

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПЛАВЛЕНИЯ МАНТИИ ЗЕМЛИ  
В ПРИСУТСТВИИ С-О-Н ФЛЮИДА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

**К.Д. Литасов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, 630090, Новосибирск, просп. Академика Контюга, 3, Россия*

<sup>2</sup> *Department of Earth and Planetary Materials Science, Graduate School of Science, Tohoku University,  
6-3 Aramaki, Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan*

Проведен анализ экспериментальных данных по фазовым превращениям и плавлению в перидотитовых и эклогитовых системах в присутствии С-О-Н флюида при давлениях от 6 до 30 ГПа. Особое внимание уделено анализу влияния окислительно-восстановительных условий на данные процессы. Установлено, что в присутствии H<sub>2</sub>O плавление контролируется ее общей концентрацией в системе и в значительной степени зависит от ее растворимости в структурах породообразующих номинально безводных минералов. Частичное плавление происходит в условиях, когда общее содержание H<sub>2</sub>O в системе превышает «уровень насыщения» H<sub>2</sub>O в породе при данных физико-химических условиях. Плавление в системах с CO<sub>2</sub> определяется стабильностью карбонатов и контролируется химическим составом системы, главным образом количеством Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, и в меньшей степени зависит от количества самого CO<sub>2</sub>. Изучение перидотитовых и эклогитовых систем в присутствии H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> и восстановленного С-О-Н флюида показывает, что большинство кривых солидусов выполаживается при давлениях выше 6—8 ГПа, пересекаясь с *PT*-профилями зон субдукции и средней мантии. Наряду с температурой при постоянном давлении плавление мантийного вещества в присутствии С-О-Н флюида контролируется окислительно-восстановительными условиями. Окисление системы вызывает «редокс»-плавление. Подчеркивается роль границы стабильности Fe-Ni сплава (которая, возможно, совпадает с границей литосферы и астеносферы под кратонами 200—250 км), а также границы 410 км в качестве важнейших при редокс-плавлении и плавлении, вызванном декарбонатизацией и дегидратацией. В модели «большого» мантийного клина для стагнирующих слэбов аргументирована ведущая роль субдуцируемых карбонатов. Эклогитовые системы с летучими компонентами плавятся при более низкой температуре по сравнению с перидотитовыми системами (разница составляет до 100—200 °С). Это позволяет сделать вывод о глобальной роли эклогитов при плавлении мантии, что согласуется с современными геохимическими моделями.

*Мантия Земли, плавление, С-О-Н флюид, окислительно-восстановительные условия, перидотит, эклогит, субдукция.*

**PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS FOR MELTING IN THE EARTH'S MANTLE  
CONTAINING A C-O-H FLUID (from experimental data)**

**K.D. Litasov**

Experimental data on phase transformations and melting in peridotite and eclogite systems with a C-O-H fluid at 6–30 GPa have been analyzed with special attention to the influence of redox conditions. It has been found that melting in systems with H<sub>2</sub>O depends heavily on its total content and considerably on its solubility in nominally anhydrous rock-forming minerals. Partial melting occurs when the total H<sub>2</sub>O content of the system exceeds the H<sub>2</sub>O storage capacity in the rock under given physicochemical conditions. Melting in CO<sub>2</sub>-containing systems is determined by carbonate stability and the chemical composition of the system, mainly its Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O contents, and, to a smaller extent, the content of CO<sub>2</sub> itself. Studies of peridotite and eclogite systems containing H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>, and a reduced C-O-H fluid show that most solidi flatten out at pressures above 6–8 GPa when intersecting the geotherms of subduction and average mantle. Mantle melting at constant pressure in the presence of a C-O-H fluid depends not only on temperature but also on redox conditions. The oxidation of the system causes redox melting. The stability boundary of a Fe-Ni alloy (it may coincide with the lithosphere–asthenosphere boundary under cratons, 200–250 km) and the 410 km discontinuity are paramount to redox and decarbonatization–dehydration melting. Also, the paper provides evidence that subducted carbonates play the leading role in the “big” mantle wedge model for stagnant slabs. Volatile-containing eclogite systems melt at lower temperatures than peridotite ones (the difference is up to 100–200 °C). This suggests that eclogites are of global importance in mantle melting, which agrees with modern geochemical models.

*Earth's mantle, melting, C-O-H fluid, redox conditions, peridotite, eclogite, subduction*

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство исследователей придерживаются пиrolитовой модели мантии Земли, в которой ведущая роль отводится перидотитам с содержанием (в верхней мантии) около 50—60 % оливина, 20—30 % пироксенов и 15—25 % граната (табл. 1). Важнейшим источником неоднородностей в современной мантии являются субдущированные плиты, которые поставляют в мантию материал океанической коры, терригенные осадки и измененные базальты. Часть этого материала, особенно легкоплавкие и летучие компоненты, вовлекается в плавление, островодужный вулканизм и переработку мантийного клина, который, в свою очередь, также участвует в конвективном перемешивании мантии. Легкоплавкие компоненты удаляются из мантии в срединно-океанических хребтах и горячих точках, а также при континентальном магматизме. Этот материал также участвует в создании мантийных неоднородностей как в виде деплетированных перидотитов, так и в виде пироксенитов и эклогитов, образующихся при частичной кристаллизации расплавов на глубине и их реакциях с перидотитами [Соболев, 1974; Добрецов, 1981; Hofmann, White, 1982; Добрецов и др., 2001]. Дополнительным «скрытым» резервуаром мантийных неоднородностей является ядро, однако масштабы обмена веществом между ядром и мантией пока малопонятны [Добрецов, 2008]. Теоретическое моделирование с заданным интервалом вероятных физико-химических параметров,  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$ , состава, вязкости, диффузии, скоростей движения плит и т.д. показывает, что неоднородности, вызванные, например, субдукцией, могут сохраняться в течение геологического времени, т.е. в масштабе миллиардов лет. При этом неоднородности сохраняются как в жесткой литосфере, так и в конвектирующей мантии. Свидетельством неоднородностей в литосфере являются древние ксенолиты пироксенитов, сохраняющиеся в лерцолитовой матрице, а в конвектирующей мантии — сейсмические аномалии, связанные с зонами субдукции, и разнообразные «отражатели» сейсмических волн, свидетельствующие о неоднородностях в нижней мантии [Stixrude, 2007].

Определение роли летучих компонентов (а в основном это летучие в системе С—О—Н) в глубинных процессах ниже уровня генерации большинства мантийных магм (до 6 ГПа) является одной из ключевых задач в современной петрологии, а важнейшим инструментом при ее решении являются экспериментальные исследования. Распространенность и поведение водорода и углерода, а также их соединений в мантии Земли рассматривались в ряде публикаций, которые базируются на экспериментальном

изучении фазовых диаграмм с летучими компонентами при давлениях до 6—7 ГПа и в некоторых случаях до более высоких давлений [Williams, Hemley, 2001; Poli, Schmidt, 2002; Luth, 2003; Schmidt, Poli, 2003; Hirschmann, Dasgupta, 2009; Hirschmann et al., 2009; Dasgupta, Hirschmann, 2010]. Важную роль играет изучение растворимости водорода и углерода в силикатах, которая исследовалась при давлениях до 25—27 ГПа [Bolfan-Casanova, 2005; Hirschmann, 2006; Shcheka et al., 2006; Litasov, Ohtani, 2007], а также изучение процессов алмазообразования во флюидсодержащих системах [Pal'yanov et al., 1999, 2007; Пальянов и др., 2005].

В последние годы автором и его коллегами опубликован ряд работ по системам с летучими компонентами при давлениях до 20—30 ГПа [Litasov, Ohtani, 2002, 2005, 2009, 2010]. В данной работе проведен анализ этих и других экспериментальных исследований солидусов перидотитов и эклогитов в присутствии летучих компонентов системы С—О—Н. Методика исследований детально освещена в соответствующих публикациях [Litasov, Ohtani, 2009, 2010]. Необходимо отметить, что в работе частично использованы неопубликованные данные автора, которые будут детально рассмотрены в последующих публикациях. Здесь мы рассматриваем системы с  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O + CO_2$ , а также системы с восстановленным С-О-Н флюидом гипотетического состава (основными компонентами которого являются  $CH_4$ , другие углеводороды,  $H_2O$  и  $H_2$ ), последним системе уделено повышенное внимание. На основе этого

Таблица 1. Составы (мас.%) пиrolита и компонентов субдущированных плит

Образец	Пиrolит	Гарцбургит	MORB	Изм. базальт	GLOSS
	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	45.1	44.4	50.5	45.8	58.6
TiO <sub>2</sub>	0.20	0.05	1.62	1.18	0.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.30	0.85	15.3	15.5	11.9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.45	—	—	—
FeO	8.00	9.70	10.4	9.0	5.21
MnO	0.10	0.15	0.17	0.17	0.32
MgO	38.1	43.4	7.58	6.7	2.48
NiO	0.20	0.26	—	—	—
CaO	3.10	0.75	11.3	12.9	5.95
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.03	2.68	2.07	2.43
K <sub>2</sub> O	0.03	0.01	0.11	0.56	2.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	—	0.15	0.11	0.19
H <sub>2</sub> O	—	—	0.25	2.68	7.29
CO <sub>2</sub>	—	—	—	2.95	3.01
Сумма	99.6	100	100.0	99.6	100.0

Примечание. 1 — [Ringwood, 1975]; 2 — гарцбургит = лерцолит после экстракции 30 % расплава (данная работа); 3 — средний состав MORB [Hofmann, 1988]; 4 — состав измененного MORB [Staudigel et al., 1996]; 5 — GLOSS, средний состав терригенных осадков [Plank, Langmuir, 1998; Poli, Schmidt, 2002].

анализа показана важная роль эклогитов при плавлении мантии в присутствии летучих компонентов, аргументируется ключевая роль карбонатов при глубинном плавлении субдущированных плит, а также проведено сравнение с новейшими геохимическими моделями магматизма.

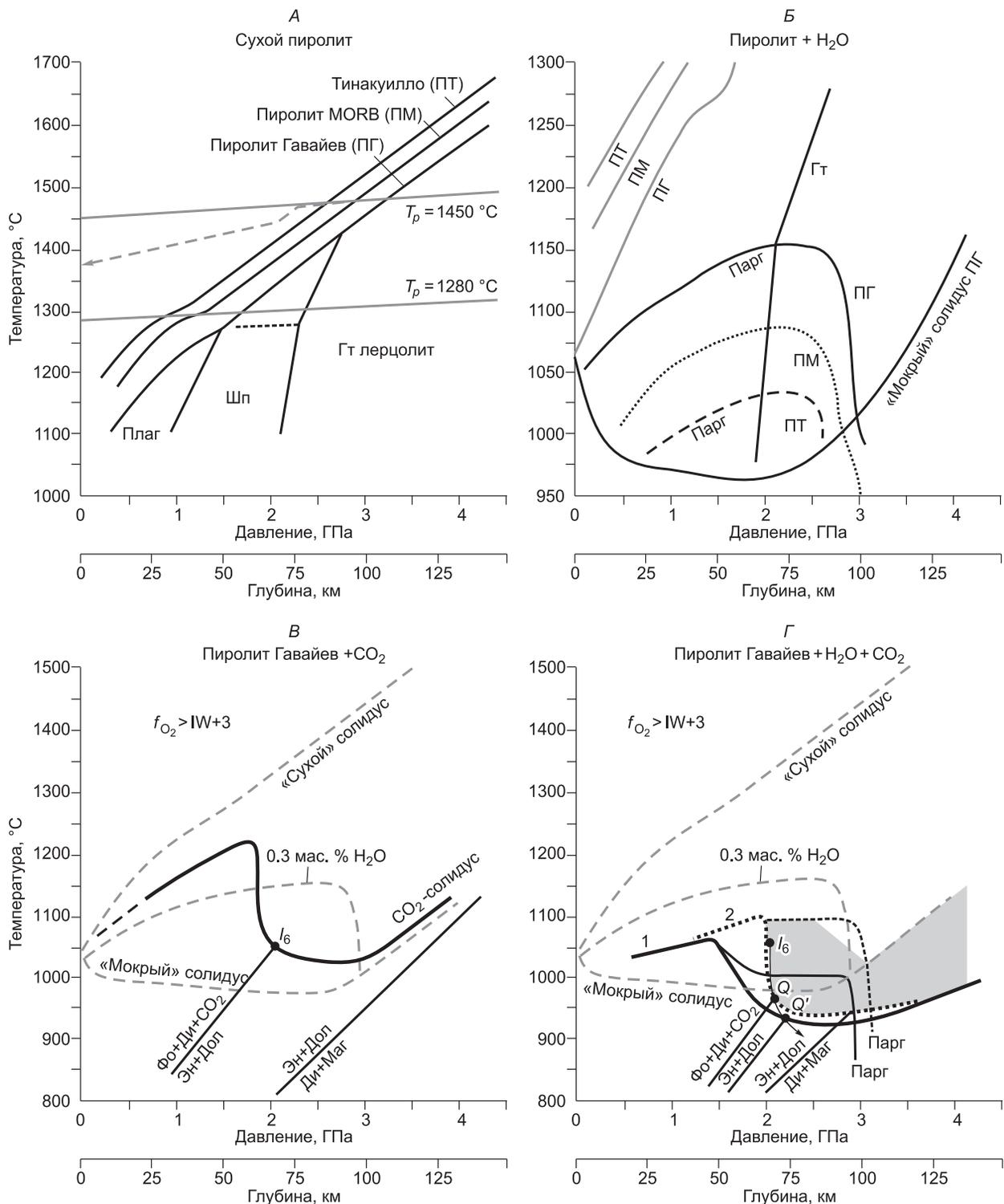
### КРАТКИЙ ОБЗОР ПРЕДЫДУЩИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 6—7 ГПа

В большинстве предыдущих работ перидотитовые и эклогитовые системы с участием С-О-Н флюида изучались при давлениях менее 6—7 ГПа, т.е. при условиях генерации большинства базальтоидных, а также наиболее глубинных кимберлитовых и лампроитовых расплавов [Yyllie, Huang, 1976; Wyllie, 1978, 1987; Green, Wallace, 1988; Wallace, Green, 1988; Green, Falloon, 1998; Wyllie, Ryabchikov, 2000]. Были установлены основные закономерности плавления и проанализированы составы расплавов в системе перидотит— $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CO}_2$  при давлениях до 4 ГПа (рис. 1). Приводятся доводы о важной роли 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  $\text{CO}_2$  (см. рис. 1). Лишь некоторые карбонатитовые и кимберлитовые расплавы способны изливаться на поверхность без существенной потери  $\text{CO}_2$  на уровне реакций декарбонатизации [Mitchell, 2005]. В работах [Green, Falloon, 1998; Gudfinnsson, Presnall, 2005] обосновывается происхождение всех типов мантийных магм от базальтовых серий до кимберлитов и карбонатитов при плавлении системы перидотит— $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CO}_2$  при давлениях 2—7 ГПа. Тем не менее в недавнее время появился ряд фундаментальных работ, где на основании данных по минералогии и геохимии базальтоидов аргументирована важная роль эклогитов в источниках большинства базальтоидных пород [Sobolev et al., 2005, 2007; Соболев и др., 2009а,б].

В работах по изучению систем перидотит— $\text{CO}_2$  и эклогит— $\text{CO}_2$  [Dasgupta, Hirschmann, 2006; Dasgupta et al., 2007] предложены модели плавления эклогитов и перидотитов под срединно-океаническими хребтами при поступлении с глубины малых порций карбонатитового расплава, которые провоцируют дальнейшее более масштабное плавление с участием  $\text{H}_2\text{O}$ . К сожалению, сама система эклогит— $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CO}_2$  изучена мало. Основные работы касались фазовых равновесий в метаморфических фациях (см. обзор [Poli, Schmidt, 2002]). Равновесия в субсолидусной части этой системы хорошо описываются и могут быть смоделированы с помощью базы данных [Holland, Powell, 1998].

На основании изучения перидотитовых ксенолитов из кимберлитов было установлено, что фугитивность кислорода ( $f_{\text{O}_2}$ ) существенно уменьшается с глубиной [Woodland, Koch, 2003; Frost, McCammon, 2008]. Кроме этого, восстановительная обстановка в мантии диктуется условиями образования металлического ядра, при котором силикаты были в равновесии с расплавленным железом, т.е. мантия формировалась в условиях относительного дефицита кислорода. Оценка параметров образования мантии при формировании ядра свидетельствует о значениях  $f_{\text{O}_2}$  на 2—4 лог. ед. ниже буфера железо—вюстит (далее IW-2—IW-4) [Frost et al., 2008]. При значениях  $f_{\text{O}_2}$ , близких к буферу IW, состав флюида будет соответствовать  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2$  [Ballhaus, Frost, 1994; Frost, McCammon, 2008]. Поэтому чрезвычайно важной задачей является моделирование равновесий перидотитов и эклогитов с восстановленными флюидами.

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, нарушая заданное равновесие в образце. Методика двойной капсулы подробно описана в работах [Huebner, 1971; Whitney, 1972; Voeticher et al., 1973; Taylor, Foley, 1989; Sokol et al., 2009, 2010]. Этот метод позволяет одновременно контролировать  $f_{\text{O}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  во время эксперимента и заключается в следующем. Запаянная внешняя капсула содержит кислородный буфер (например Fe—FeO) и  $\text{H}_2\text{O}$  (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 (например, вода, графит, стеариновая кислота ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ), оксалат серебра ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) и т.д.). Флюид во внешней и внутренней капсуле отвечает условиям  $f_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  и  $f_{\text{H}_2\text{O}} < 1$  соответственно.  $f_{\text{O}_2}$  контролируется равновесием  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  на уровне, близком к используемому кислородному буферу, в результате обмена водородом между буфером во внешней капсуле и образцом во внутренней. Применение методики двойной капсулы для исследования сложных силикатных систем лимитируется «временем жизни» буфера и источника водорода (вода) во внешней капсуле, что связано с ограничением объема внешней капсулы размерами экспериментальной ячейки при высоких давлениях. На практике это выражается в том, что время жизни буфера и источника водорода существенно короче времени, необходимого для достижения термодинамического равновесия в силикатной системе. В первую очередь



**Рис. 1. Положение солидусов в перидотитовых системах без летучих компонентов (А) и в присутствии  $H_2O$  и  $CO_2$  (Б—Г) по данным работы [Green, Falloon, 1998].**

А — «сухой» пиролит, солидусы и основные фазовые границы для трех составов. Показаны мантийные адиабаты с потенциальной температурой ( $T_p$ ) 1280 и 1450 °С. Б — пиролит +  $H_2O$ . Показана стабильность паргасита в различных составах. В — пиролит +  $CO_2$ . Солидус показан в сравнении с водосодержащими системами. При давлениях ниже точки пересечения с реакцией декарбонатизации  $I_6$  [Wyllie, 1978, 1987] солидус становится насыщенным в отношении  $CO_2$ . Г — пиролит +  $H_2O$  +  $CO_2$ . Показан солидус системы, насыщенной  $CO_2$  и  $H_2O$  (1). Состав флюида изменяется от  $CO_2 > H_2O$  при давлении ниже реакции декарбонатизации  $Фо + Ди + CO_2 = Эн + Дол$  до  $H_2O > CO_2$  при более высоком давлении в области стабильности карбонатов. Состав расплава над солидусом становится карбонатитовым при давлении выше 1.5 ГПа. Поле стабильности карбонатитового расплава выделено

**Рис. 2. Положение солидуса пиролита Гавайев в равновесии с  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  флюидом при  $f_{\text{O}_2} = \text{IW} + 1$  [Green, Falloon, 1998].**

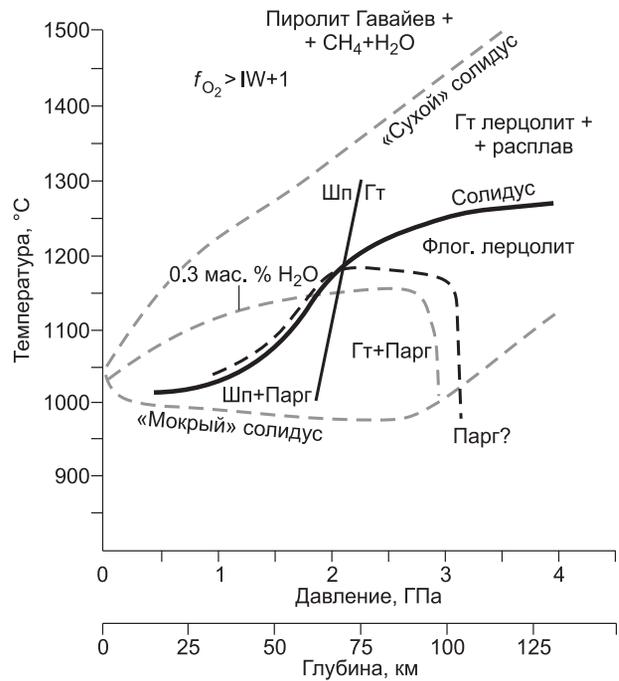
При давлении ниже 2 ГПа расплав на солидусе имеет водно-силикатный состав с малым количеством растворенного  $\text{CO}_2$ . При давлении выше 2 ГПа роль карбонат-иона в расплаве возрастает. Флог — флогопит. Остальные обозн. см на рис. 1.

это касается изучения субсолидусных равновесий и резко восстановленных условий. Таким образом, применение методики двойной капсулы, как правило, позволяет моделировать только «динамические» равновесия. На коротких длительностях возможно применение других методик с одной капсулой при исследовании восстановленных флюидов, однако степень достижения равновесия и время жизни восстановленного флюида в них гораздо меньше [Jakobsson, Holloway, 2008].

Состав восстановленных флюидов в равновесии с графитом или алмазом исследован в ряде систем. Так, в работах [Matveev et al., 1997; Sokol et al., 2009, 2010] изучены равновесия С-О-Н флюида с алмазом, а также с форстеритом и алмазом при 2—7 ГПа. Перидотитовая система с С-О-Н флюидом при контроле буфером WCWO ( $\text{WC} - \text{W} - \text{WO}_2 = \text{IW} + 1$ ) исследована в работе [Taylor, Green, 1988] при давлениях 0.9—3.6 ГПа (рис. 2). Согласно данным [Taylor, Green, 1988] отношение  $\text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O})$ , 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 ( $\text{CH}_4 > \text{H}_2\text{O}$ ) флюидом располагается при более высокой температуре, чем в системах с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  (см. рис. 1). Это связано с малой растворимостью силикатов в метановом флюиде и, в свою очередь, малой растворимостью метана в силикатном расплаве. То же можно сказать и о водороде. А вот поведение силикатов в присутствии восстановленного флюида с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  не совсем понятно, так как даже при концентрациях  $\text{H}_2\text{O}$  во флюиде на уровне 90 мол.% температуры солидуса значительно превышают таковые в системах силикат— $\text{H}_2\text{O}$ . Так, согласно данным [Sokol et al., 2010], при 6.3 ГПа температура солидуса системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O-C}$  при значениях  $f_{\text{O}_2} = \text{IW} = 0 + 1$  более чем на 400 °С выше температуры «мокрого» солидуса системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Объяснением данного явления могут являться: завышенные определения содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в восстановленном флюиде при расчете; изменение состава флюида при закалке [Sokol et al., 2009]; сильное отклонение смесей  $\text{H}_2\text{O}$  с восстановленными газами от идеальности, когда даже небольшое количество метана или водорода может резко снизить  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  во флюиде.

Состав флюида, измеренный в экспериментах [Taylor, Green, 1988; Jakobsson, Oskarsson, 1990; Matveev et al., 1997; Сокол и др., 2004], в некоторых случаях согласуется с модельными составами флюидов, рассчитанными с помощью уравнений состояния реальных газов [Saxena, Fei, 1987; Zhang, Duan, 2009], а в некоторых нет. Например, в работе [Sokol et al., 2009] отмечаются высокие концентрации водорода в закалочном флюиде и низкие метана, которые не следуют из расчетов.

Наконец, в работе [Jakobsson, Holloway, 2008] также исследован перидотит с восстановленным С-О-Н флюидом при контроле буфером IW при 5—12 ГПа. В этой работе солидус системы специально не определяли, но плавление наблюдали при 1200—1250 °С, что существенно ниже солидуса системы перидотит—С-О-Н флюид ( $\text{IW} + 1$ , см. рис. 2). Данное несоответствие может объясняться особенностями конфигурации ячейки высокого давления. В использованной схеме источник флюида и образец не



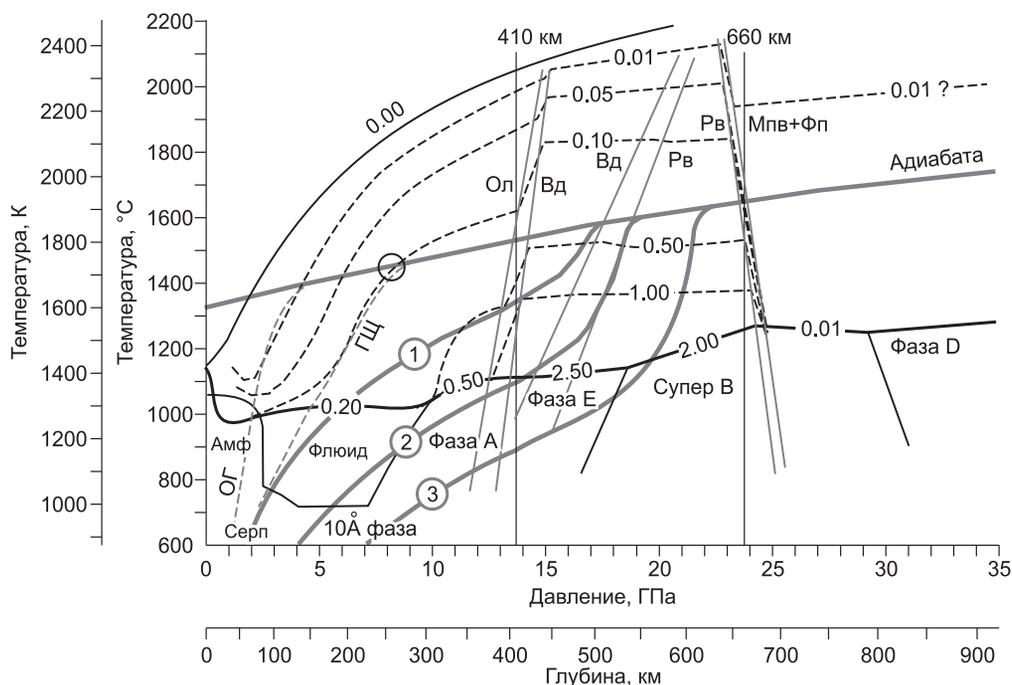
серым цветом. При более высокой температуре расплав становится силикатным с растворенными в нем  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Солидус системы с  $\text{H}_2\text{O} = 0\text{—}0.4$  мас.% и небольшим количеством  $\text{CO}_2$  показан цифрой 2. При давлении ниже 2.0 ГПа расплав имеет водно-силикатный состав с небольшим количеством  $\text{CO}_2$ . При давлении выше 3.2 ГПа расплав имеет карбонатитовый состав с 3 мас.%  $\text{SiO}_2$ . При давлении 2.0—3.2 ГПа расплав имеет карбонатитовый состав, а после плавления паргасита — силикатный. Реакция декарбонизации  $\text{Fo} + \text{Di} + \text{CO}_2 = \text{Эн} + \text{Дол}$  смещается в сторону более высоких давлений с увеличением  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  в  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  флюиде смещающая точку пересечения реакции с солидусом от Q до Q'. Плаг — плагноклаз, Шп — шпинель, Гт — гранат, Парг — паргасит, Фо — форстерит, Ди — диопсид, Эн — энстатит, Дол — доломит, Маг — магнетит. На каждом последующем рисунке серыми линиями для сравнения показаны данные с предыдущих.

были разделены запаянной капсулой, а отделялись лишь платиновой пластиной, помещенной между графитовыми капсулами. Также не было внешней капсулы, которая создает максимальную  $f_{H_2}$  и снижает скорость утечки водорода из буферизуемого объема. Принимая во внимание данные особенности нельзя исключать избыток воды и недостаток водорода в образце по сравнению с таковыми в равновесном С-О-Н флюиде на уровне буфера IW, т.е. более окисленные условия.

### СОЛИДУСЫ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПЕРИДОТИТОВЫХ И ЭКЛОГИТОВЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ 6 ДО 20—30 ГПа

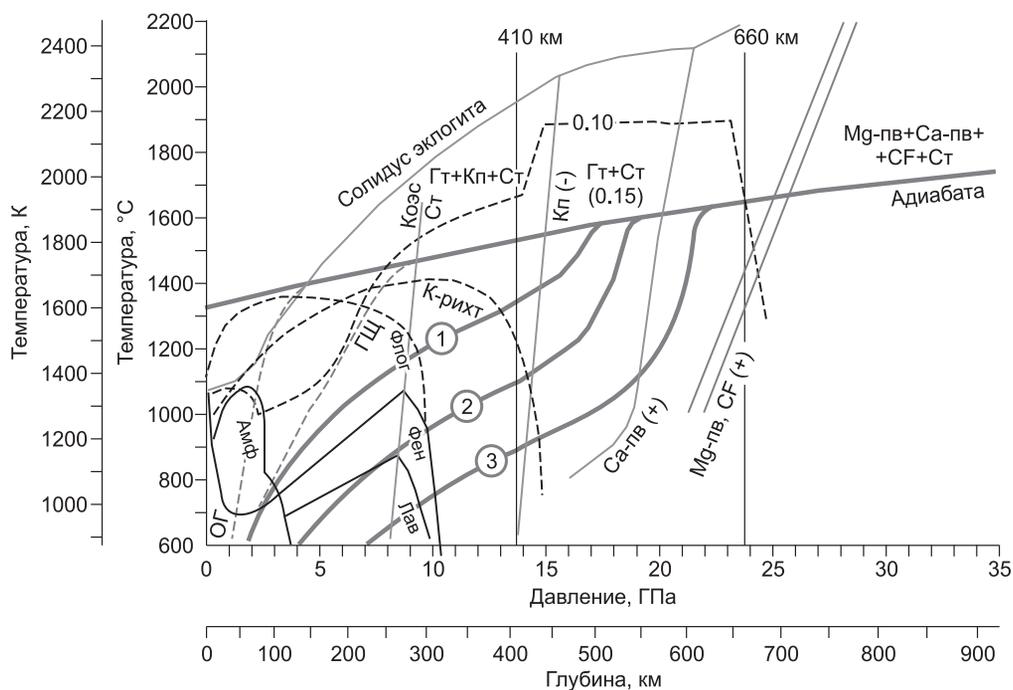
**Системы с  $H_2O$ .** Фазовые соотношения в системах перидотит— $H_2O$  детально рассматривались в работах [Litasov, Ohtani, 2002, 2003, 2007; Kawamoto, 2004; Ohtani et al., 2004]. Эклогитовые системы с  $H_2O$  изучены в работах [Schmidt, Poli, 1998; Okamoto, Maruyama, 2004; Литасов, Отани, 2004; Litasov, Ohtani, 2005]. Эти результаты, а также данные по растворимости или «уровням насыщения»  $H_2O$  в мантийных минералах [Bolfan-Casanova, 2005; Litasov, Ohtani, 2007, 2008; Литасов и др., 2009а; Litasov et al., 2011] позволяют построить диаграмму солидусов водосодержащего перидотита в зависимости от содержания  $H_2O$  в системе (рис. 3). «Уровнем насыщения» в данной работе назван предел содержания  $H_2O$  в номинально безводных фазах при данных  $P-T-X-f_{O_2}$ . Этот термин (storage capacity) введен в работе [Hirschmann et al., 2005]. В сверхкритических условиях солидуса системы не существует, мы можем судить лишь о «мнимом» солидусе, т.е. при всех температурах выше стабильности водосодержащих фаз подразумевается существование гипотетического флюида в равновесии с минералами. Физический смысл этого гипотетического флюида совпадает с понятием  $f_{O_2}$  для твердой силикатной породы, в которой нет свободного кислорода.

Согласно данным, представленным на рис. 3, в, переходный слой является концентратором  $H_2O$  ( $H_2$ ) даже при ее небольшом содержании в пиrolитовой мантии. Данный постулат не является новым [Smyth, 1987], но детальная расшифровка солидусов в зависимости от содержания  $H_2O$  приводится впервые. На границах переходного слоя (410 и 660 км) происходит резкое падение температуры солиду-



**Рис. 3. 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. Штриховыми линиями показаны солидусы для систем с более низкими содержаниями  $H_2O$ , указанными в мас.%. Серыми линиями показаны основные фазовые переходы и мантийные геотермы: адиабата MORB с потенциальной температурой 1315 °C. ОГ — средняя океаническая геотерма, ГЦ — геотерма щита. Цифрами 1, 2 и 3 отмечены геотермы субдцирующихся плит, которые стагнируют в переходном слое, соответственно — горячая, средняя и холодная геотермы субдукции. Геотермы выбраны по данным работ [Добрецов, 2010; Syracuse et al., 2010]. Кружком отмечено пересечение солидуса с 0.1 мас.%  $H_2O$  с мантийной геотермой, которое примерно совпадает с границей смены теплового режима под кратонами. Фазы: Ол — оливин, Вд — вадслеит, Рв — рингвудит, Мпв — Mg-перовскит, Фп — ферропериклаз. Использованы данные работ [Ohtani et al., 2000; Litasov, Ohtani, 2003, 2007, 2008; Litasov et al., 2011].



**Рис. 4. Система эклогит—H<sub>2</sub>O.**

Сплошной линией показана стабильность водосодержащих фаз паргаситового амфибола (Амф), фенгита (Фен) и лавсонита (Лав). Штриховой линией показан солидус перидотита с 0.1 мас.% H<sub>2</sub>O по рис. 3. Тонкими штриховыми линиями показана стабильность флогопита (Флог) и К-рихтерита (К-рихт), которые в целом не характерны для эклогитовых составов. Серые линии — основные фазовые переходы в «сухом» эклогите и мантийные геотермы, как на рис. 3. Максимальное содержание H<sub>2</sub>O в ассоциации Гт + Ст составляет 0.15 мас.% при 1400—1500 °С, однако точные солидусы пока определить нельзя из-за нехватки данных по растворимости H<sub>2</sub>O в мэйджоритовом гранате. Фазы: Гт — гранат, Кп — клинопироксен, Коэс — коэзит, Ст — стишовит, Са-пв — Са-перовскит, Mg-пв — Mg-перовскит, CF — Al-фаза CF. Использованы данные работы [Litasov, Ohtani, 2007].

са в водосодержащих системах, что может приводить к плавлению вещества, пересекающего данные границы в ходе мантийной конвекции, в частности, вещества в поднимающихся мантийных плюмах и, возможно, нисходящего потока вещества субдуцируемых плит [Litasov, Ohtani, 2002]. При содержании H<sub>2</sub>O в перидотите 0.1 мас.% (величина, вполне вероятная для переходного слоя) падение температуры солидуса на границе 410 км составляет 200—250 °С при понижении давления, а на границе 660 км приближается к 600 °С, но при повышении давления. 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.% (см. рис. 3). Максимальное содержание H<sub>2</sub>O 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.% H<sub>2</sub>O (с учетом пироксенов и граната). Максимальное содержание H<sub>2</sub>O в вадслеите и рингвудите переходного слоя вдоль мантийной адиабаты 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 достигать 0.3—0.35 мас.%.

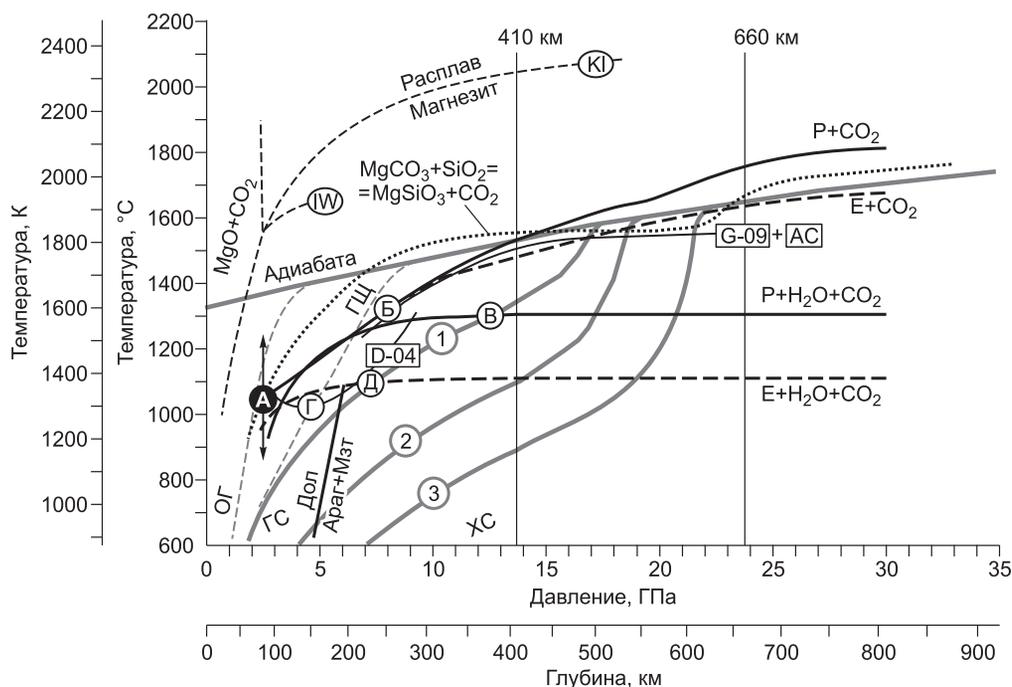
Зависимость растворимости H<sub>2</sub>O в глубинных минералах эклогитового парагенезиса от *PT*-параметров пока мало изучена. На рис. 4 приведена диаграмма для системы эклогит—H<sub>2</sub>O. При давлениях выше поля стабильности лавсонита и фенгита вода может концентрироваться в аксессуарном рихтерите, флогопите или номинально безводных фазах. В некоторых работах при давлениях выше 15 ГПа при разложении К-рихтерита наблюдалась К-фаза X, которая может содержать до 1.5 мас.% H<sub>2</sub>O и встречаться как в эклогитовом, так и в перидотитовом парагенезисе при условии повышенного содержания калия в системе [Luth, 1997; Konzett, Fei, 2000]. 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, однако концентрации H<sub>2</sub>O в других фазах не определялись. Это связано со сложностью проведения экспериментов и с малыми размерами кристаллов, получаемых при давлениях выше 25 ГПа, как правило, недостаточными для исследования методами инфракрасной спектроскопии. Как показано в работе [Katayama et al., 2003], мэйджоритовый гранат может содержать до 0.13 мас.% H<sub>2</sub>O при 20 ГПа и 1400—

1500 °С, по данным ВИМС и ИК спектроскопии. Однако качество приведенных авторами ИК спектров недостаточно для количественного анализа содержания H<sub>2</sub>O. Результаты ВИМС также не дают однозначного ответа, поскольку не позволяют отличить структурный водород от водорода в составе флюидных микровключений включений, также способных давать выраженное плато во время съемки. В работе [Bolfan-Casanova et al., 2000] единственный анализ мэйджорита показывает содержание 680 ppm H<sub>2</sub>O при 17 ГПа и 1500 °С. По имеющимся данным растворимость H<sub>2</sub>O в Na-клинопироксене невелика по сравнению с гранатом. В экспериментах, проведенных при температуре 600—700 °С [Bromiley, Keppeler, 2004], она уменьшается от 470 ppm при давлении 2 ГПа до 100 ppm при 10 ГПа.

Важно отметить, что в присутствии H<sub>2</sub>O происходит смещение фазовых границ оливин—вадслеит и рингвудит = Mg-перовскит + периклаз в сторону низких и высоких давлений соответственно [Litasov et al., 2005, 2006], что связано с разницей в растворимости H<sub>2</sub>O между минералами. Эти данные могут быть использованы при анализе смещения сейсмических границ 410 и 660 км, особенно в зонах субдукции.

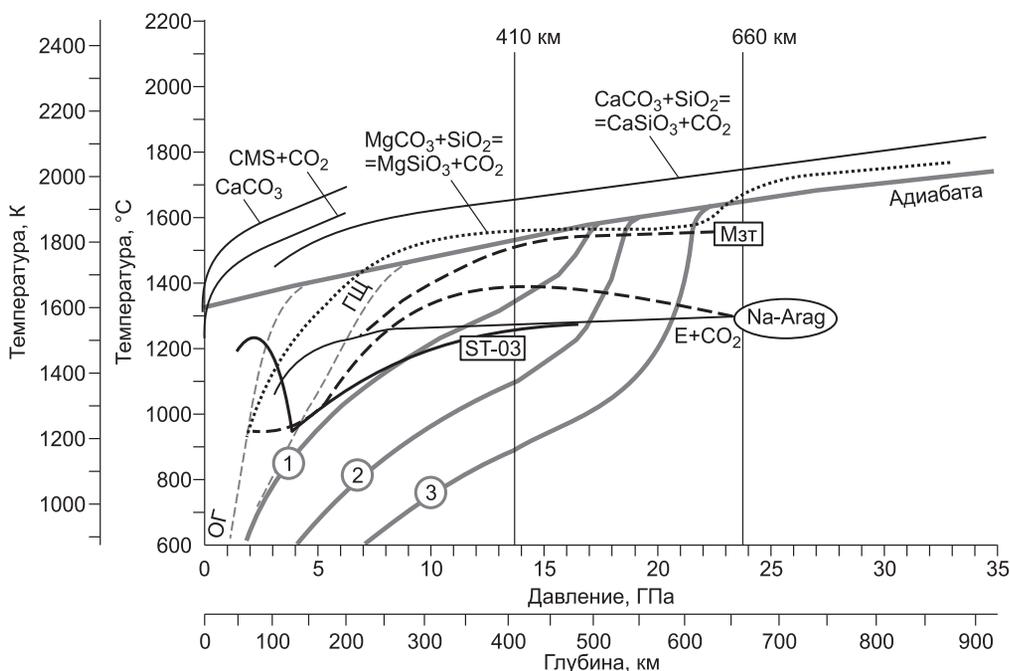
**Системы с CO<sub>2</sub>.** Системы перидотит—CO<sub>2</sub> и эклогит—CO<sub>2</sub> были исследованы как с использованием упрощенных составов (CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>) [Litasov, Ohtani, 2009, 2010], так и в многокомпонентных составах, приближенных к природным [Ghosh et al., 2009; Kiseeva et al., 2010] при давлениях до 21—32 ГПа главным образом вблизи солидуса. 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.% K<sub>2</sub>O снижает температуру солидуса на 500 °С при 20 ГПа в обеих системах.

Основное внимание в данной работе уделено определению *P-T* областей стабильности магнезита и арагонита, а именно температурам плавления этих минералов в составе эклогитового и перидотитового парагенезисов. Стабильность магнезита и арагонита в различных системах, включая системы с H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> [Литасов и др., 2011], проанализирована на рис. 5 и 6. В системах без H<sub>2</sub>O при давлениях выше 10 ГПа область стабильности магнезита распространяется вплоть до параметров средней мантий-



**Рис. 5. 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]. Тонкие сплошные линии — стабильность магнезита в системе перидотит—CO<sub>2</sub> [Ghosh et al., 2009] — G-09 и щелочной карбонатит (данные автора) — AC, а также — в системе эклогит—CO<sub>2</sub> [Dasgupta et al., 2004] — D-04. Штриховые линии — стабильность магнезита в системах эклогит—CO<sub>2</sub> [Litasov, Ohtani, 2010] и эклогит—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> [Литасов и др., 2011]. Тонкие штриховые — линии декарбонатизации и плавления магнезита по данным работ [Irving, Wyllie, 1975] — (IW) и [Katsura, Ito, 1990] — (KI). Пунктирной линией показана кривая реакции  $MgCO_3 + SiO_2 = MgSiO_3 + CO_2$  (ниже 6 ГПа это реакция декарбонатизации, выше 6 ГПа — реакция плавления, данные автора). Линия доломит = магнезит + арагонит дана по [Литасов и др., 2011]. Серые линии — мантийные геотермы, как на рис. 3. Буквами показаны возможные зоны декарбонатизации в мантии: А — уровень реакций декарбонатизации (типа Эн + Мзт = Фо + CO<sub>2</sub>, включая декарбонатизацию расплавов, см. рис. 1); 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 геотермой горячей субдукции; Г — плавление карбонатсодержащего эклогита вдоль геотермы щита; Д — плавление магнезита в системе эклогит—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> при пересечении с геотермой горячей субдукции.



**Рис. 6. Стабильность кальцита/аргонита в различных карбонатсодержащих системах.**

Сплошными линиями показана стабильность аргонита в системе эклогит—CO<sub>2</sub>: ST-03 — [Shirasaka, Takahashi, 2003] и E + CO<sub>2</sub> — [Kiseeva et al., 2010], а также кривые плавления кальцита/аргонита (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). Пунктирной линией для сравнения показана такая же реакция для магнезита (см. рис. 5). Штриховыми кривыми показана стабильность Na-аргонита (Na-арг) и для сравнения магнезита (МзТ) (см. рис. 5) в системе щелочной карбонатит (данные автора). Серые линии — мантийные геотермы, как на рис. 3.

ной адиабаты. С понижением давления область стабильности магнезита сужается и располагается ниже средней мантийной адиабаты. В эклогитовых системах стабильность магнезита ограничена более низкими температурами, чем в перидотитовой. Добавление H<sub>2</sub>O в систему сопровождается резким снижением температуры устойчивости магнезита до уровня солидусов K<sub>2</sub>O-содержащих систем (см. рис. 5). При этом линии стабильности располагаются параллельно оси давлений. Также нужно отметить, что в эклогитовой системе граница стабильности магнезита располагается на 200 °C ниже, чем в перидотитовой. Так как граница стабильности магнезита в перидотитовой системе не изменяется вдоль границ переходов оливин/вадслеит и рингвудит/Mg-перовскит + периклаз (где минералы имеют разную растворимость H<sub>2</sub>O при пересечении границы перехода), можно сделать вывод, что она мало зависит от абсолютного содержания H<sub>2</sub>O в системе.

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 аргонит. Установление его стабильности важно для выяснения эволюции фазового состава субдуцируемой океанической коры, в составе которой присутствуют богатые кальцием (CaCO<sub>3</sub>) осадки и измененные базальты. Стабильность аргонита изучена меньше по сравнению с магнезитом (см. рис. 6). Реакция декарбонатизации CaCO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> = CaSiO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> располагается при температурах выше мантийной адиабаты и выше сходной реакции для магнезита. В системах с участием щелочных карбонатов температура стабильности Na-содержащего аргонита располагается ниже температуры стабильности магнезита из-за повышенной растворимости Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [Litasov et al., 2010б]. В системах эклогит—CO<sub>2</sub> аргонит стабилен при температурах 1200 °C и ниже (при давлении ниже 7 ГПа) (см. рис. 6) [Shirasaka, Takahashi, 2003; Kiseeva et al., 2010].

Необходимо отметить, что при давлениях выше 6 ГПа реакции декарбонатизации магнезита сменяются реакциями плавления с образованием либо карбонатитового расплава, либо карбонатсодержащего силикатного расплава. Для аргонита эта граница располагается при давлении около 10 ГПа.

Представительные составы гранатов и клинопироксенов в перидотитовых и эклогитовых системах приведены в табл. 2 и 3, но детально в данной работе не рассмотрены.

**Системы с восстановленным С-О-Н флюидом.** Результаты экспериментов в перидотитовой и эклогитовой системах с восстановленным составом С-О-Н-флюида при контроле со стороны буферов

Таблица 2. Представительные составы (мас.%) гранатов и пироксенов в перидотитовых системах

Номер образца	Минерал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Сумма
<b>Перидотит—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub></b>												
3-1000	Гт	41.9	0.17	21.9	2.33	7.74	0.32	0.06	16.1	9.60	0.31	100.6
	Кп	53.2	0.18	1.79	0.96	4.19	0.17	0.14	18.3	19.6	1.59	100.1
6.5-1200	Гт	42.3	0.31	16.9	4.27	10.2	0.31	0.03	20.9	4.25	0.19	99.91
10-1200	Гт	42.9	0.64	10.4	2.56	13.1	0.42	0.05	21.5	7.45	0.22	99.43
<b>Перидотит—С—О—Н флюид</b>												
M-3-1200	Гт	41.2	0.45	18.8	4.89	9.92	Н.а.	0.02	17.6	6.54	0.15	99.53
	Кп	53.9	0.25	3.51	0.97	2.01	»	0.03	19.5	17.8	1.69	99.69
F-6.5-1300	Гт	41.4	0.32	18.6	4.88	9.33	»	0.01	18.9	5.59	0.14	99.17
	Кп	52.7	0.32	4.55	0.83	2.71	»	0.05	17.1	18.3	1.68	98.24
F-12-1400	Гт	42.5	0.32	18.6	4.88	9.33	»	0.01	18.9	5.59	0.14	100.3
	Кп	52.7	0.32	4.55	0.83	2.71	»	0.05	17.1	18.3	1.68	98.24

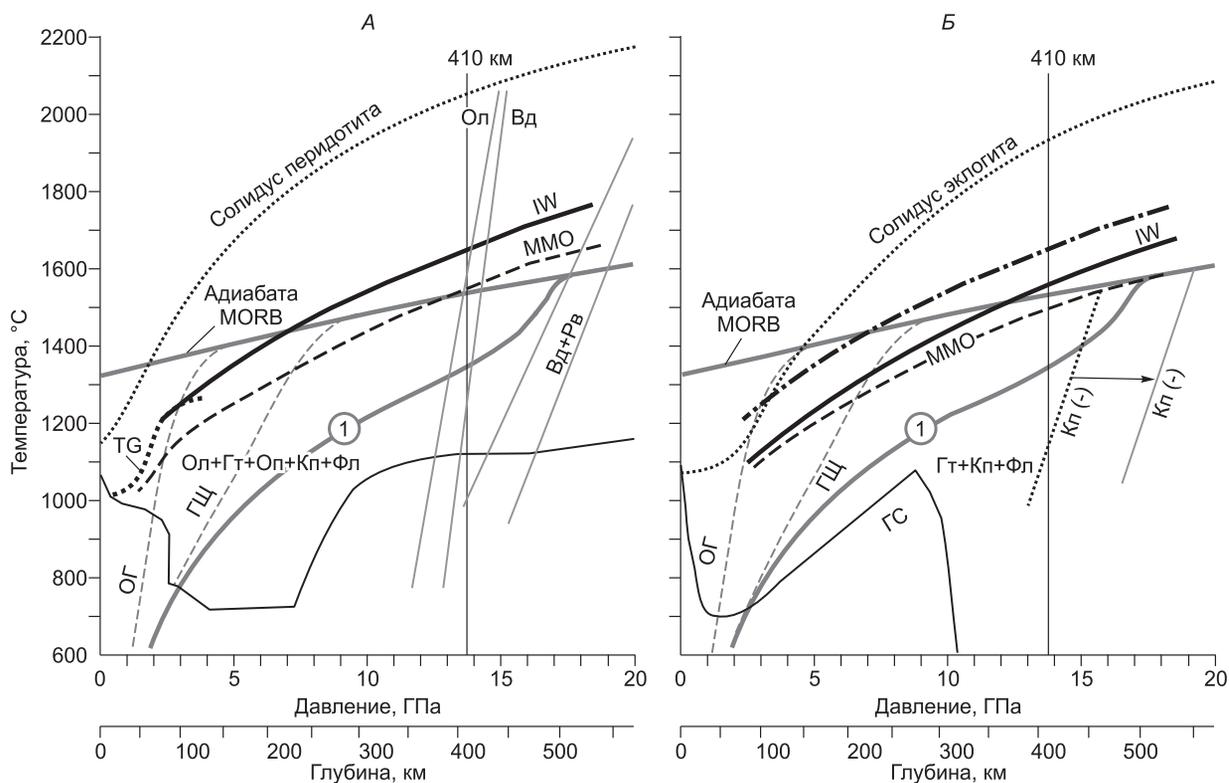
Примечание. Здесь и в табл. 3: Гт — гранат, Кп — клинопироксен; в номере образца указаны давление (ГПа), температура (°С) и буфер (M = Mo—MoO<sub>2</sub>, F = Fe—FeO). Н.а. — не анализировалось (не было в системе).

Таблица 3. Представительные составы (мас.%) гранатов и пироксенов в эклогитовых системах

Номер образца	Минерал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сумма
<b>Эклогит—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub></b>													
3-1000	Гт	41.0	0.75	20.3	0.27	13.8	0.21	11.6	11.5	0.39	0.06	0.33	100.4
	Кп	54.8	0.18	7.62	0.15	7.55	0.15	9.58	14.1	6.08	0.13	0.01	100.5
6.5-1100	Гт	41.5	0.75	19.6	0.41	12.6	0.31	12.8	11.4	0.30	0.03	0.14	99.9
	Кп	55.9	0.19	6.98	0.19	7.63	0.15	9.59	13.7	6.43	0.12	0	101.0
10-1200	Гт	41.9	1.36	18.4	0.34	10.7	0.36	13.4	12.5	0.72	0.05	0.13	99.83
	Кп	56.5	0.15	9.58	0.09	8.84	0.13	6.86	8.89	9.08	0.10	0	100.3
<b>Эклогит—С—О—Н флюид</b>													
M-3-1200	Гт	40.6	1.36	21.3	Н.а.	12.9	Н.а.	12.6	9.96	0.57	0.06	Н.а.	99.35
	Кп	52.6	1.13	6.37	»	5.96	»	11.6	18.0	3.76	0.11	»	99.53
F-3-1200	Гт	40.2	1.65	20.4	»	14.4	»	11.1	11.4	0.61	0.07	»	99.83
	Кп	52.8	1.05	8.10	»	5.60	»	11.5	17.5	3.65	0.09	»	100.2
M-6.5-1300	Гт	40.5	1.71	19.8	»	13.1	»	12.3	11.4	0.41	0	»	99.22
	Кп	55.5	0.72	6.96	»	4.16	»	12.2	15.9	5.21	0.04	»	100.6
F-6.5-1300	Гт	41.1	1.49	20.9	»	10.9	»	12.2	13.3	0.27	0.05	»	100.2
	Кп	55.6	0.94	7.04	»	3.15	»	12.0	17.2	4.60	0.09	»	100.6
F-12-1400	Гт	43.1	1.82	16.2	»	14.0	»	11.4	12.6	1.17	0.01	»	100.3
	Кп	56.4	0.75	8.74	»	3.79	»	10.9	13.7	6.06	0.07	»	100.4

ММО (Mo—MoO<sub>2</sub>) и IW представлены на рис. 7. 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 более высоких давлений. В качестве источника флюида использовали стеариновую кислоту, а плавление идентифицировалось по наличию закалочных фаз в образце после опытов.

В перидотитовой системе для обоих буферов температура солидуса в системе перидотит—восстановленный С-О-Н флюид существенно выше солидусов в системах с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> (см. рис. 7), но все же на 400—500 °С ниже кривой плавления «сухого» перидотита при 16 ГПа. Солидусы для эклогитов рас-



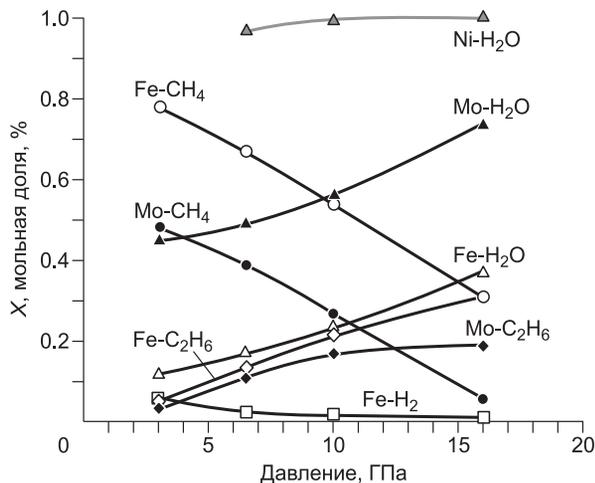
**Рис. 7. Положение солидусов в системах перидотит—С-О-Н флюид (А) и эклогит—С-О-Н флюид при контроле окислительно-восстановительных условий с помощью кислородных буферов MMO (Mo—MoO<sub>2</sub>) и IW (Fe—FeO).**

TG — положение солидуса в системе перидотит + С-О-Н флюид при  $f_{O_2} = IW + 1$  [Taylor, Green, 1988] (см. рис. 2). Тонкая сплошная линия — поля стабильности водосодержащих фаз (см. рис. 3, 4). 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—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>. Серые линии — основные фазовые переходы и солидусы «сухих» систем, а также мантийные геотермы по рис. 3. Фазы: Ол — оливин, Гт — гранат, Оп — ортопироксен, Кп — клинопироксен, Фл — флюид.

полагаются ниже перидотитовых на 50—100 °С. В изученном интервале давлений (3—16 ГПа) не наблюдается существенного выполаживания кривой солидуса, характерного для систем с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.

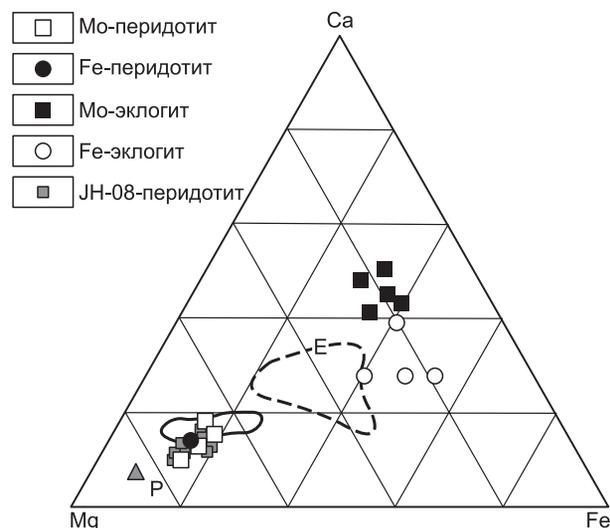
Модель реального газа является единственным отработанным приближением для термодинамического моделирования состава С-О-Н флюида при физико-химических параметрах проведенных экспериментов. Расчет состава С-О-Н флюида в равновесии с силикатами также возможен с использованием минимизации энергии Гиббса и известных термодинамических баз для минералов [Holland, Powell, 1998], однако этот расчет требует предварительного тестирования и в данной работе не приводится. На рис. 8 показаны зависимости состава флюида от давления при 1200 °С, рассчитанные по уравнениям состояния в работе [Zhang, Duan, 2009]. Для буфера MMO основным компонентом является H<sub>2</sub>O и ее содержание увеличивается с ростом температуры и давления. Для буфера IW основным компонентом является метан, но с ростом температуры и давления начинает доминировать H<sub>2</sub>O. Дополнительными компонентами являются этан или водород.

Для систем с восстановленным флюидом отметим, что составы расплавов в перидотитовой системе характеризуются высоким содержанием SiO<sub>2</sub> (44—47 мас.% в пересчете на сухой остаток, т.е. приведенные к 100 %) при Mg# 80—83. В целом они близки к составам в работе [Jakobsson, Holloway, 2008] для системы перидотит—С-О-Н флюид с контролем  $f_{O_2}$  буфером IW, хотя последние получены при более низких температурах (1200—1300 °С при 5—12 ГПа) (рис. 9). Кроме этого, расплавы, полученные при плавлении перидотита с восстановленным С-О-Н флюидом, близки к расплавам в системе перидотит—H<sub>2</sub>O. Составы расплавов в эклогитовой системе также характеризуются высоким содержанием SiO<sub>2</sub> (45—50 мас.%) и имеют Mg# 42—69. Высокие содержания CaO, FeO, TiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O существенно отличают данные расплавы от расплавов, полученных в перидотитовой системе (см. рис. 9). Так же как для перидотитовой системы, расплавы, полученные при плавлении эклогита с С-О-Н флюидом, близки к расплавам в системе эклогит—H<sub>2</sub>O.



**Рис. 8.** Состав С-О-Н флюида при 1200 °С в зависимости от давления при контроле  $f_{O_2}$  со стороны буферов IW (Fe), MMO (Mo) и NNO (Ni), рассчитанный по уравнениям состояния идеального газа из работы [Zhang, Duan, 2009] при активности углерода  $a_C = 1$ .

Для NNO показано только содержание  $H_2O$ . Данные при 16 ГПа — экстраполяция данных при 3—10 ГПа.



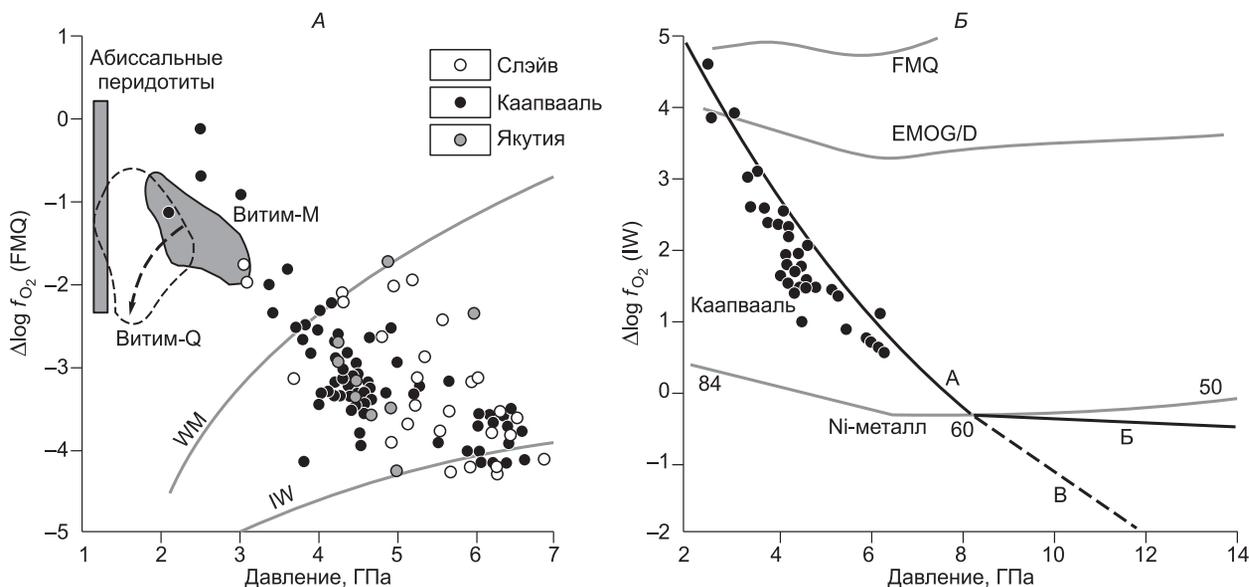
**Рис. 9.** Составы расплавов в системах перидотит—С-О-Н флюид и эклогит—С-О-Н флюид на диаграмме Ca—Mg—Fe.

Mo — буфер MMO, Fe — буфер IW. Буквами показаны стартовые составы перидотита (P) и эклогита (E). Для сравнения даны составы расплавов в системе перидотит—С-О-Н флюид при 5—12 ГПа из работы JH-08 [Jakobsson, Holloway, 2008]. Треугольник — стартовый состав перидотита из этой работы. Показаны поля составов углеродистых агрегатов в перидотитовой (сплошная линия) и эклогитовой (штриховая линия) системах.

Агрегат углерода, образующийся при разложении стеариновой кислоты содержит алмаз и/или графит, а также микровключения различных закалочных фаз. Возможно эти микровключения характеризуют компоненты, растворенные в составе флюида при высоких  $PT$ -параметрах. В перидотите анализ агрегатов углерода расфокусированным пучком зонда дает составы, которые соответствуют рассчитанным расплавам при высокой температуре (см. рис. 9). Для эклогитов анализ агрегатов углерода дает составы, которые отличаются от рассчитанных расплавов (см. рис. 9).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Положение солидусов в различных системах.** Экспериментальное исследование перидотитовых и эклогитовых систем с летучими компонентами системы С-О-Н показало широкие вариации положения кривых солидусов в зависимости от  $f_{O_2}$ , состава летучих и особенностей состава силикатной составляющей системы. В целом кривые плавления в эклогитовой системе всегда ниже солидусов в перидотитовой системе либо, как в случае многокомпонентных систем с  $CO_2$ , в присутствии щелочей [Shirasaka, Takahashi, 2003; Ghosh et al., 2009; Kiseeva et al., 2010], они совпадают. Факторы, определяющие положение солидусов при давлениях выше 6 ГПа в системах с  $H_2O$  и с  $CO_2$ , кардинальным образом различаются. В системах с  $H_2O$  солидус зависит от растворимости  $H_2O$  в номинально безводных силикатах. При этом солидусы в системе перидотит— $H_2O$  в пределах переходного слоя могут располагаться на 300—400 °С выше солидусов водосодержащего эклогита из-за высокой растворимости  $H_2O$  в вадслеите и рингвудите (см. рис. 3). В системах с  $CO_2$  положение солидуса зависит от присутствия щелочей и  $H_2O$ . Добавление небольшого количества  $K_2O$  (0.1—0.2 мас.%) способно понизить температуру солидуса карбонатсодержащего эклогита на 400—500 °С при 21 ГПа. Само содержание  $CO_2$  в системе имеет гораздо меньшее влияние на положение кривой солидуса. Стабильность карбонатов — магнезита и арагонита в меньшей степени зависит от содержания щелочей, но резко снижается при добавлении  $H_2O$  в систему (см. рис. 5). В перидотитовых и эклогитовых системах с гипотетическим восстановленным С-О-Н флюидом солидусы располагаются при более высокой температуре, чем для систем с  $CO_2$  и  $H_2O$ . Тем не менее их положение все равно существенно ниже «сухих» солидусов на 300—400 °С при 16 ГПа (см. рис. 7).



**Рис. 10. А** — значения  $f_{O_2}$  (относительно буфера FMQ, фаялит = магнетит +  $SiO_2$ ), рассчитанные для гранатовых перидотитов как функция давления.

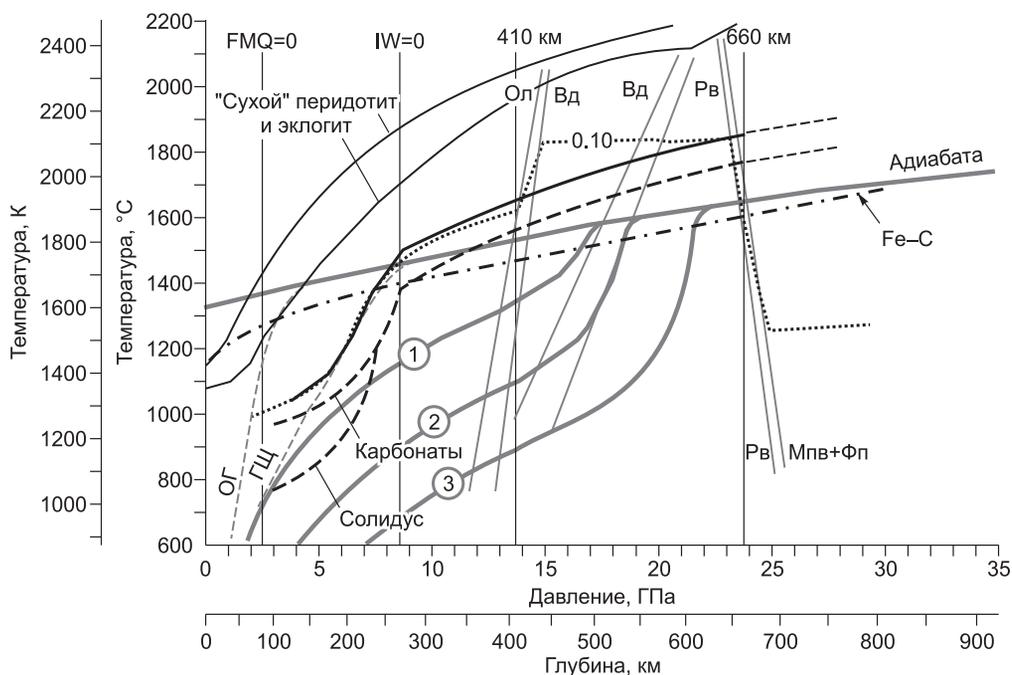
По данным работы [Frost, McCammon, 2008] с изменениями автора. Показаны данные для гранатовых перидотитов кратонов Слэйв, Канада [McCammon, Korylova, 2004], Каапвааль, Южная Африка [Luth et al., 1990; McCammon et al., 2001; Woodland, Koch, 2003], тр. Удачная, Якутия [Кадик и др., 1989]. Данные для тр. Удачная — электрохимические определения собственной летучести кислорода минералов, остальные — мессбауэровская спектрометрия. Для сравнения приведены данные по гранатовым и шпинелевым перидотитам Витимского поля из миоценовых пикробазальтов (М) и плейстоценовых базанитов (Q) по данным работ [Tonov, Wood, 1992; Литасов и др., 2000; Litasov, Taniguchi, 2002]. Стрелкой показан тренд изменения  $f_{O_2}$  для одного из проявлений в плейстоценовых базанитах, показывающий метасоматическое воздействие восстановленного флюида. Показан интервал значений для абиссальных перидотитов [Frost, McCammon, 2008]. Положение буферов EMOG/D (Эн + Мзт = Ол + Гр/Алм +  $O_2$ ), WM (вюстит-магнетит) и IW (железо-вюстит), показано по данным работы [Кадик, 2003].

**Б** — зависимость значений  $f_{O_2}$  (относительно буфера IW), рассчитанных для гранатового перидотита вдоль  $T$ -профиля геотермы щита от давления [Frost, McCammon, 2008] — кривая А.

Кривая Ni-металл рассчитана для перидотита по уравнениям в работе [Frost, McCammon, 2008], цифрами показано содержание Ni (мол.%) в FeNi-сплаве. Кривая Б — изменение  $f_{O_2}$  в результате выделения металлической фазы, кривая В — метастабильная экстраполяция А без осаждения металла.

На рис. 10, А представлена зависимость значений  $f_{O_2}$  для перидотитовых ксенолитов из кимберлитов по данным работ [Woodland, Koch, 2003; Frost, McCammon, 2008]. Отчетливо фиксируется уменьшение значений  $\Delta \log f_{O_2}$  (FMQ) с глубиной. На основании этих данных, а также на основании экспериментальных исследований при давлениях верхней и нижней мантии [Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007] было установлено, что с увеличением давления возрастают содержания  $Fe^{3+}$  в силикатах даже в равновесии с металлом. Это увеличение происходит за счет энергетически выгодной стабильности  $Fe^{3+}$ -компонентов в твердых растворах граната, пироксенов, оливина и его модификаций, а также в наибольшей степени — Mg-перовскита. Соответственно, пропорционально будут уменьшаться значения  $f_{O_2}$ , но только в том случае, если содержание кислорода в верхней мантии, переходном слое и нижней мантии остается примерно постоянным. Средние значения  $f_{O_2}$  для перидотитов показаны на рис. 10, Б относительно буфера IW. При давлении около 8 ГПа кривая средних  $f_{O_2}$  пересекает границу стабильности металлической фазы. Предполагается, что в верхней мантии данная фаза представлена Fe-Ni сплавом, содержание никеля в котором заметно убывает с глубиной. При наличии небольшого количества этого сплава (0.1 мас.% в верхней мантии при  $P = 10$ –14 ГПа и 1.0 мас.% в нижней мантии [Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007]) система находится вблизи буфера IW, при этом средние значения  $f_{O_2}$  соответствуют кривой А—Б (см. рис 10, Б). Точные значения  $f_{O_2}$  ниже уровня пересечения с линией стабильности FeNi-сплава определить пока невозможно. Кроме того, неясна динамика изменения  $f_{O_2}$  с глубиной. Так, например, на границе 660 км при переходе от рингвудита к перовскиту  $f_{O_2}$  может изменяться скачкообразно из-за высокого содержания  $Fe^{3+}$  в перовските. В настоящей работе в качестве допущения принято постепенное уменьшение  $f_{O_2}$  с глубиной от IW = 0 + 1 на границе Fe-Ni сплав до уровня IW-2 в нижней мантии.

Пример эмпирического расчета солидуса перидотита и эклогита на основании экспериментальных данных показан на рис. 11. При всех условиях солидус эклогита будет ниже солидуса перидотита,



**Рис. 11.** Пример солидуса перидотита и эклогита при  $f_{O_2}$  параметрах, заданных кривыми А—Б на рис. 10.

Черные линии — солидус перидотита (сплошная) и эклогита (штриховая) в равновесии с  $CH_4$ — $H_2O$ -флюидом (см. рис. 8), содержание  $H_2O$  в системе не превышает 0.1 мас.%. В пределах нижней мантии положение этих солидусов пока не определено. Для сравнения пунктирной линией показан солидус перидотита с 0.1 мас.%  $H_2O$  (см. рис. 3). Серые линии — мантийные геотермы, основные фазовые переходы и фазовые и  $f_{O_2}$  границы (см. рис. 3). Положение эвтектики в системе Fe—C, по [Nakajima et al., 2009].

что предполагает предпочтительное плавление эклогита. В восстановительной обстановке первым расплавом на уровне геотерм между средней адиабатой и субдукцией является металлическая жидкость в системе Fe—S—C (см. положение эвтектики в системе Fe—C на рис. 11 [Nakajima et al., 2009]; плавление в системе Fe—S идет при еще меньшей температуре). Редокс-плавление происходит при пересечении линии  $IW = 0$ , так как система теряет контроль со стороны буфера  $IW$ . Положение этой границы пока нельзя точно привязывать к глубинам 200—250 км, она может располагаться как на большей, так и на меньшей глубине. После пересечения с линией  $IW = 0$  температура солидуса постепенно смещается в сторону все более окисленных систем в соответствии с постепенным изменением значений  $f_{O_2}$  и в зависимости от растворимости  $H_2O$  в силикатах.

**Переходный слой как резервуар  $H_2O$ .** Как отмечено выше, при температурах мантийной адиабаты переходный слой может содержать до 0.3—0.35 мас.%  $H_2O$  из-за высокой растворимости  $H_2O$  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.%  $H_2O$ , по крайней мере в некоторых зонах мантии, не кажется невероятным. В пользу этого свидетельствует ряд фактов. Во-первых, переходный слой неотвратно служит «губкой» для воды или водорода, которые поступают как из верхней мантии с холодными субдуцированными плитами, так и из нижней мантии, если в ней находятся излишки водорода. Удаление  $H_2O$  из переходного слоя в верхнюю мантию также неочевидно из-за высокой плотности водосодержащих расплавов, которые могут концентрировать до 6 мас.%  $H_2O$  на границе перехода оливин—вадслеит, оставаясь при этом тяжелее оливиновой матрицы [Matsukage et al., 2005; Sakamaki et al., 2006]. Проникновение водорода в верхнюю мантию возможно из восстановленного флюида, который способен окисляться, образуя воду на более высоких этажах мантии, а проникновение  $H_2O$  возможно в составе «легкого» карбонатсодержащего расплава.

Одним из возможных свидетельств присутствия линз расплава выше границы 410 км являются низкоскоростные аномалии сейсмических волн. Аномалии с понижением  $v_s$  на 4—5 % фиксируются над границей 410 км под Японским морем [Revenaugh, Sipkin, 1994], под Аравийской платформой [Vinnik et al., 2003], Сибирской платформой [Vinnik, Farra, 2007] и иногда распространяются от нее выше (410—300 км) как, например, под Калифорнией [Song et al., 2004; Song, Helmberger, 2006]. В работе [Jasbinsek,

Dueker, 2007] доля расплава в низкоскоростной аномалии под западной частью США оценивается в 4 об.%. Другим возможным свидетельством повышенных содержаний летучих являются аномалии высокой электропроводности в переходном слое, например под Филиппинским морем [Fukao et al., 2004]. Наличие  $H_2O$  в переходном слое является одним из объяснений аномального градиента скоростей в переходном слое не согласующегося с моделями «сухого» пиролита или смеси перидотита и эклогита — «пикрогита» по Д. Андерсону [Anderson, 2007]. Согласно модели [Jacobsen, Smyth, 2006], неоднородное распределение  $H_2O$  от высоких концентраций в верхней части переходного слоя до низких концентраций в его нижней части может объяснять данную аномалию.

Тем не менее граница 410 км может рассматриваться в качестве важнейшего уровня дегидратации в мантии, если спусковым механизмом к дегидратации будет наличие карбонатов или других соединений углерода. Как отмечалось для системы перидотит— $H_2O$  даже при концентрациях в 1000 ppm (которые наблюдаются в некоторых источниках океанических базальтов) на границе 410 км температура солидуса будет резко уменьшаться на 200 °C (см. рис. 3). В верхней мантии при вероятном содержании  $H_2O < 1000$  ppm плавление будет начинаться при пересечении изолиний насыщения водой оливина. При температуре мантийной адиабаты этот уровень соответствует границе литосферы и астеносферы в корневой части кратонов (8 ГПа и 1450 °C) (см. рис. 3).

На границе 660 км наблюдается обратная картина: водонасыщенный переходный слой контактирует с относительно «сухой» нижней мантией, кроме того, здесь возможен скачок  $f_{O_2}$  по крайней мере на 1 порядок из-за высокого содержания  $Fe^{3+}$  в Mg-перовските. Какое влияние это будет оказывать на динамику и плавление мантии? При прохождении некоторых субдуцированных плит через границу 660 км возможна либо декарбонатизация и плавление с взаимодействием с нижней частью переходного слоя, либо восстановление карбонатов до алмаза при взаимодействии с породами нижней мантии. Более подробно детали декарбонатизации слэбов рассмотрены в следующем разделе.

Приведенные выше максимальные концентрации  $H_2O$  в переходном слое рассчитаны по данным, полученным в системах силикат— $H_2O$ . При наличии карбонатов или восстановленного С-О-Н-флюида концентрации  $H_2O$  в силикатах и, соответственно, картина солидусов в переходном слое могут существенно измениться. Изучение этой проблемы является важной задачей для экспериментальных исследований ближайшего будущего. На данный момент существует небольшое количество данных о растворимости  $H_2O$  в форстерите в условиях низкой активности  $H_2O$  в расплаве [Литасов и др., 2009б] и в форстерите в присутствии восстановленного флюида (с контролем буферами ММО и IW) [Sokol et al., 2010]. Результаты этих работ показывают, что в системе форстерит— $H_2O$ — $CO_2$  (с  $H_2O/(H_2O + CO_2) = 0.5$  в стартовой смеси) растворимость воды в оливине уменьшается в 2—6 раз по сравнению с системой форстерит— $H_2O$  при 8—14 ГПа [Литасов и др., 2009а]. Однако данные по системе форстерит—восстановленный С-О-Н флюид [Sokol et al., 2010] показывают, что концентрации  $H_2O$  в оливине могут превышать таковые в системе форстерит— $H_2O$  [Bali et al., 2008; Литасов и др., 2009а], по-видимому, в силу более высокой активности  $H_2O$  в восстановленном флюиде по отношению к  $H_2O$ -содержащему расплаву с растворенными силикатами. Предварительные данные по влиянию  $H_2O$ - $CO_2$  флюида и восстановленного С-О-Н флюида на концентрации  $H_2O$  в вадслеите показывают, что они уменьшаются в 4—10 раз при давлении 15—16 ГПа и температуре 1200—1600 °C ([Frost, 2007; Polovinka et al., 2010] и неопубликованные данные автора) по сравнению с системой вадслеит— $H_2O$  [Litasov et al., 2011].

**«Большой» мантийный клин и карбонаты.** В недавних работах предлагается существование так называемого «большого» мантийного клина, концепция которого заключается в погружении водосодержащей субдуцированной плиты и ее стагнации в переходном слое. При прогреве стагнирующего слэба происходит плавление, и выделяющийся водосодержащий расплав поднимается вверх по разрезу, вызывая очаги плавления в верхней мантии и магматизм на поверхности [Ivanov, 2007; Maruyama et al., 2009; Zhao, Ohtani, 2009; Отани, Джао, 2009]. Такие модели предлагались для континентального вулканизма на Китайской платформе — над стагнирующей в переходном слое Тихоокеанской плитой [Отани, Джао, 2009] и для Сибирской трапповой провинции [Ivanov, 2007]. Вариацией этой модели является слэб Фараллон, погружающийся под Северо-Американский континент и уходящий глубоко в нижнюю мантию. Для него предполагается отделение «мокрого» плюма на уровне примерно 660 км [van der Lee et al., 2008].

На наш взгляд, данная модель не может реализоваться в том виде, как она предложена в предыдущих публикациях. Во-первых, количество воды, которое сохраняется при погружении субдуцированной 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 недалеко от уровня содержаний  $H_2O$  в источниках базальтов океанических островов и обогащенных базальтов срединно-океанических хребтов [Luth, 2003; Hirschmann, Dasgupta, 2009] и не могут приводить к серьезным последствиям в виде крупномасштабного плавления мантии. Во-вторых, как обсуждалось в предыдущем разделе, переходный слой является

резервуаром (своего рода губкой) для  $H_2O$  и нельзя рассчитывать, что водосодержащие силикатные расплавы будут проникать сквозь границу 410 км [Bercovici, Karato, 2003]. В-третьих, возможный водосодержащий флюид/расплав, отделившийся от субдуцированной плиты, должен реагировать с восстановленными мантийными породами и переходить в метан или другие соединения, которые имеют низкую растворимость силикатов. Поэтому миграционная способность этого флюида/расплава будет весьма ограниченной.

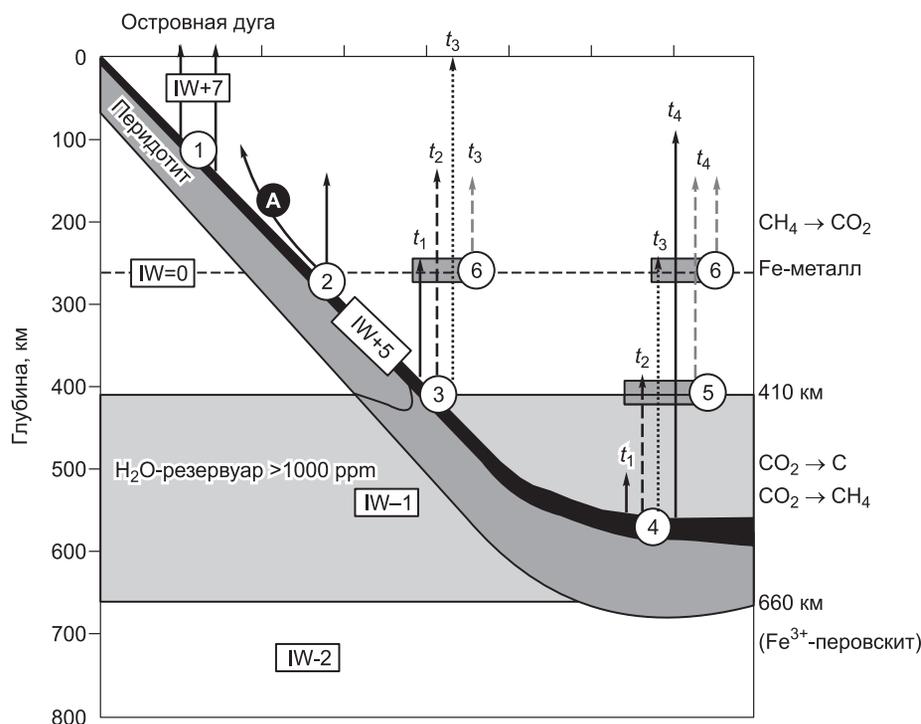
Ситуация может измениться, если рассмотреть роль карбонатов при плавлении субдуцирующих слэбов и их влияние на поведение  $H_2O$ . Карбонаты сохраняются в составе осадков, океанической коры и верхней части перидотитов при прохождении уровня плавления в мантийном клине практически вдоль любой геотермы субдукции за исключением самых горячих, где возможно выделение до 25 %  $CO_2$  [van Keken et al., 2002; Syracuse et al., 2010]. При пересечении геотерм субдукции с солидусами карбонатсодержащих перидотитов и эклогитов, которые выколаживаются при высоком давлении (см. рис. 5, 6) будет происходить плавление карбонатов.

Карбонатные фазы, часто совместно с флогопитом, являются важной составной частью микровключений в алмазах [Logvinova et al., 2008; Соболев и др., 2009; Klein-BenDavid et al., 2009]. Возможность существования карбонатов на глубинах до 700 км подтверждается находками карбонатов в сверхглубинных алмазах [Brenker et al., 2007] или косвенными данными о равновесии нижнемантийных включений в алмазах с карбонатитовыми расплавами [Walter et al., 2008]. Данные находки свидетельствуют либо о термодинамической стабильности карбонатов, которая при современном понимании вопроса маловероятна, либо о том, что погружающиеся субдуцированные плиты сохраняют окисленное состояние вплоть до уровня нижней мантии, и их буферная емкость не подавляется окружающей восстановленной мантией в силу меньшей буферной емкости мантии (малые концентрации металлического железа) и малой скоростью твердофазных окислительно-восстановительных реакций (что следует из низких скоростей диффузии кислорода в силикатах).

На рис. 12 представлена модель образования карбонат-водных плюмов при взаимодействии слэба с породами переходного слоя, которая может рассматриваться как более близкая к реальности модификация моделей «большого» мантийного клина. В основу этой концепции положено допущение о том, что переходный слой содержит больше  $H_2O$ , чем верхняя мантия, а погружающийся слэб содержит существенное количество карбонатов в своей верхней части. С учетом изложенного выше, даже при концентрациях  $H_2O$  в адслейте и рингвудите в 5—6 раз ниже максимальных (что возможно из-за низкой  $f_{O_2}$  в переходном слое) взаимодействие пород переходного слоя с субдуцируемыми карбонатами будет приводить к выделению  $H_2O$  из силикатов в расплав из-за низкой активности  $H_2O$  в карбонатсодержащем расплаве, образующемся при плавлении субдуцированной плиты и, наоборот, выделившаяся вода будет дополнительно способствовать плавлению карбонатов (см. рис. 5).

В идеализированной модели вероятными зонами плавления являются зоны выше и около границы 410 км, так как именно здесь будет начинаться плавление карбонатов согласно их стабильности в системах эклогит +  $H_2O$  +  $CO_2$  и перидотит +  $H_2O$  +  $CO_2$  соответственно (зоны 2 и 3, см. рис. 12). Подобное плавление может происходить практически в любом месте вдоль границы погружения слэба, как только будет превышена температура стабильности карбонатов. В модели, показанной на рис. 12, в момент времени  $t_1$  — образуется участок локального плавления над зоной декарбонатизации, ограниченный буферной емкостью расплавленного материала субдуцированной плиты и водой, выделившейся из пород переходного слоя. Процесс плавления в окружающей (вышележащей) мантии затухает при полном восстановлении карбонатов до алмаза или  $CH_4$ . В момент времени  $t_2$  при поступлении новой порции субдуцированного материала зона плавления и окисления развивается выше по разрезу, проходя по уже переработанному участку окисленной мантии и так далее. Процесс может быть как пульсационный, так и постоянный с постепенным продвижением переработанной окисленной зоны вверх по разрезу по мере погружения субдуцированной плиты. Выше границы 200—250 км может происходить последний этап редокс-плавления и образование  $H_2O$ - $CO_2$ -обогащенных магм. Кроме собственно плавления карбонатов, зоны 2 и 3 создают условия для развития деформаций и образования карбонатоводных плюмов, что также способствует сегрегации и перемещению расплава. Глубинный тепловой источник в данном процессе естественно облегчает образование зон, насыщенных флюидом/расплавом. Иллюстрацией данной модели может быть образование низкоскоростной аномалии над зоной субдукции без источника тепла под ней. Характерная картина наблюдается на востоке США, где низкоскоростная аномалия располагается над слэбом Фараллон, начинаясь от границы 660 км [van der Lee et al., 2008]. В оригинальной работе авторы объясняют этот феномен влиянием  $H_2O$ . Необходимо отметить, что путь движения расплава к поверхности может отклоняться от вертикального за счет влияния, например, обратного потока (с низкой вязкостью) вдоль границы погружающегося слэба [Добрецов, 2010].

Анализ моделей перемещения флюида/расплава сквозь мантийные породы приводит к выводу, что все сейсмические, тектонические и геохимические границы в недрах Земли являются геохимическими



**Рис. 12. Схематическая модель плавления и декарбонизации субдуцированной плиты, совмещенная с моделью дегидратации переходного слоя в мантии Земли.**

Черным цветом над «сухой» перидотитовой частью плиты, показан слой, который захватывает океаническую кору и верхнюю часть перидотитового слоя, содержащую карбонаты и воду. IW — значение  $\Delta \log f_{\text{O}_2}$  (IW) в лог. ед. выше (+) или ниже (-) буфера. Уровни декарбонизации и плавления: 1 — плавление в мантийном клине под островной дугой, удаление большей части  $\text{H}_2\text{O}$  и до 25 %  $\text{CO}_2$ ; 2 — декарбонизация плиты в случае самых горячих геотерм субдукции; 3 — декарбонизация эклогита (см. рис. 5) и частичная дегидратация вадслеита при пересечении границы 410 км за счет снижения активности  $\text{H}_2\text{O}$  в гипотетическом, сосуществующем расплаве; 4 — декарбонизация и дегидратация перидотита (и эклогита, см. рис. 5), 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].  $t_1$ – $t_4$  — время, условно показывающее стадии пульсационного или непрерывного процесса плавления и окисления мантии над зоной субдукции (см. текст). Серыми стрелками показано развитие вторичных участков плавления. В пределах субдуцирующей плиты показан возможный изгиб границы стабильности оливин—вадслеит.

барьерами, играющими ключевую роль в распределении и миграции летучих компонентов в мантии Земли, а тектонически ослабленные, деформированные, напряженные области всегда являются собирателями и проводниками флюидов [Добрецов, 1981; Летников, 2006]. На этих границах может происходить резкая смена состава флюидов, вызывая плавление. Декарбонизация и дегидратация участков мантии, где солидусы карбонатсодержащих субдуцированных пород пересекают мантийные геотермы провоцирует создание таких ослабленных областей и может приводить к появлению долгоживущих аномалий, сходных с мантийными плюмами.

**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 °C при давлениях выше 6 ГПа. При наличии неоднородностей в мантии и при плавлении, вызванном тепловым или химическим (например, карбонатоводный плюм) источником, эклогиты будут плавиться первыми и обогащать расплав своими компонентами. Данный тезис находит подтверждение в недавних моделях мантийного магматизма, где отмечается важная роль эклогитов и гибридных пироксенитов (образующихся при реакции базальтоидных расплавов с перидотитами в мантии) в источниках различных базальтоидов [Sobolev et al., 2005; 2007]. На основании редкоэлементного состава фенокристаллов оливина был сделан вывод, что доля пироксенитов и эклогитов в составе базальтов COX составляет 10–30 %, базальтах океанических островов и континентальных базальтах — до 60 % и больше, а в коматиитах — 20–30 %. В целом утверждается, что при мантийном плавлении доля рециклингового

компонента достигает 28 %. Подобное плавление может происходить и в «сухих» условиях, так как солидус сухого эклогита также располагается ниже перидотитового по температуре (см. рис. 11). Однако практически во всех моделях образования базальтов, например MORB или OIB, отмечается существенная роль летучих, которая сказывается даже при малых их концентрациях. Обзоры, сделанные в работах [Hirschmann, Dasgupta, 2009; Hirschmann et al., 2009; Dasgupta, Hirschmann, 2010], свидетельствуют о концентрациях в наиболее деплетированном источнике MORB 30—120 ppm CO<sub>2</sub> и 50—150 ppm, а в источниках OIB 120—1800 ppm CO<sub>2</sub> и 350—1000 ppm H<sub>2</sub>O. Отметим, что в данной работе основное внимание уделено физическому положению солидусов и стабильности карбонатов в различных системах с летучими компонентами.

## ВЫВОДЫ

В работе установлены фундаментальные различия при плавлении мантии, содержащей H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и восстановленный С-О-Н флюид на уровнях ниже генерации типичных мантийных магм (~200 км). Плавление в системах с H<sub>2</sub>O контролируется растворимостью водорода в структуре номинально безводных силикатов и происходит при пересыщении силикатов H<sub>2</sub>O при определенных  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$ -параметрах. Плавление в системах с CO<sub>2</sub> определяется стабильностью карбонатов и контролируется главным образом количеством Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O и в меньшей степени зависит от количества самого CO<sub>2</sub>.

Изучение солидусов перидотитовых и эклогитовых систем с летучими компонентами (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, восстановленный С-О-Н флюид) показывает, что большинство кривых солидусов выполаживается при давлениях выше 6—8 ГПа, создавая условия для плавления при пересечении с геотермами зон субдукции и средней мантии. Плавление мантийного вещества в присутствии летучих контролируется как изменением температуры, так и изменением  $f_{O_2}$ . Повышение  $f_{O_2}$  вызывает «редокс-плавление» на различных участках мантии. Подчеркивается роль границы стабильности свободной фазы железа (которая, возможно, совпадает с границей литосферы и астеносферы под кратонами 200—250 км), а также границы 410 км в качестве важнейших при редокс-плавлении, и плавлении, вызванном декарбонатизацией и дегидратацией. В модели «большого» мантийного клина для стагнирующих слэбов аргументируется ведущая роль субдуцируемых карбонатов.

Эклогитовые системы с летучими компонентами плавятся при более низкой температуре по сравнению с перидотитовыми системами (разница составляет до 100—200 °С). Это позволяет сделать вывод о важной роли эклогитов при плавлении мантии, что согласуется с недавними геохимическими моделями.

Автор выражает благодарность О.Г. Сафонову, Ю.Н. Пальянову, Н.Л. Добрецову, Н.В. Соболеву, А.Г. Соколу и А.Ф. Шацкому за ценные замечания и комментарии, которые существенно повысили качество статьи.

Работа выполнена в рамках сотрудничества между Институтом геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН и Университетом Тохоку по программе G-COE «Advanced Science and Technology Center for the Dynamic Earth» и поддержана грантом РФФИ 09-05-00917.

## ЛИТЕРАТУРА

- Добрецов Н.Л.** Глобальные петрологические процессы. М., Недра, 1981, 236 с.
- Добрецов Н.Л.** Геологические следствия термохимической модели плюмов // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (7), с. 587—604.
- Добрецов Н.Л.** Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (6), с. 761—784.
- Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.** Глубинная геодинамика. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, 408 с.
- Кадик А.А.** Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества // Геохимия, 2003, т. 41, № 9, с. 928—940.
- Кадик А.А., Соболев Н.В., Жаркова Е.В., Похиленко Н.П.** Окислительно-восстановительные условия формирования алмазоносных перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Геохимия, 1989, т. 27, № 8, с. 1120—1136.
- Летников Ф.А.** Флюидный режим эндогенных процессов и проблемы рудогенеза // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (12), с. 1296—1307.
- Литасов К.Д., Отани Э.** Влияние воды на субдукцию океанической коры в нижнюю мантию // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (12), с. 1427—1433.
- Литасов К.Д., Литасов Ю.Д., Мехоношин А.С., Мальковец В.Г.** Минералогия мантийных ксенолитов из плиоценовых базанитов р. Джиллинда (Витимское вулканическое поле) // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (11), с. 1534—1556.

- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Кацура Т., Отани Э.** Растворимость воды в форстерите при давлении 8—14 ГПа // Докл. РАН, 2009а, т. 425, № 4, с. 522—526.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Кацура Т., Отани Э.** Вхождение водорода в структуру форстерита в системах  $Mg_2SiO_4-K_2Mg(CO_3)_2-H_2O$  и  $Mg_2SiO_4-H_2O-C$  при давлении 7.5—14.0 ГПа // Геология и геофизика, 2009б, т. 50 (12), с. 1456—1469.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Похиленко Н.П.** Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит— $H_2O-CO_2$  и эклогит— $H_2O-CO_2$  при давлениях 3—27 ГПа // Докл. РАН, 2011, т. 437, № 5, с. 669—674.
- Отани Э., Дапэн Чжао.** Роль воды в глубинных процессах в верхней мантии и переходном слое: дегидратация стагнирующих субдукционных плит и ее значение для «большого мантийного клина» // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1385—1392.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В.** Экспериментальное моделирование мантийных алмазобразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.
- Соболев А.В., Соболев С.В., Кузьмин Д.В., Малич К.Н., Петрунин А.Г.** Механизм образования сибирских меймечитов и природа их связи с трапами и кимберлитами // Геология и геофизика, 2009а, т. 50 (12), с. 1293—1334.
- Соболев А.В., Криволицкая Н.А., Кузьмин Д.В.** Петрология родоначальных расплавов и мантийных источников магм Сибирской трапповой провинции // Петрология, 2009б, т. 17, № 3, с. 276—310.
- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 p.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазе кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.
- Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А.** Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных *P-T* параметрах. Часть 1. Состав флюида // Геохимия, 2004, т. 42, № 9, с. 949—958.
- Anderson D.L.** *New theory of the Earth*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007, 384 p.
- Bali E., Bolfan-Casanova N., Koga K.T.** Pressure and temperature dependence of H solubility in forsterite: an implication to water activity in the Earth interior // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 268, p. 354—363.
- Ballhaus C., Frost B.R.** The generation of oxidized  $CO_2$ -bearing basaltic melts from reduced  $CH_4$ -bearing upper mantle sources // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 4931—4940.
- Bercovici D., Karato S.** Whole-mantle convection and the transition-zone water filter // *Nature*, 2003, v. 425, p. 39—44.
- Boettcher A.L., Mysen B.O., Allen J.C.** Techniques for the control of water fugacity and oxygen fugacity for the experimentation in solid media high-pressure apparatus // *J. Geophys. Res.*, 1973, v. 78, p. 5898—5901.
- Bolfan-Casanova N.** Water in the Earth's mantle // *Miner. Mag.*, 2005, v. 69, p. 229—257.
- Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D.C.** Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the  $MgO-SiO_2-H_2O$  system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, v. 182, p. 209—221.
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F.** Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260, p. 1—9.
- Bromiley G.D., Keppler H.** An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 147, p. 189—200.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.** Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide // *Nature*, 2006, v. 440, p. 659—662.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.** The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 298, p. 1—13.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C.** Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 227, p. 73—85.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., Smith N.D.** Water follows carbon:  $CO_2$  incites deep silicate melting and dehydration beneath mid-ocean ridges // *Geology*, 2007, v. 35, p. 135—138.
- Frost D.J.** Hydroxyl contents of deep mantle minerals coexisting with  $CH_4$ -rich fluids: implications for the focusing of fluids in the upper mantle by redox processes // *Abst. 2007 Goldschmidt Conference, Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, v. 71, p. A298.
- Frost D.J., McCammon C.A.** The redox state of Earth's mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, v. 36, p. 389—420.

- Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Tronnes 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.
- Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Rubie D.C.** The redox state of the mantle during and just after core formation // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2008, v. 366, p. 4315—4337.
- Fukao Y., Koyama T., Obayashi M., Utada H.** Trans-Pacific temperature field in the mantle transition region derived from seismic and electromagnetic tomography // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 217, p. 425—434.
- 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 // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 17—28.
- Green D.H., Wallace M.E.** Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // *Nature*, 1988, v. 336, p. 459—462.
- Green D.H., Falloon T.J.** *Pyrolite: a Ringwood concept and its current expression* / Ed. I.S. Jackson // *The Earth's mantle*. Cambridge University Press, 1998, p. 311—378.
- Gudfinnsson G.H., Presnall D.C.** Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3—8 GPa // *J. Petrol.*, 2005, v. 46, p. 1645—1659.
- Hirschmann M.M., Aubaud C., Withers A.C.** Storage capacity of H<sub>2</sub>O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 236, p. 167—181.
- Hirschmann M.M.** Water, melting, and the deep Earth H<sub>2</sub>O cycle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2006, v. 34, p. 629—653.
- Hirschmann M.M., Dasgupta R.** The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 4—16.
- Hirschmann M.M., Tenner T., Aubaud C., Withers A.C.** Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: the primacy of partitioning // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 176, p. 54—68.
- Hofmann A.W.** Chemical differentiation of the Earth — the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1988, v. 90, p. 297—314.
- Hofmann A.W., White W.M.** Mantle plumes from ancient oceanic crust // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1982, v. 57, p. 421—436.
- Holland T.J.B., Powell R.** An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. Metam. Geol.*, 1998, v. 16, p. 309—343.
- Huebner J.S.** Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures / Ed. G.C. Ulmer // *Res. techniques for high pressures and high temperatures*. New York, Springer, 1971, p. 123—177.
- Ionov D.A., Wood B.J.** The oxidation state of subcontinental mantle: oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from Central Asia // *Contr. Miner. Petrol.*, 1992, v. 111, p. 179—193.
- Irving A.J., Wyllie P.J.** Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> to 36 Kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, p. 35—53.
- Ivanov A.V.** Evaluation of different models for the origin of the Siberian traps / Eds. G.R. Foulger, D.M. Jurdy // *Plate, Plumes and Planetary Processes*, Geol. Soc. Amer. Special Paper, 2007, v. 430, p. 669—691.
- Jacobsen S.D., Smyth J.R.** Effect of water on the sound velocities of ringwoodite in the transition zone / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*, Washington DC, American Geophysical Union Geophysical Monograph, 2006, v. 168, p. 131—145.
- Jakobsson S., Oskarsson N.** Experimental determination of fluid compositions in the system C-O-H at high *P* and *T* and low *f*<sub>O<sub>2</sub></sub> // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, p. 355—362.
- Jakobsson S., Holloway J.R.** Mantle melting in equilibrium with an iron-wustite-graphite buffered COH-fluid // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155, p. 247—256.
- Jasbinsek J., Dueker K.** Ubiquitous low-velocity layer atop the 410-km discontinuity in the northern Rocky Mountains // *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2007, v. 8, p. Q10004, 10.1029/2007gc001661.
- Katayama I., Hirose K., Yurimoto H., Nakashima S.** Water solubility in majoritic garnet in subducting oceanic crust // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, p. 2155, doi:10.1029/2003gl018127.
- Katsura T., Ito E.** Melting and subsolidus relations in the MgSiO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, v. 99, p. 110—117.
- Kawamoto T.** Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H<sub>2</sub>O-saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, v. 143—144, p. 387—395.
- Kerrick D.M., Connolly J.A.D.** Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 189, p. 19—29.

**Kiseeva E.S., Litasov K.D., Yaxley G.M., Ohtani E., Terasaki H.** Melting of carbonated eclogite at 9—20 GPa — an experimental study // *Abst. of 1st Global Network Symposium on Earth Dynamics*, Akiu Spring, Sendai, Japan, 2010, p. 80—81.

**Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminisky F.V., Sobolev N.V., Navon O.** High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds: a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 648—659.

**Konzett J., Fei Y.W.** Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: an experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions // *J. Petrol.*, 2000, v. 41, p. 583—603.

**Litasov K., Ohtani E.** Phase relations and melt compositions in CMAS—pyrolite—H<sub>2</sub>O system up to 25 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2002, v. 134, p. 105—127.

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

**Litasov K., Ohtani E.** Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite—H<sub>2</sub>O system up to 25 GPa // *Phys. Chem. Miner.*, 2003, v. 30, p. 147—156.

**Litasov K.D., Ohtani E.** Phase relations in hydrous MORB at 18—28 GPa: implications for heterogeneity of the lower mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2005, v. 150, p. 239—263.

**Litasov K.D., Ohtani E.** Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle / Ed. E. Ohtani // *Advances in High-Pressure Mineralogy*, Geological Society of America Special Papers, 2007, v. 421, p. 115—156.

**Litasov K.D., Ohtani E.** Systematic study of hydrogen incorporation into Fe-bearing wadsleyite and water storage capacity of the transition zone // *Proceedings of 5th International Workshop on Water Dynamics*, American Institute of Physics Conference Proceedings, 2008, v. 987, p. 113—118.

**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 // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 177, p. 46—58.

**Litasov K.D., Ohtani E.** The solidus of carbonated eclogite 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 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 295, p. 115—126.

**Litasov K.D., Ohtani E., Sano A., Suzuki A., Funakoshi K.** Wet subduction versus cold subduction // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, p.L13312, 10.1029/2005gl022921.

**Litasov K.D., Ohtani E., Sano A.** Influence of water on major phase transitions in the Earth's mantle / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*. Washington DC, American Geophysical Union Geophysical Monograph, 2006, v. 168, p. 95—111.

**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 Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 262, p. 620—634.

**Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Katsura T.** Systematic study of hydrogen incorporation into Fe-free wadsleyite // *Phys. Chem. Miner.*, 2011, v. 38, p. 75—84.

**Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E.** Melting phase relations of model alkali carbonatite systems at 3—21 GPa with implication to deep carbon cycle // *Amer. Geophys. Union, Fall Meeting*, San-Francisco, USA, 20106, p. U21A-0003.

**Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometer-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.

**Luth R.W.** Experimental study of the system phlogopite—diopside from 3.5 to 17 GPa // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 1198—1209.

**Luth R.W.** Mantle volatiles — distribution and consequences // Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry*. Oxford, Elsevier — Pergamon, 2003, v. 2, p. 319—361.

**Luth R.W., Virgo D., Boyd F.R., Wood B.J.** Ferric iron in mantle-derived garnets: Implications for thermobarometry and for oxidation state of the mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 1990, v. 104, p. 56—72.

**Maruyama S., Hasegawa A., Santosh M., Kogiso T., Omori S., Nakamura H., Kawai K., Zhao D.** The dynamics of big mantle wedge, magma factory, and metamorphic-metasomatic factory in subduction zones // *Gond. Res.*, 2009, v. 16, p. 414—430.

**Matsukage K.N., Jing Z.C., Karato S.** Density of hydrous silicate melt at the conditions of Earth's deep upper mantle // *Nature*, 2005, v. 438, p. 488—491.

**Matveev S., Ballhaus C., Fricke K., Truckenbrodt J., Ziegenbein D.** Volatiles in the Earth's mantle. 1. Synthesis of CHO-fluids at 1273 K and 2.4 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 3081—3088.

**McCammon C., Kopylova M.G.** A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 148, p. 55—68.

**McCammon C.A., Griffin W.L., Shee S.R., O'Neill H.S.C.** Oxidation during metasomatism in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, South Africa: implications for the survival of diamond // *Contr. Miner. Petrol.*, 2001, v. 141, p. 287—296.

**Mitchell R.H.** Carbonatites and carbonatites and carbonatites // *Canad. Miner.*, 2005, v. 43, p. 2049—2068.

**Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K.-i.** «Carbon in the core» revisited // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 174, p. 202—211.

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

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

**Okamoto K., Maruyama S.** The eclogite-garnetite transformation in the MORB +  $\text{H}_2\text{O}$  system // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, v. 143—144, p. 283—296.

**Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.

**Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.

**Pawley A.R., McMillan P.F., Holloway J.R.** Hydrogen in stishovite, with implications for mantle water content // *Science*, 1993, v. 261, p. 1024—1026.

**Plank T., Langmuir C.H.** The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chem. Geol.*, 1998, v. 145, p. 325—394.

**Poli S., Schmidt M.W.** Petrology of subducted slabs // *Annual Rev. Earth Planet. Sci.*, 2002, v. 30, p. 207—235.

**Polovinka M.P., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Shatskiy A., Palyanov Y.N., Ohtani E.** Hydrogen incorporation into olivine and wadsleyite coexisting with a carbon-saturated fluid at 12—16 GPa under various  $f_{\text{O}_2}$  conditions // *Abst. of 1st Global Network Symposium on Earth Dynamics*, Akiu Spring, Sendai, Japan, 2010, p. 78—79.

**Revenaugh J., Sipkin S.A.** Seismic evidence for silicate melt atop the 410 km mantle discontinuity // *Nature*, 1994, v. 369, p. 474—476.

**Ringwood A.E.** Composition and petrology of the Earth's mantle. New York, McGraw-Hill, 1975, 630 p.

**Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.** Metal saturation in the upper mantle // *Nature*, 2007, v. 449, p. 456—458.

**Sakamaki T., Suzuki A., Ohtani E.** Stability of hydrous melt at the base of the Earth's upper mantle // *Nature*, 2006, v. 439, p. 192—194.

**Saxena S.K., Fei Y.** High-pressure and high-temperature fluid fugacities // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, p. 783—791.

**Schmidt M.W., Poli S.** Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 163, p. 361—379.

**Schmidt M.W., Poli S.** Generation of mobile components during subduction of oceanic crust / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry*. Oxford, Elsevier — Pergamon, 2003, v. 3. p. 567—591.

**Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H.** Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 245, p. 730—742.

**Shirasaka M., Takahashi E.** A genesis of carbonatitic melt within subducting oceanic crust: high pressure experiments in the system MORB— $\text{CaCO}_3$  // *8th International Kimberlite Conference Long Abstract*, Victoria, Canada, 2003, p. 1—5.

**Smyth J.R.** Beta- $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ : a potential host for water in the mantle? // *Amer. Miner.*, 1987, v. 72, p. 1051—1055.

**Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K.** An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts // *Nature*, 2005, v. 434, p. 590—597.

**Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutsкая N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M.** The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts // *Science*, 2007, v. 316, p. 412—417.

**Sokol A.G., Palyanova G.A., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Melenevsky V.N.** Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: experimental constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 5820—5834.

**Sokol A.G., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Litasov K.D., Polovinka M.P.** Effect of oxygen fugacity on the H<sub>2</sub>O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 4793—4806.

**Song T.R.A., Helmberger D.V.** Low velocity zone atop the transition zone in the Western U.S. From S waveform triplication / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee // *Earth Deep Water Cycle*. Washington DC, American Geophysical Union Geophysical Monograph, 2006, v. 168. p. 195—213.

**Song T.R.A., Helmberger D.V., Grand S.P.** Low-velocity zone atop the 410-km seismic discontinuity in the northwestern United States // *Nature*, 2004, v. 427, p. 530—533.

**Staudigel J., Plank T., White B., Schmincke H.U.** Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust: DSDP sites 417 and 418 / Eds. G.E. Bebout, D.W. Scholl, S.H. Kirby, J.P. Platt // *Subduction, Top to Bottom*. Washington, DC, AGU Geophysical Monograph, 1996, v. 96. p. 19—38.

**Stixrude L.** Seismic properties of rocks and minerals, and structure of the Earth / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics*. Elsevier, 2007, v. 2. p. 7—32.

**Syracuse E.M., van Keken P.E., Abers G.A.** The global range of subduction zone thermal models // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, v. 183, p. 73—90.

**Taylor W.R., Green D.H.** Measurement of reduced peridotite C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle // *Nature*, 1988, v. 332, p. 349—352.

**Taylor W.R., Foley S.F.** Improved oxygen-buffering techniques for C-O-H fluid-saturated experiments at high pressure // *J. Geophys. Res.*, 1989, v. 94, p. 4146—4158.

**van der Lee S., Regenauer-Lieb K., Yuen D.A.** The role of water in connecting past and future episodes of subduction // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 273, p. 15—27.

**van Keken P.E., Kiefer B., Peacock S.M.** High-resolution models of subduction zones: implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle // *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2002, v. 3, p. 1056, doi: 10.1029/2001gc000256.

**Vinnik L., Kumar M.R., Kind R., Farra V.** Super-deep low-velocity layer beneath the Arabian plate // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, p. 1415, 10.1029/2002gl016590.

**Vinnik L., Farra V.** Low S velocity atop the 410-km discontinuity and mantle plumes // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 262, p. 398—412.

**Wallace M.E., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*, 1988, v. 335, p. 343—346.

**Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L.** Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature*, 2008, v. 454, p. 622—630.

**Whitney J.A.** The effect of reduced H<sub>2</sub>O fugacity on the buffering of oxygen fugacity in hydrothermal experiments // *Amer. Miner.*, 1972, v. 57, p. 1902—1908.

**Williams Q., Hemley R.J.** Hydrogen in the deep Earth // *Annual Rev. Earth Planet. Sci.*, 2001, v. 29, p. 365—418.

**Woodland A.B., Koch M.** Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 295—310.

**Wyllie P.J.** Mantle fluid compositions buffered in peridotite-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O by carbonates, amphibole, and phlogopite // *J. Geol.*, 1978, v. 86, p. 687—713.

**Wyllie P.J.** Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, v. 82, p. 391—397.

**Wyllie P.J., Huang W.L.** Carbonation and melting reactions in system CaO—MgO—SiO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> at mantle pressures with geophysical and petrological applications // *Contr. Miner. Petrol.*, 1976, v. 54, p. 79—107.

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

**Zhang C., Duan Z.H.** A model for C-O-H fluid in the Earth's mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 2089—2102.

**Zhao D.P., Ohtani E.** Deep slab subduction and dehydration and their geodynamic consequences: evidence from seismology and mineral physics // *Gond. Res.*, 2009, v. 16, p. 401—413.