моделей перемещения флюида/расплава сквозь мантийные породы позволяет сделать вывод, что все сейсмические, тектонические и геохимические границы в недрах Земли являются геохимическими барьерами, играющими ключевую роль в распределении и миграции летучих компонентов в мантии Земли, а тектонически ослабленные, деформированные, напряженные области всегда являются концентраторами и проводниками флюидов (Добрецов, 1981). На этих границах ожидается смена состава флюида, обеспечивающая плавление. Декарбонатизация и дегидратация участков мантии, где солидусы карбонатсодержащих субдукционных пород пересекают мантийные РТпрофили, провоцирует образование таких ослабленных областей и может приводить к появлению долгоживущих аномалий, сходных с мантийными плюмами

31

#### Основные публикации по теме диссертации

#### Монографии и главы в монографиях

1. **Litasov K.D.**, Taniguchi H. Mantle evolution beneath Baikal rift – Sendai, Japan: Center for Northeast Asian Studies, Tohoku University, CNEAS Monograph Series, 2002. – V.5 – 221p.

2. Litasov K.D., Ohtani E., Sano A. Influence of water on major phase transitions in the Earth's mantle / Earth Deep Water Cycle. Editors S.D. Jacobsen and S. van der Lee, Washington DC: American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 2006. – V.168 – P.95–111.

3. **Litasov K.D.**, Ohtani E., Effect of water on the phase relations in the Earth's mantle and deep water cycle / Advances in High–Pressure Mineralogy. Editor E. Ohtani. Geological Society of America Special Paper, 2007. – V.421, P.115–156.

#### Статьи в научных рецензируемых журналах по перечню ВАК

1. Литасов К.Д., Добрецов Н.Л., Соболев А.В. Свидетельства реакционного просачивания расплава в верхней мантии из базальтов Витимского и Удоканского вулканических полей Забайкалья // Доклады Академии Наук. – 1999. – Т.368. – №4. – С.525–529.

2. Литасов К.Д., Литасов Ю.Д. Биотит в мегакристовых ассоциациях из щелочных базальтоидов Витимского плато // Геохимия. – 1999. – Т.37. – №3. – С.251–262.

3. Литасов К.Д., Литасов Ю.Д., Мехоношин А.С., Мальковец В.Г. Минералогия мантийных ксенолитов из плиоценовых базанитов р. Джилинда (Витимское вулканическое поле) // Геология и геофизика. – 2000. – Т.41. – №11. – С.1534–1556.

4. Литасов К.Д., Литасов Ю.Д., Мехоношин А.С., Мальковец В.Г. Геохимия клинопироксенов и петрогенезис мантийных ксенолитов из плиоценовых базанитов р. Джилинда (Витимское вулканическое поле) // Геология и геофизика. – 2000. – Т.41. – №11. – С.1557–1574.

5. Litasov K.D., Foley S.F., Litasov Y.D. Magmatic modification and metasomatism of the subcontinental mantle beneath the Vitim volcanic field (East Siberia): evidence from trace element data on pyroxenite and peridotite xenoliths from Miocene picrobasalt // Lithos. -2000. - V.54. - P.83-114.

6. Литасов К.Д., Отани Э., Танигучи Х. Фазовая диаграмма пиролита в системе CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при давлении до 25 ГПа // Доклады Академии Наук. – 2001. – Т.378. – №5. – С.660–662.

7. Литасов К.Д., Отани Э., Добрецов Н.Л. Устойчивость водосодержащих фаз в мантии Земли // Доклады Академии Наук. – 2001. – Т.378. – №2. – С.238–241.

8. Ohtani E., Toma M., **Litasov K.D.**, Kubo T., Suzuki A. Stability of hydrous silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2001 - V.124 - P.105 - 117.

9. Ohtani E., **Litasov K.D.**, Suzuki A., Kondo T. Stability field of new hydrous phase,  $\delta$ -AlOOH, with implications for water transport into the deep mantle // Geophysical Research Letters. – 2001. – V.28. – P.3991–3994.

10. Litasov K.D., Ohtani E., Taniguchi H. Melting relations of hydrous pyrolite in CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at the transition zone pressures // Geophysical Research Letters. – 2001. – V.28. – P.1303–1306.

11. Litasov K.D., Ohtani E. Phase relations and melt compositions in CMAS–pyrolite– $H_2O$  system up to 25 GPa // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2002. – V.134. – P.105–127.

12. Litasov K.D., Ohtani E. Hydrous solidus of CMAS–pyrolite and melting of mantle plumes at the bottom of the upper mantle // Geophysical Research Letters. – 2003. – V.30. – №22. – P.2143, doi: 10.1029/2003gl018318.

13. Litasov K.D., Ohtani E. Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite– $H_2O$  system up to 25 GPa // Physics and Chemistry of Minerals. – 2003. – V.30. – P.147–156.

14. Litasov K.D., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. Water solubility in Mg–perovskites, and water storage capacity in the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2003. – V.211. – P.189–203.

15. Litasov K.D., Ohtani E., Suzuki A., Kawazoe T., Funakoshi K. Absence of density crossover between basalt and peridotite in the cold slabs passing through 660 km discontinuity // Geophysical Research Letters. – 2004. – V.31. – P.L24607, doi: 10.1029/2004gl021306.

16. Ohtani E., **Litasov K.D.**, Hosoya T., Kubo T., Kondo T. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2004. V.143–144. P.255–269.

17. Литасов К.Д., Отани Э. Соотношение Al–содержащих фаз NAL и CF в нижней мантии // Геология и геофизика. – 2004. – Т.45. – №11. – С.1313–1325.

18. Литасов К.Д., Отани Э. Влияние воды на субдукцию океанической коры в нижнюю мантию // Геология и геофизика. – 2004. – Т.45. – №12. – С.1427–1433.

19. Litasov K.D., Ohtani E. Phase relations in hydrous MORB at 18-28 GPa: implications for heterogeneity of the lower mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2005. - V.150. - P.239-263.

20. Litasov K.D., Ohtani E., Sano A., Suzuki A., Funakoshi K. In situ X-ray diffraction study of post-spinel transformation in a peridotite mantle: Implication for the 660-km discontinuity // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V.238. – P.311–328.

21. Litasov K.D., Ohtani E., Sano A., Suzuki A., Funakoshi K. Wet subduction versus cold subduction // Geophysical Research Letters. – 2005. – V.32. – №13. – P.L13312, doi: 10.1029/2005gl022921.

22. Vanpeteghem C.B., Angel R.J., Ross N.L., Jacobsen S.D., Litasov K.D., Ohtani E. Al, Fe substitution in  $MgSiO_3$  perovskite structure: A single–crystal X–ray diffraction study // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2006. – V.155. – P.96–103.

23. Sano A., Ohtani E., **Litasov K.D.**, Kubo T., Hosoya T., Funakoshi K., Kikegawa T. In situ X–ray diffraction study of effect of water on garnet–perovskite transformation in MORB and implication for penetrating oceanic crust into the lower mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2006. - V.159. - P.118-126.

24. Ohtani E., Litasov K.D., Effect of water on mantle phase transitions // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. -2006. - V.62. - P.397-420.

25. Litasov K.D., Kagi H., Shatskiy A., Ohtani E., Lakshtanov D.L., Bass J.D., Ito E. High hydrogen solubility in Al–rich stishovite and water transport in the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2007. – V.262. – P.620–634.

26. Litasov K.D., Ohtani E., Kagi H., Jacobsen S.D., Ghosh S. Temperature dependence and mechanism of hydrogen incorporation in olivine at 12.5–14.0 GPa //

Geophysical Research Letters. - 2007. - V.34. - №16. - P.L16314, doi: 10.1029/ 2007gI030737.

27. **Litasov K.D.**, Ohtani E., Ghosh S., Nishihara Y., Suzuki A., Funakoshi K. Thermal equation of state of superhydrous phase B to 27 GPa and 1373 K // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2007. -V.164. -P.142–160.

28. **Ghosh S.**, Ohtani E., Litasov K.D., Suzuki A., Sakamaki T. Stability of carbonated basaltic melt at the base of the Earth's upper mantle // Geophysical Research Letters. – 2007. – V.34. – P.L22312, doi: 10.1029/2007GL031349.

29. Litasov K.D., Fei Y.W., Ohtani E., Kuribayashi T., Funakoshi K. Thermal equation of state of magnesite to 32 GPa and 2073 K // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2008. - V.168. - P.191-203.

30. Litasov K.D., Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> to the lower mantle depths // Physics of the Earth and Planetary Interiors. -2009. - V.177. - P.46-58.

31. **Litasov K.D.**, Ohtani E. Phase relations in the peridotite–carbonate–chloride system at 7.0-16.5 GPa and the role of chlorides in the origin of kimberlite and diamond // Chemical Geology. -2009. - V.262. - P.29-41.

32. **Ghosh S.**, Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // Chemical Geology. -2009. - V.262. - P.17-28.

33. Shatskiy A., **Litasov K.D.**, Shinoda K., Matsuzaki T., Yamazaki D., Yoneda A., Ito E., Katsura T. Single crystal growth of wadsleyite // American Mineralogist. – 2009. – V.94. – P.1130–1136.

34. Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Кацура Т., Отани Э. Растворимость воды в форстерите при давлении 8–14 ГПа // Доклады Академии Наук. – 2009. – Т.425. – №4. – С.522–526.

35. Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Кацура Т., Отани Э. Вхождение водорода в структуру форстерита в системах Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-C при давлении 7,5-14,0 ГПа // Геология и геофизика. – 2009. – Т.50. – №12. – C.1456–1469.

36. Литасов К.Д. Влияние  $Al_2O_3$  на содержание воды в периклазе и ферропериклазе при давлении 25 ГПа // Геология и геофизика. – 2010. – Т.51. – №6. – С.827–834.

37. Litasov K.D., Ohtani E. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO– $Al_2O_3$ -MgO–SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // Earth and Planetary Science Letters. – 2010. – V.295. – P.115–126.

38. Litasov K.D., Shatskiy A., Fei Y., Suzuki A., Ohtani E., Funakoshi K. Pressure–volume–temperature equation of state of tungsten carbide to 32 GPa and 1673 K // Journal of Applied Physics. – 2010. – V.108. – P.053513, doi:10.1063/1.3481667.

39. Litasov K.D., Safonov O.G., Ohtani E., Origin of Cl-bearing silica-rich melt inclusions in diamond: experimental evidence for eclogite connection // Geology. -2010. - V.38. - P.1131-1134.

40. Sokol, A.G., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Litasov K.D., Polovinka M.P. Effect of oxygen fugacity on the  $H_2O$  storage capacity of forsterite in the carbon–saturated systems // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – V.74. – P.4793–4806.

41. Shatskiy A., **Litasov K.D.**, Terasaki H., Katsura T., Ohtani E. Performance of semi–sintered ceramics as pressure transmitting media up to 30 GPa // High Pressure Research. -2010. - V.30 - P.443-450.

42. Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Katsura T. Systematic study of hydrogen incorporation into Fe–free wadsleyite // Physics and Chemistry of Minerals. -2011. - V.38 - P.75-84.

43. Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Похиленко Н.П. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> и эклогит-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при давлениях 3-27 ГПа // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т.437 – №5 – в печати.

44. Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С-О-Н-флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика. – 2011. – Т.52. – №5. – в печати.

Технический редактор О.М. Вараксина

Подписано к печати 21.02.2011 Формат 60×84/16. Бумага офсет №1. Гарнитура Таймс. Офсетная печать Печ. л. 2,0. Тираж 130. Зак. №

ОИТ ИНГГ СО РАН, пр-т Ак.Коптюга, 3, Новосибирск, 630090