

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Тамарова Анастасия Павловна

**МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ГРАНИЦЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ
МАНТИИ ЗЕМЛИ**

Специальность: 25.00.04 - петрология, вулканология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

**Научный
руководитель**

– Бобров Андрей Викторович,
доктор геолого-минералогических
наук, доцент

**Официальные
оппоненты**

– Каминский Феликс Витольдович, доктор
геолого-минералогических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, главный научный
сотрудник Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
РАН

Спивак Анна Валерьевна, доктор геолого-
минералогических наук, зав. лабораторией
ИЭМ РАН

Шацкий Антон Фарисович, доктор геолого-
минералогических наук, профессор РАН,
зав. лабораторией Института геологии и
минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Защита диссертации состоится «13» ноября 2020 года в 15:30 на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ, корпус «А», Геологический факультет, аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА» <https://istina.msu.ru/dissertations/317151308/>

Автореферат разослан «06» октября 2020 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Е.Л. Белоконева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. Многочисленные исследования в области глубинной минералогии и геохимии показали, что примесные элементы в ряде случаев имеют важное значение для оценки состава и физических свойств мантийного вещества (например, Dymshits et al., 2014). В глубинных сферах Земли примесные элементы могут значительно влиять на параметры фазовых переходов. Принципиально важно, что распределение примесных (в том числе редкоземельных) элементов между мантийными минералами и расплавами при высоких давлениях и температурах имеет ключевое значение для всех геохимических моделей, связанных с плавлением земной мантии.

Несмотря на относительно низкое содержание примесных элементов в мантии, возможны процессы, приводящие к локальному накоплению этих элементов. Это, например, подтверждается наличием включений минералов с высокой концентрацией Na (например, ньеререйт), K, Sr, Ba, летучих компонентов (карбонаты, хлориды, фториды из карбонатитовой ассоциации) в нижнемантийных алмазах (Kaminsky, 2017). В ряде работ были изучены закономерности вхождения примесных элементов в основные фазы переходной зоны и нижней мантии Земли, такие как мэйджоритовый гранат $(Ca, Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12} - (Mg, Fe)_4Si_4O_{12}$ (Bobrov et al., 2014), $CaSiO_3$ с перовскитовой структурой и бриджманит $MgSiO_3$ (Wood, Blundy, 2002; McDade et al., 2003; Corgne et al., 2003, 2005; Corgne, Wood, 2005; Liebske et al., 2005; Walter et al., 2015). Эти данные весьма ограничены, а кроме того, более сложные системы, такие как карбонатно-силикатные, практически не рассматривались на предмет межфазного распределения примесных элементов. Тем не менее, именно присутствие карбонатного вещества приводит к значительному снижению температуры начала плавления, что приближает такие модельные системы к природным аналогам и облегчает изучение этих систем в эксперименте. Предполагается, что карбонатитовые расплавы являются концентраторами примесных элементов, а также средой алмазообразования (Kuzyura et al., 2010; Litvin et al., 2014), поэтому изучение карбонатно-силикатных систем может помочь оценить состав расплавов, из которых происходит кристаллизация нижнемантийных алмазов. Межфазное перераспределение редкоземельных элементов в системах, моделирующих главные минеральные реакции без участия расплава, ранее не рассматривалось, хотя большая часть мантии находится в твердом состоянии, и для образования расплавов необходимы особые условия.

Цель и задачи работы. Основной целью работы является установление закономерностей распределения примесных элементов между главными фазами переходной зоны и нижней мантии при частичном плавлении, а также в условиях твердофазных переходов – по результатам экспериментальных исследований. Для ее достижения были поставлены следующие задачи:

- (1) анализ литературных данных и изучение уже известных механизмов вхождения и закономерностей распределения примесных элементов в фазах мантии Земли;
- (2) постановка экспериментов в упрощенных и многокомпонентных системах в диапазоне температур 1100-2300°C и при давлении 21,5-24 ГПа;
- (3) изучение особенностей химического состава синтезированных фаз (рингвудита, бриджманита, ферропериклаза, $CaSiO_3$ со структурой типа перовскита и др.), установление факторов, влияющих на параметры их кристаллизации;

(4) изучение зависимости содержания примесных элементов в этих фазах от различных параметров (температура, давление, состав системы).

Объектом исследования являются многокомпонентные системы, моделирующие процессы минералообразования в термодинамических условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Предметом исследования являются закономерности распределения и пределы вхождения примесных элементов в главные фазы переходной зоны и нижней мантии Земли по результатам экспериментальных исследований.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены результаты более чем 40 высокобарических экспериментов в упрощенных ($\text{MgSiO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{MgSiO}_3\text{/Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{/CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-REE}$) и многокомпонентных (пиролит-карбонат-*REE*, пиролит-вода-*REE*) модельных системах, проведенных автором в период 2014-2020 гг. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» «Orange-2000» в Лаборатории высоких давлений Геодинамического Исследовательского Центра Университета Эхиме (г. Мацуяма, Япония). Выполнено более 400 электронно-зондовых анализов продуктов этих экспериментов.

В работе использовались структурные данные по синтетическим кристаллам натрийсодержащих фаз, полученных в результате совместных исследований с Университетом Флоренции (Италия). Методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии для кристаллов рингвудита и бриджманита были определены параметры элементарной ячейки. Для фазы $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ с участием автора проведена расшифровка кристаллической структуры.

Защищаемые положения:

1) В условиях верхних частей нижней мантии присутствие щелочного карбоната (10-15 мас. %) в перидотитовой системе снижает температуру начала плавления вещества на 500°C по сравнению с сухим пиролитом и расширяет состав ферропериклаза в железистую область, что соответствует особенностям его включений в природных нижнемантийных алмазах. Нахождение ферропериклаза на ликвидусе карбонат-содержащих систем, аналогичных по составу природным алмазообразующим средам, объясняет частое присутствие включений ферропериклаза в сверхглубинных алмазах.

2) Структурные особенности бриджманита MgSiO_3 и рингвудита Mg_2SiO_4 изменяются в результате вхождения в их состав натрия. Объем элементарной ячейки натрийсодержащего бриджманита (0,05 атома Na на формулу) увеличивается на 2% по сравнению с чистым бриджманитом. Для натрийсодержащего рингвудита (0,2 атома Na на формулу) наблюдается увеличение объема ячейки на 0,2%, сопровождаемое сильной деформацией октаэдров $[\text{MgO}_6]$, занимаемых натрием и кремнием. Схема замещения такова: $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \frac{2}{3}\text{Na}^+ + \frac{1}{3}\text{Si}^{4+}$.

3) При частичном плавлении в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли натрий концентрируется в главных фазах (бриджманит, ферропериклаз, акимотоит MgSiO_3 и рингвудит), являющихся продуктами кристаллизации щелочных карбонатно-силикатных расплавов. Вхождение натрия в рингвудит расширяет поле его стабильности в область более высокого давления (до 24 ГПа). В условиях твердофазной кристаллизации образуются собственные фазы натрия, такие как карбонат $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, Na-Mg-силикат ($\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$), натриевая фаза X ($\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). В отличие от натрия, калий не образует значительных концентраций в главных фазах (бриджманит, ферропериклаз, рингвудит) переходной зоны и

нижней мантии Земли, предпочитая формировать собственные фазы: карбонат $(K,Na)_2Mg(CO_3)_2$, калиевая фаза X $(K_2Mg_2Si_2O_7)$, $KAlSi_3O_8$ со структурой голландита.

4) Согласно экспериментальным данным, для бриджманита совместимыми элементами являются Sc, Lu, Zn, Ti, Ni и Cr. Содержания редкоземельных элементов от La to Gd изменяются в пределах десятков ppm, а содержания элементов от Tb до Lu превышают сотню ppm, плавно возрастая к Lu (до 2500 ppm), особенно при отсутствии расплава и перовскитоподобного $CaSiO_3$, что подтверждается результатами атомистического моделирования. Общие концентрации редкоземельных элементов для перовскитоподобного $CaSiO_3$, бриджманита и ферропериклаза уменьшаются с давлением.

Научная новизна работы. В работе впервые установлены пределы вхождения натрия в структуру минералов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Выявлены механизмы вхождения натрия в структуры глубинных минералов, а также влияние этого элемента на структурные особенности натрийсодержащих рингвудита и бриджманита; впервые изучены структурные особенности фазы $N2MS$ (Na_2MgSiO_4) при высоких давлениях (22 ГПа). Определены условия образования натрийсодержащих фаз (бриджманита, рингвудита, ферропериклаза) и влияние натрия на параметры фазовых переходов. Установлены новые закономерности межфазного распределения редкоземельных элементов, возможные в переходной зоне и нижней мантии Земли. Выявлено, что тяжелые редкоземельные элементы в отсутствие перовскитоподобного $CaSiO_3$ ($CaSiPrv$) способны накапливаться в бриджманите в количествах, превышающих 2000 ppm. Концентрация редкоземельных элементов в бриджманите, $CaSiPrv$ и ферропериклазе снижается с увеличением давления в 1,5-2 раза, а в бриджманите редкоземельные элементы имеют тенденцию к разделению по концентрациям на две группы. Последние два факта подтверждены атомистическим моделированием. Впервые установлено, что в карбонатно-силикатных системах поле ферропериклаза имеет тенденцию к расширению в область более железистых составов.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные о вхождении примесных элементов в структуры главных фаз в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли имеют приложение к проблеме минералогии мантии Земли и зарождению глубинных щелочных расплавов. Данные о химическом составе и структурных особенностях синтезированных фаз (бриджманит, рингвудит) могут быть использованы для уточнения фазового и химического состава мантии Земли, а зависимость состава этих фаз от давления и температуры может быть задействована для улучшения существующих термобарометрических оценок формирования мантийных фазовых ассоциаций. Результаты экспериментального изучения многокомпонентных систем имеют приложение к проблеме алмазообразования и важны для понимания природы включений в сверхглубинных алмазах.

Личный вклад автора. Автором проведены: (1) подготовка стартовых материалов, создание деталей и полная сборка ячейки для работы на многопуансонном аппарате сверхвысокого давления типа «разрезная сфера»; (2) более 40 высокобарических экспериментов в упрощенных и многокомпонентных модельных системах; (3) отбор высококачественных кристаллов фазы Na_2MgSiO_4 и натрийсодержащего рингвудита, использованных для расшифровки их кристаллических структур; (4) более 400 электронно-зондовых анализов продуктов

этих экспериментов. Автором выполнена обработка и интерпретация полученных результатов.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в российских и зарубежных реферируемых журналах и тезисы 13 докладов на российских и международных конференциях. Основные результаты были представлены лично автором на Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии в ГЕОХИ РАН (Москва, 2015; 2017), VI Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2015), 26-ой Международной Гольдшмидтовской конференции (Йокогама, 2016), XI Международной школе по наукам о Земле (Миасс, 2017), Международной конференции «Магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов» (Миасс, 2017), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) (Москва, 2017) и XXII Конференции Международной Минералогической Ассоциации (Мельбурн, 2018). Кроме того, результаты были представлены соавторами на 11-ой Международной кимберлитовой конференции (Габороне, 2017) и 29-ой Международной Гольдшмидтовской конференции (Барселона, 2019).

Структура и объем работы. Диссертация общим объемом 142 страницы состоит из введения, 6 глав и заключения. Она содержит 20 таблиц и 50 рисунков. Список литературы включает 242 наименования. Результаты LA-ICP-MS исследований образцов вынесены в приложения.

Благодарности. Автор выражает особую благодарность профессору, доктору геолого-минералогических наук А.В. Боброву за руководство работой и ценные замечания, профессору Тецуо Ирифуне (Университет Эхиме) и старшему научному сотруднику ГЕОХИ РАН, кандидату геолого-минералогических наук Е.А. Матросовой за помощь в освоении методики проведения опытов на многопуансонном аппарате высокого давления, кандидату геолого-минералогических наук Е.И. Марченко и член-корр. РАН, профессору Н.Н. Еремину (МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение атомистического моделирования, профессору Л. Бинди (Университет Флоренции) за эффективную помощь и сотрудничество. Автор искренне благодарит к.г.-м.н., вед. научн. сотр. В.О. Япаскурта и Е.В. Гусеву за помощь в проведении электронно-зондовых исследований. Автор также признательна профессору Такафуми Хирата и аспиранту Йошики Макино (Токийский Университет) за помощь в проведении LA-ICP-MS исследований.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект №17-17-01169) и выполнена в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер Геологического факультета МГУ.

Условные обозначения, принятые в работе. *Brd* – бриджманит, *CaSiPrv* – CaSiO_3 с перовскитовой структурой, *L* – расплав, *Per* – периклаз, *fPer* – ферропериклаз, *Rgw* – рингвудит, *Carb* – карбонат, *Grt* – мэйджоритовый гранат, *Eit* – эйтелит, *Ilm* – ильменит, *Sp* – шпинель, *St* – стишовит, *K-Holl* – KAlSi_3O_8 со структурой голландита, *Ms* – магнезит, *Mw* – магнезиовюстит, *REE* – редкоземельные элементы, *LREE* – легкие редкоземельные элементы (La-Eu), *HREE* – тяжелые редкоземельные элементы (Gd-Lu), *D_{Brd/L}* – коэффициент распределения в указанной системе, *#Mg* – магнезиальность $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})_{\text{at}}$; *CAS* – Ca–Al силикат со структурой кальциоферрита, *DHSM* – плотные водосодержащие силикаты магнезия,

MORB – базальты срединно-океанических хребтов, *Na-X* – натриевая фаза X ($\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), *K-X* – калиевая фаза X ($\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), *Фаза Egg* – водная глиноземистая фаза AlSiO_3OH ; *N2MS* – синтетический силикат натрия и магния $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$; *a.ф.* – число атомов на формулу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность поставленной темы, сформулированы цели, задачи, защищаемые положения, научное и практическое значение работы.

Глава 1. Обзор литературных данных по особенностям составов главных фаз переходной зоны и нижней мантии Земли в природе и эксперименте

В настоящем разделе приводится краткая характеристика основных нижнемантийных ассоциаций. Во второй части данного раздела рассматриваются особенности фаз переходной зоны и нижней мантии Земли с точки зрения содержания в них примесных элементов.

В настоящее время ученые располагают обширной базой данных по минеральным включениям в глубинных алмазах нижнемантийного происхождения. Эти данные позволяют выделить три основных ассоциации минералов нижней мантии: ультрамафитовую, мафитовую, и карбонатитовую (Kaminsky, 2017). Ультрамафитовая ассоциация значительно преобладает над остальными, и этот факт дает возможность предполагать, что различные свойства нижней мантии (механические, физические, плотностные и др.) будут описываться свойствами минералов именно этой ассоциации.

1.1 Ультрамафитовая ассоциация

Основными фазами ультрамафитовой ассоциации из природных включений являются: бриджманит, *CaSiPrv*, ферропериклаз и свободный кремнезем.

Бриджманит занимает одно из центральных мест в данной работе, поэтому информация о нем представлена наиболее обширно. Бриджманит является самым распространенным минералом нижней мантии Земли (Пуцаровский, Пуцаровский, 2010). Общая формула бриджманита $\text{VIII/XII A}_{2+} \text{VI B}_{4+} \text{O}_{2-3}$, где позиция А представляет собой большую псевдододекаэдрическую позицию (8/12-гранник), обычно заполненную Mg, Fe, Mn, Ni, Ca катионами. Позиция В меньше и имеет шестерную координацию, обычно заполненную Si^{4+} , Al^{3+} и Fe^{3+} катионами. Другие катионы распространены значительно меньше. Впервые бриджманит был синтезирован в 1974 году (Liu, 1974). Известны многочисленные находки бриджманита в природных образцах: во включениях в алмазах, а также в метеоритах. Магнезиальность ($\#Mg = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})_{\text{at}}$) природного бриджманита относительно постоянна (0,84-0,96) и отличается от значений для экспериментально синтезированного бриджманита ($\#Mg = 0,80-0,88$) (например, 2004; Irifune et al., 2010). Алюминий является главной примесью в бриджманите.

MgO-FeO образует непрерывный ряд твердых растворов с конечными членами, соответствующими чистым периклазу и вюстити. Этот минерал имеет кристаллическую структуру с пространственной группой *Fm3m*. Наиболее распространенными примесями в ферропериклазе являются Ni, Cr, Mn и Na, содержание которых может достигать 1-2,5 мас. % (Kaminsky, 2017).

$CaSiO_3$ с перовскитовой структурой является третьей по распространенности фазой нижней мантии Земли и может составлять около 5-10 об. %, согласно пиролитовой модели (Akaogi, 2007; Ringwood, 1962). $CaSiPrv$ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $I4/mcm$ (Caracas et al., 2005; Jung, Oganov, 2005). В большинстве случаев перовскитоподобный $CaSiO_3$ ассоциирует с бриджманитом и ферропериклазом. Во включениях в алмазах перовскитоподобный $CaSiO_3$ при поднятии на поверхность претерпевает ретроградные превращения. Состав $CaSiPrv$ остается неизменным. Наблюдаются небольшие примеси Mg, Ti, Al, Fe, Sr и K, (Kaminsky, 2017).

Ряд других минералов достаточно часто встречается в ассоциации с основными нижнемантийными фазами: свободные кремнезем SiO_2 (Kaminsky, 2012), рингвудит (фаза с составом оливина) (например, Stachel et al., 2000), мэйджоритовый гранат (например, Tappert et al., 2005), ильменит и акимотоит (например, Thomson et al., 2014), Mg-Cr-Fe, Ca-Cr ((Mg,Fe)(Cr,Al,Fe) $_2O_4$ и другие орторомбические оксиды) (Kaminsky, Wirth, 2017), джеффбенит ((Mg,Fe $^{2+}$,Ca) $_3$ (Al,Fe $^{3+}$,Cr) $_2$ (Si,Ti) $_3O_{12}$) (например, Harris et al., 1997), титанит ($CaTiSiO_5$) (Hayman et al., 2005), мервинит ($Ca_{2,85}Mg_{0,96}Fe_{0,11}Si_{2,04}O_8$) (Zedgenizov et al., 2014), самородные железо (например, Hayman et al., 2005) и никель (например, Davies et al., 2004).

1.2 Мафитовая ассоциация

Основные минералы мафитовой ассоциации такие же, как и в ультрамафитовой: бриджманит, перовскитоподобный $CaSiO_3$ и ферропериклаз. Отличает эти фазы повышенное содержание алюминия и железа. Согласно экспериментальным данным (например, Litasov et al., 2004; Litasov, Ohtani, 2005), в этой ассоциации должны присутствовать безводные алюминиевые фазы (22%), а также незначительные количества водных глиноземистых фаз (*фаза Egg* - водная глиноземистая фаза $AlSiO_3OH$, и $\delta-AlOOH$ - глиноземистый оксигидроксид, полиморф диаспора и бемита) и ряд плотных водосодержащих силикатов магнезия (*DHMS*). Предполагается, что мафитовая ассоциация образуется в погруженных литосферных плитах, которые могут достигать границы нижней мантии, согласно геофизическим данным (Helffrich, Wood, 2001). Всего три образца включений из сверхглубинных алмазов содержат минералы, типичные для мафитовой ассоциации: *фазу Egg*, *CAS* (Ca-Al силикат со структурой Ва-феррита) и $\delta-AlOOH$ с агрегатами стишовита (Wirth et al., 2007), а также $CaSiPrv$ с сохранившейся высокобарической структурой и относительно «тяжелым» изотопным составом углерода окружающего алмаза (что свидетельствует о рециркуляции океанической коры до глубин, соответствующих нижней мантии Земли (Nestola et al., 2018)).

1.3 Карбонатитовая ассоциация

Минералы карбонатитовой ассоциации были обнаружены в нескольких нижнемантийных алмазах из Бразилии (Kaminsky et al., 2009, 2015). Состав карбонатитовой ассоциации насчитывает около 50 минеральных фаз. Среди них: карбонаты, хлориды, фториды, фосфаты, сульфаты, оксиды, силикаты, сульфиды и самородные элементы. Первые шесть групп являются основными. Также присутствуют летучие. Среди оксидов в природных включениях этой ассоциации были обнаружены периклаз и вюстит, что предполагает формирование включений в условиях нижней мантии. В главе описана трехстадийная модель образования

карбонатитовых расплавов на различных глубинах (включая нижнюю мантию и границу мантия-ядро).

1.4 Обзор литературных данных по примесным элементам в фазах переходной зоны и нижней мантии Земли

Объем информации по примесным элементам в фазах достаточно ограничен, в первую очередь, из-за их относительной редкости в природных алмазах и малого размера включений. Это говорит о крайне малой степени изученности в данной области. Тем не менее, роль примесных элементов в различных процессах нельзя недооценивать.

Общее содержание редкоземельных элементов в бриджманите низкое, на 1-2 порядка ниже, чем в CI стандарте. Основные зависимости похожи на таковые в хондрите: также наблюдается обогащение *HREE*, особенно лютецием. Коэффициент распределения в системе бриджманит/расплав больше единицы имеют только Si, Mg, Sc, Zr, Lu и Hf (Liebske et al., 2005). Коэффициенты распределения для редкоземельных элементов возрастают с атомным номером, но уменьшаются с ростом ионного радиуса от несовместимого La ($D_{La} = 0,01$) до совместимого Lu (D_{Lu} up to $\sim 1,5$). Содержание железа никак не влияет на коэффициенты распределения (Liebske et al., 2005). Для всех элементов наблюдается прямая зависимость значения коэффициента распределения от содержания алюминия.

Перовскитоподобный $CaSiO_3$ содержит значительное количество редкоземельных элементов. Наблюдается существенное обогащение *LREE*. В некоторых природных образцах *CaSiPrv* была обнаружена Eu-аномалия, что может указывать на мафитовую ассоциацию и связь с погружающейся плитой. Коэффициенты распределения для *LREE* значительно возрастают с увеличением давления (Wang et al., 2000). На распределение примесных элементов в *CaSiPrv* существенно влияет состав расплава, тогда как температура и давление не имеют такого влияния (Corgne, Wood, 2005). Энергии смещения для примесных элементов с зарядами 3+ и 4+ гораздо ниже для перовскитоподобного $CaSiO_3$, чем для бриджманита. Это объясняет предпочтительное вхождение примесных элементов именно в перовскитоподобный $CaSiO_3$, что надежно подтверждается экспериментальными данными (Corgne et al., 2003).

Содержания примесных элементов в природном ферропериклазе сильно варьируют, но обычно ниже или около хондритового уровня. В распределении редкоземельных элементов наблюдается обогащение *HREE*, а также Li, Ta, Th и U (Kaminsky, 2017). Экспериментально вхождение примесных элементов в ферропериклаз практически не изучено.

В природном рингвудите (или фазе с составом оливина, которая была обнаружена в ассоциации с ферропериклазом и бриджманитом) наблюдается содержание в сотни ppm только у Ni, Cr, Ca, Cu, Na, K, Mn, при практически полном отсутствии данных для редкоземельных элементов. Коэффициенты распределения минерал-расплав для рингвудита не были исследованы, были только сделаны предположения, основанные на изучении вадслеита. (Walter et al., 2015).

Таким образом, распределение примесных элементов изучалось преимущественно для бриджманита и перовскитоподобного $CaSiO_3$, тогда как ферропериклаз и рингвудит изучены достаточно поверхностно. Практически не рассматривались особенности межфазного распределения примесных элементов на границе переходной зоны и нижней мантии Земли.

Глава 2. Методика экспериментов и изучения образцов

В главе рассмотрены стартовые составы, использованные в экспериментах, методика проведения экспериментов по исследованию фазовых отношений с использованием аппаратов высокого давления, а также методы изучения экспериментальных образцов.

2.1 Подготовка стартовых веществ

В качестве исходных веществ в экспериментах по распределению калия и натрия использовались следующие составы: (А) $\text{MgSiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (20 мас. %) + Al_2O_3 (5 мас. %) + MgO (5 мас. %); (Б) $\text{MgSiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (20 мас. %) + Fe_2O_3 (5 мас. %) + MgO (5 мас. %); (В) $\text{MgSiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (6 мас. %) + K_2CO_3 (14 мас. %) + Al_2O_3 (5 мас. %) + MgO (5 мас. %); (Г) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (6 мас. %) + K_2CO_3 (14 мас. %) + Al_2O_3 (5 мас. %) + MgO (5 мас. %). Для изучения модельной системы $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$. В качестве исходных веществ использовались смеси оксидов MgO , SiO_2 , а также Na_2SiO_3 , приготовленные в соответствии с составом (мол. %) $(\text{Na}_2\text{MgSiO}_4)_{50}(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{50}$.

Для изучения распределения примесных элементов между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли было поставлено две серии экспериментов: в упрощенных модельных системах: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ с добавлением *REE* и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с добавлением *REE*; и в многокомпонентных карбонатно-силикатных и водосодержащих силикатных системах: пиролит-карбонат с добавлением *REE*, пиролит с добавлением H_2O и *REE*. Использовался состав пиролита из Ringwood, 1962. В качестве агентов частичного плавления использовались: 2 мас. % воды и смесь карбонатов – 10 и 15 мас. % (состав карбонатной смеси: CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , Na_2CO_3 (по 25 мас. % каждого)).

В упрощенных модельных системах эксперименты с каждым составом были поставлены два раза для разных типов смеси примесных элементов. В первом случае: $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3$ (далее *3REE*); во втором случае: многокомпонентная смесь оксидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Hf, Zr, Nb, Sc, Ta, Pb, Zn, Cu; RbCl и Sr-, Ba-, и Li-карбонатов по 30 мг каждого (далее ΣREE). В многокомпонентных системах эксперименты ставились со смесью примесных элементов (1 мас. %).

2.2 Методика экспериментов на многопуансонном аппарате высокого давления

Опыты при давлениях 21,5-24 ГПа и температурах 1100-2300°C производились на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» «Orange-2000» (Kawai, Endo, 1970). В экспериментах использовалась октаэдрическая ячейка с ребром 8 мм, состоящая из MgO с Co (17 мас. %). Образцы помещались в рениевые капсулы. Давление калибровалось при комнатной температуре с использованием переходов полупроводник-металл Bi, ZnS и GaAs (Irifune et al., 2004). Влияние температуры на давление было дополнительно скорректировано с использованием фазовых переходов α - β и β - γ оливина (Katsura, Ito 1989). Контроль температуры осуществлялся с использованием $\text{W}_{97}\text{Re}_3\text{--W}_{75}\text{Re}_{25}$ термопары.

2.3 Методика изучения экспериментальных образцов

Исследование образцов проводилось в лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на сканирующем

электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с вольфрамовым термоэмиссионным катодом и энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN с Li-Si полупроводниковым детектором площадью 10 мм² и сверхтонким окном ATW-2 (разрешение 129 эВ на К Mn).

Анализы примесных элементов проводились в лаборатории Геохимического Исследовательского Центра Университета Токио на ICP-MS iCAP TQ, оборудованном 193-нм ArF-эксимерным лазером (Analyte excite) и в Государственной Лаборатории континентальной динамики Северо-Западного Университета (Китай) на ICP-MS Agilent 7500a, оборудованном 193-нм ArF-эксимерным лазером (MicroLas Pro).

Исследование фаз методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии проводилось в Департаменте Наук о Земле Университета Флоренции (Италия) на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius – CAD4 и на дифрактометре типа Bruker-Enraf MACH3 с графитовым монохроматором (MoK α -излучение).

Атомистическое моделирование проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

Глава 3. Межфазное распределение калия и натрия в упрощенных модельных системах при параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли

В ходе работы по изучению распределения натрия и калия между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли были проведены 18 экспериментов в интервале температур 1100–1900°C при давлениях 21,5–24 ГПа.

3.1 Фазовые отношения

При 21,5 ГПа для системы MgSiO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-Al₂O₃-MgO с понижением температуры наблюдается следующая последовательность кристаллизации: $Rgw + Akm + K-X + K-Holl + L \rightarrow Rgw + Akm + Carb + K-X + K-Holl + L \rightarrow Rgw + Carb + K-X + K-Holl + L$. С понижением температуры уменьшается количество акимотоита, который при 1300-1400°C в образцах не наблюдается. Во всем диапазоне температур преимущественно изменяется только количество карбоната, который плавится первым. Также изменяется объемное количество рингвудита при стабилизации акимотоита при 1700 °C (рис. 1а, 2а).

С увеличением давления в системе с двумя карбонатами прослеживается закономерное изменение фазовых отношений: рингвудит распадается на бриджманит и ферропериклаз, а акимотоит претерпевает фазовое превращение в бриджманит.

При давлении 23-24 ГПа в системе MgSiO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-Al₂O₃-MgO с понижением температуры наблюдается следующая смена фазовых ассоциаций: $Brd + Per + K-Holl + L \rightarrow Brd + Per + Carb + K-Holl + L$. Промежуточные парагенезисы отличаются только объемным количеством и составом фаз.

С повышением температуры увеличивается количество и размер зерен периклаза и KAlSi₃O₈ со структурой голландита. После плавления карбоната, плавится KAlSi₃O₈ со структурой голландита (рис. 1б). Для системы MgSiO₃-Na₂CO₃-Al₂O₃-MgO при 24 ГПа с понижением температуры наблюдается следующая

последовательность кристаллизации: $Brd + Per + L + (Rgw) \rightarrow Brd + Per + Carb + L + (Rgw) \rightarrow Rgw + Brd + Per + Carb + L$ (рис. 1в, 2б).

При наиболее низкой температуре (1100°C) рингвудит присутствует в качестве одной из главных фаз даже при нехарактерно высоких для него давлениях. Первым при плавлении исчезает карбонат (рис. 1в).

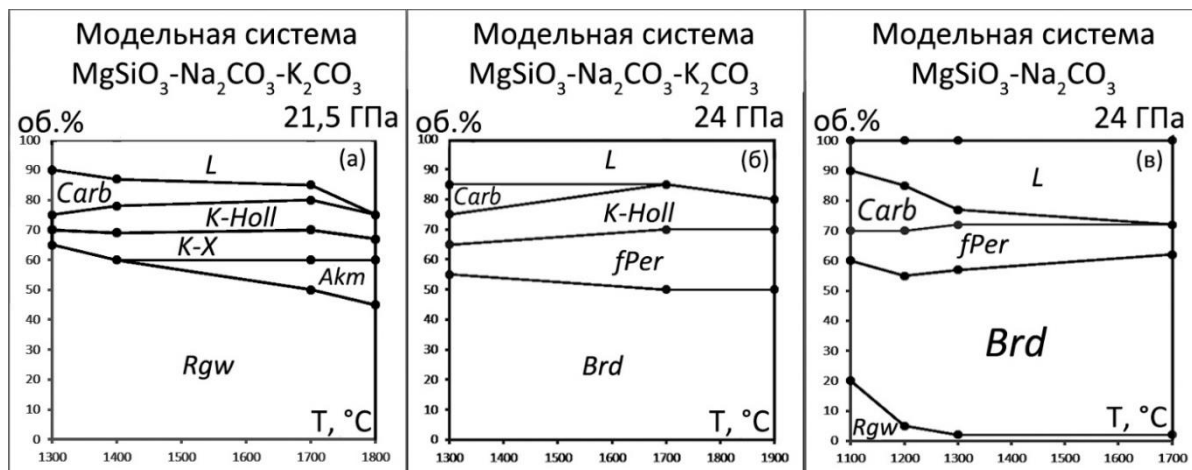


Рис. 1. Соотношения фаз в парагенезисах, полученных в различных системах при различных температурах и давлениях.

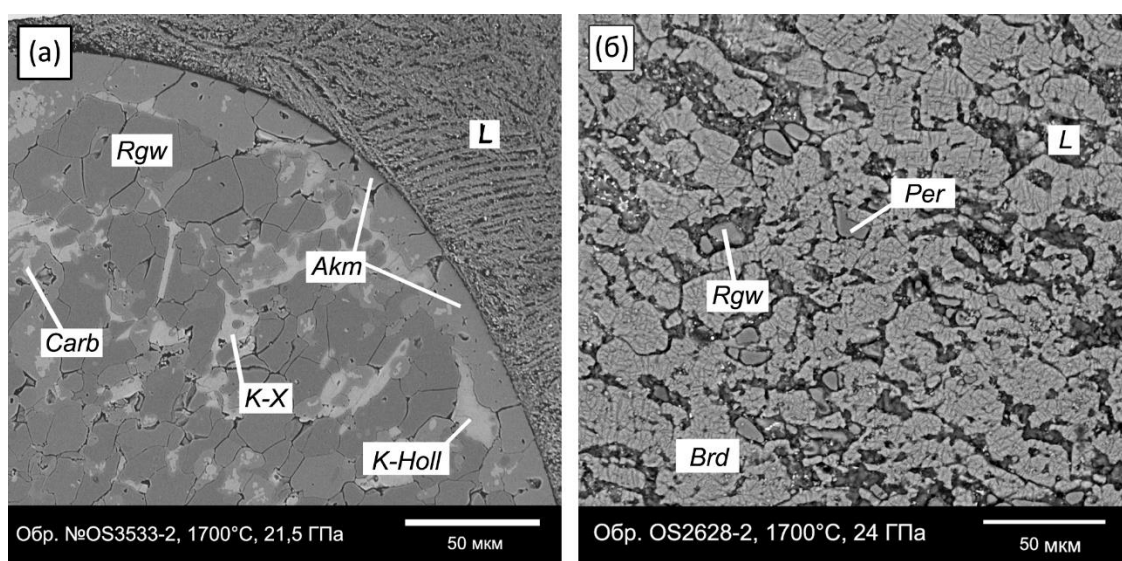


Рис. 2. Структурные особенности и фазовый состав образцов, полученных в модельных системах $MgSiO_3/Mg_2SiO_4-K_2CO_3-Na_2CO_3-Al_2O_3$ (а) и $MgSiO_3-Na_2CO_3-Al_2O_3$ (б).

3.2 Составы фаз

Бриджманит является доминирующей фазой во всех парагенезисах при 23-24 ГПа, его количество достигает 60 об. %. Максимальное содержание натрия было получено в системе $MgSiO_3-Na_2CO_3-Al_2O_3$ при 24 ГПа и 1700°C и составляет 1,60 мас. %. В системе с натровым карбонатом наблюдается прямая зависимость содержания натрия от температуры и содержания алюминия (рис. 3а, б). В системе с двумя карбонатами прямой зависимости содержания щелочей от температуры не

выявлено. В системе с добавлением Fe^{3+} наблюдается обратная зависимость содержания натрия от содержания железа.

Акимотоит появляется в парагенезисах при 1500°C (21,5 ГПа) и присутствует при всех более высоких температурах. При 1700 и 1800°C акимотоит имеет высокое содержание натрия (до 2,24 мас. %), прослеживается зависимость содержания натрия от алюминия (рис. 3в).

Рингвудит является преобладающей фазой всех парагенезисов при 21,5 ГПа и в редких случаях присутствует при 23 и 24 ГПа. В системе с двумя карбонатами содержание щелочей в рингвудите низкое (0,09 мас. % Na_2O , 0,19 мас. % K_2O), а в системе $\text{MgSiO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ были получены кристаллы рингвудита с высокими концентрациями натрия: до 4,40 мас. % Na_2O при давлении 24 ГПа и температуре 1700°C (Bindi, Tamarova et al., 2016).

Ферропериклаз встречается во всех парагенезисах, соответствующих давлениям 23-24 ГПа. Его содержание в образцах может достигать 20 об. %. Наблюдается прямая зависимость содержания Na_2O от Fe_2O_3 (рис. 3г). Содержание натрия достигает 1,84 мас. % Na_2O (модельная система $\text{MgSiO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Фаза KAlSi_3O_8 со структурой голландита присутствует во всех парагенезисах системы $\text{MgSiO}_3\text{/Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ во всем диапазоне температур ($1300\text{-}1900^\circ\text{C}$) и давлений (21,5-24 ГПа). *Фаза-X* с формулой $\text{A}_{2-x}\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_x$ (Yang et al., 2001) появляется лишь при более низком давлении (21,5 ГПа) во всем диапазоне температур ($1300\text{-}1900^\circ\text{C}$). Для обеих фаз характерно постоянное содержание K_2O и немного различное содержание Na_2O .

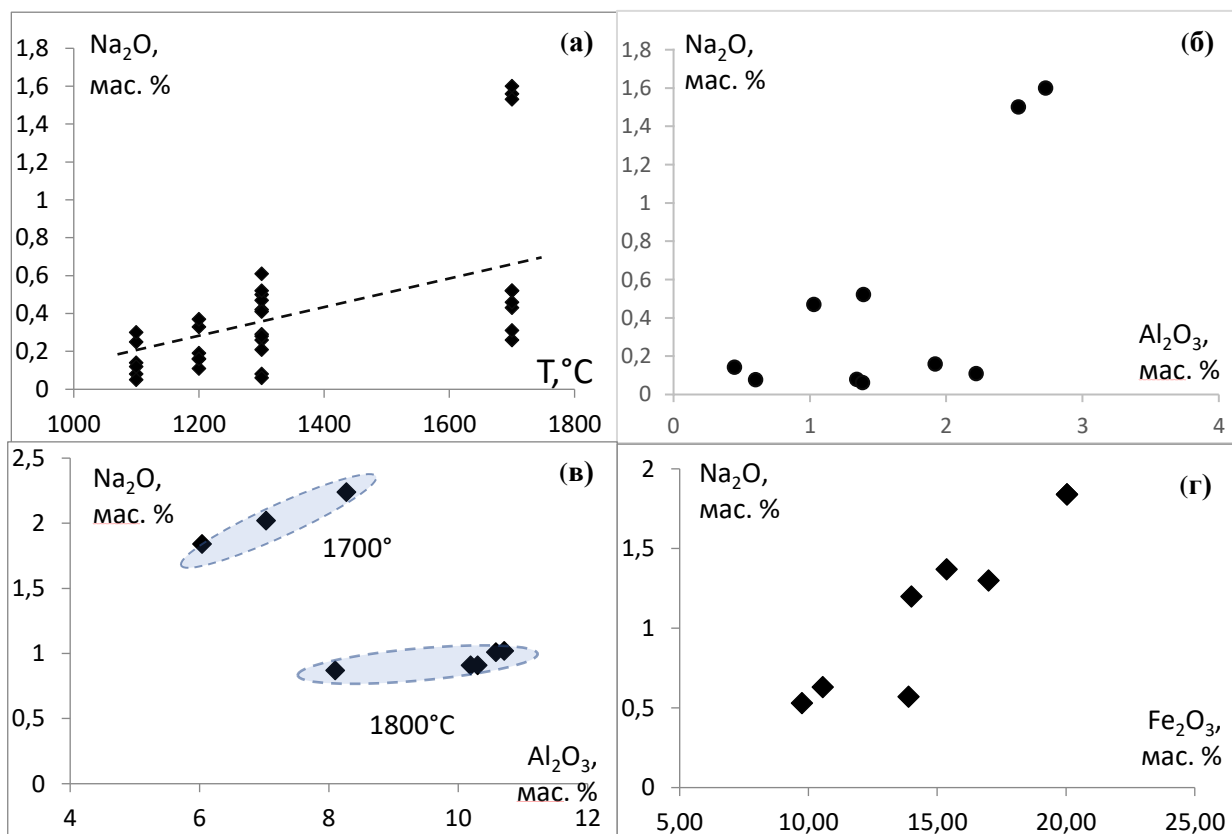


Рис. 3. Диаграмма зависимости содержания натрия от температуры (а) в бриджманите (пунктирная линия показывает разделение на две системы: выше линии данные из модельной системы $\text{MgSiO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, ниже линии нанесены данные из модельной системы $\text{MgSiO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), от содержания алюминия в бриджманите (б) и акимотоите (в) и от содержания железа в ферропериклазе (г).

Карбонаты являются самостоятельными фазами при достаточно низких температурах (1100-1400°C) во всем диапазоне давлений. При 21,5 ГПа карбонат присутствует в виде отдельной фазы до температуры 1700°C. При более высокой температуре карбонатный компонент полностью перераспределяется в расплав. В системе $MgSiO_3-Na_2CO_3$ кристаллизуется карбонат состава, близкого к $Na_2Mg(CO_3)_2$ (эйтелит). В системе $MgSiO_3/Mg_2SiO_4-Na_2CO_3-K_2CO_3-Al_2O_3$ кристаллизуется карбонат состава $(K,Na)_2Mg(CO_3)_2$.

Составы *расплавов*, полученных в образцах при различных температурах, были оценены сканированием с площадей 30–50 мкм². В системе $MgSiO_3-Na_2CO_3-Al_2O_3-MgO$ при 1700°C расплав имеет силикатно-карбонатный состав с относительно высокими содержаниями магния, кремния и алюминия. При снижении температуры расплав значительно обедняется силикатной составляющей и магнием, что связано с уменьшением степени частичного плавления.

3.3 Модельная система $Na_2MgSiO_4-Mg_2SiO_4$ при давлении 22–24 ГПа и температуре 1600–1900°C

В модельной системе $Na_2MgSiO_4-Mg_2SiO_4$ при давлении 22 ГПа была получена минеральная ассоциация рингвудита и фазы с составом Na_2MgSiO_4 (*N2MS*) (в соотношении 1:1). С повышением давления рингвудит распадается на бриджманит и ферропериклаз, а также взаимодействует с *N2MS* с образованием натриевой фазы X при давлении 23 ГПа. Данная фазовая ассоциация (бриджманит + периклаз + фаза X) сохраняется при давлении 24 ГПа (Матросова, Тамарова и др., 2020). Главной особенностью рингвудитов и бриджманитов, синтезированных при 22 и 23 ГПа, является присутствие в них незначительной примеси натрия (до 0,42 мас. % и 0,67 мас. % соответственно). Фаза *N2MS* имеет постоянный, почти стехиометрический состав $Na_{2,00}Mg_{0,99}Si_{1,00}O_4$, не зависящий от температуры. Фаза X характеризуется постоянным составом и имеет формулу $Na_{1,99}Mg_{2,01}Si_{2,00}O_7$ (Матросова, Тамарова и др., 2020).

Глава 4. Межфазное распределение редкоземельных элементов в простых системах при параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли

В ходе работы по изучению распределения редкоземельных элементов между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли в простых системах были проведены 5 экспериментов при температуре 1600°C и давлениях 21,5-24 ГПа.

4.1 Фазовые отношения

В системе $CaMgSi_2O_6 - REE$ при двух разных давлениях (21,5 и 24 ГПа) образуются схожие по виду образцы, независимо от состава редкоземельной смеси. Состав образцов представляет собой парагенезис бриджманита и *CaSiPrv* в соотношении 1:1.

В образцах со стартовым составом Mg_2SiO_4-REE при 21,5 ГПа образуется преимущественно рингвудит с малой долей других фаз. Парагенезисы в системах Mg_2SiO_4-REE при 24 ГПа с разным количеством примесных элементов (*3REE* или *ΣREE*) не имеют значительных различий во внешнем облике. Образцы представляют собой микрокристаллические агрегаты, фазовые составы которых следующие: рингвудит + бриджманит + ферропериклаз.

4.2 Составы фаз

Для всех основных фаз (бриджманит, рингвудит, перовскитоподобный CaSiO_3 , ферропериклаз) характерно относительное постоянство состава. Диапазон изменения содержания главных элементов не превышает 3 мас. % (за исключением содержания железа в ферропериклазе). Наблюдаются зависимости содержания хрома и титана от содержания главных элементов и от давления.

4.3 Особенности распределения редкоземельных элементов

Содержание редкоземельных элементов в бриджманите различается для двух стартовых составов. Бриджманит в модельной системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-}3\text{REE}$ характеризуется высоким содержанием редкоземельных элементов при 21,5 ГПа, которое для Lu превышает 1000 ppm. При 24 ГПа содержание редкоземельных элементов в бриджманите значительно снижается и составляет от 200 (La, Sm) до 400 ppm (Lu). Коэффициенты распределения $D_{\text{CaSiPrv/Brd}}$ для редкоземельных элементов значительно больше 1 (рис. 4а), причем ниже для Lu, чем для La.

В образцах с рингвудитовым стартовым составом (в отсутствие перовскитоподобного CaSiO_3) редкоземельные элементы накапливаются в бриджманите при 24 ГПа. Содержание Lu в этом минерале достигает 2500 ppm. Коэффициенты распределения Lu $D_{\text{Brd/мин}}$ значительно выше 1 для всех фаз в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}3\text{REE}$ (рис. 4б).

Содержание редкоземельных элементов в ферропериклазе при 21,5 ГПа находится на уровне нескольких десятков ppm. При 24 ГПа содержание редкоземельных элементов в бриджманите и ферропериклазе ниже, чем при 21,5 ГПа. Редкоземельные элементы практически не входят в состав рингвудита (первые десятки ppm).

Редкоземельные элементы в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-}3\text{REE}$ преимущественно накапливаются в CaSiPrv . Спектры показывают обогащение лантаном (около 2000 ppm). При 24 ГПа общее содержание редкоземельных элементов ниже, чем при 21,5 ГПа. (~ 2000–3000 ppm для всех трех редкоземельных элементов).

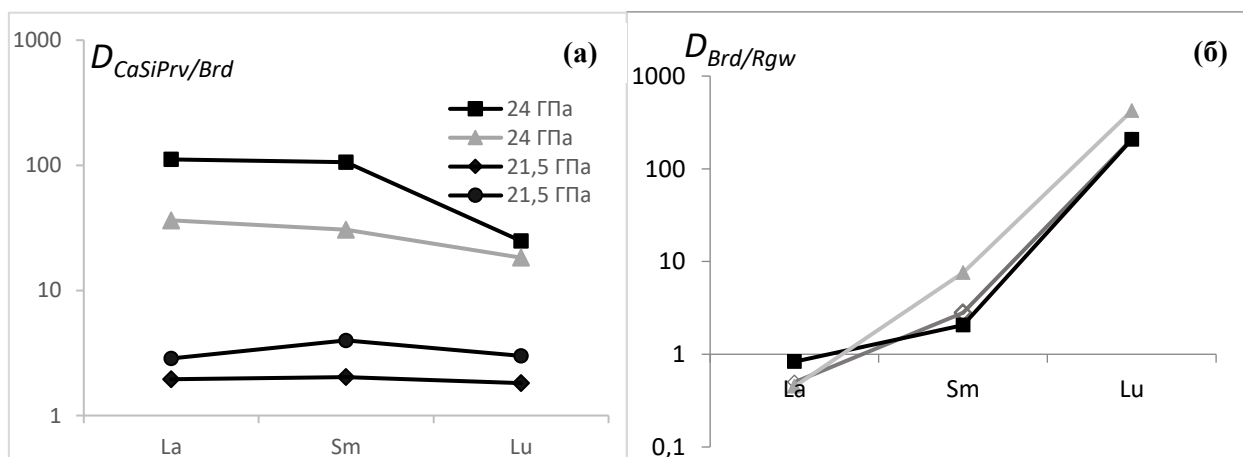


Рис. 4. (а) Изменение коэффициентов распределения REE $D_{\text{CaSiPrv/Brd}}$ с давлением в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-}3\text{REE}$; (б) Коэффициенты распределения REE для бриджманита и рингвудита в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}3\text{REE}$, показывающие положительный наклон от La до Lu. Давление 24 ГПа; температура для всех образцов составляет 1600°C.

Результаты экспериментов со смесью примесных элементов демонстрируют аналогичную динамику изменения коэффициентов распределения редкоземельных элементов для Brd/Rgw , которые увеличиваются от $LREE$ до $HREE$. Среднее содержание редкоземельных элементов низкое и едва достигает десятков ppm как для бриджманита, так и для рингвудита. Содержание Lu в некоторых зернах бриджманита достигает 100 ppm.

Глава 5. Межфазное распределение щелочей и примесных элементов в многокомпонентных системах в условиях частичного плавления при параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли

В ходе работы по изучению распределения щелочей и примесных элементов между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли были проведены 14 экспериментов в интервале температур 1300–2300°C при давлениях 22-24 ГПа.

5.1 Фазовые отношения

В системе пиролизит- H_2O при 22 ГПа с повышением температуры наблюдается следующая последовательность: $Rgw + Akm + fPer + Grt + CaSiPrv$ (1700°C) \rightarrow $Rgw + fPer + Grt + Akm + L$ (1800-1900°C). При плавлении первым исчезает перовскитоподобный $CaSiO_3$ (рис. 5а).

При 24 ГПа водосодержащий пиролизит имеет следующую последовательность плавления: $Brd + fPer + CaSiPrv \rightarrow Brd + fPer + CaSiPrv + L$ (при 1800°C) \rightarrow $Brd + fPer + L$ (при 2000-2100°C) \rightarrow $fPer + L$ (2300°C). При плавлении первым исчезает перовскитоподобный $CaSiO_3$, затем бриджманит (рис. 5б, 6а). В системах пиролизит-карбонат отличительной особенностью является нахождение карбоната как самостоятельной фазы при 1300°C и наличие расплава при 1700°C. Последовательность плавления для системы пиролизит-карбонат (10-15%) такая: $Brd + fPer + CaSiPrv + Grt + Carb \rightarrow Brd + Grt + fPer + CaSiPrv + L \rightarrow Brd + Grt + fPer + L \rightarrow fPer + L$. (рис. 5в, 6б).

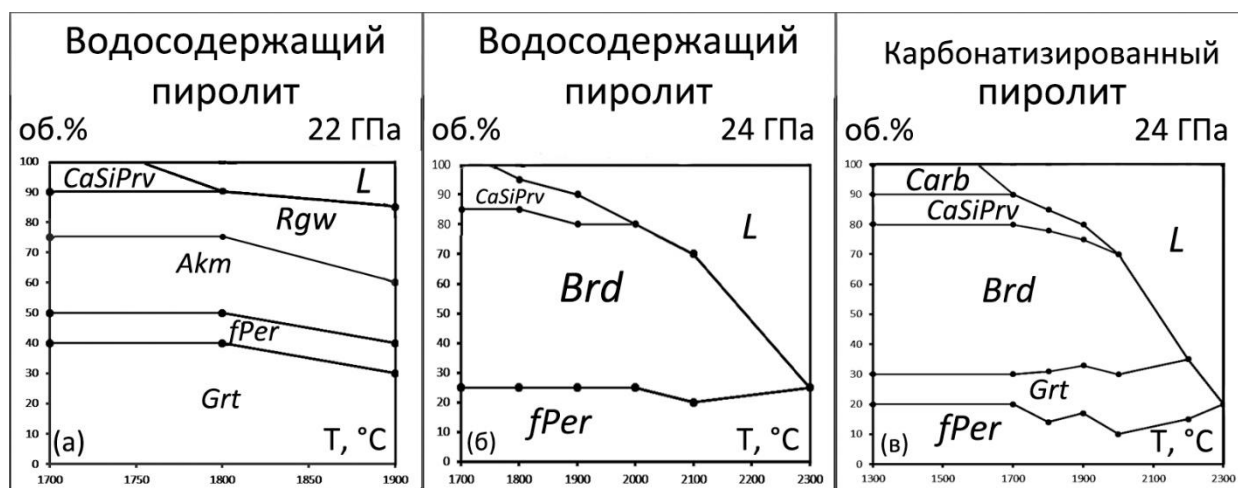


Рис. 5. Соотношения фаз в парагенезисах, полученных в различных системах при различных температурах и давлениях.

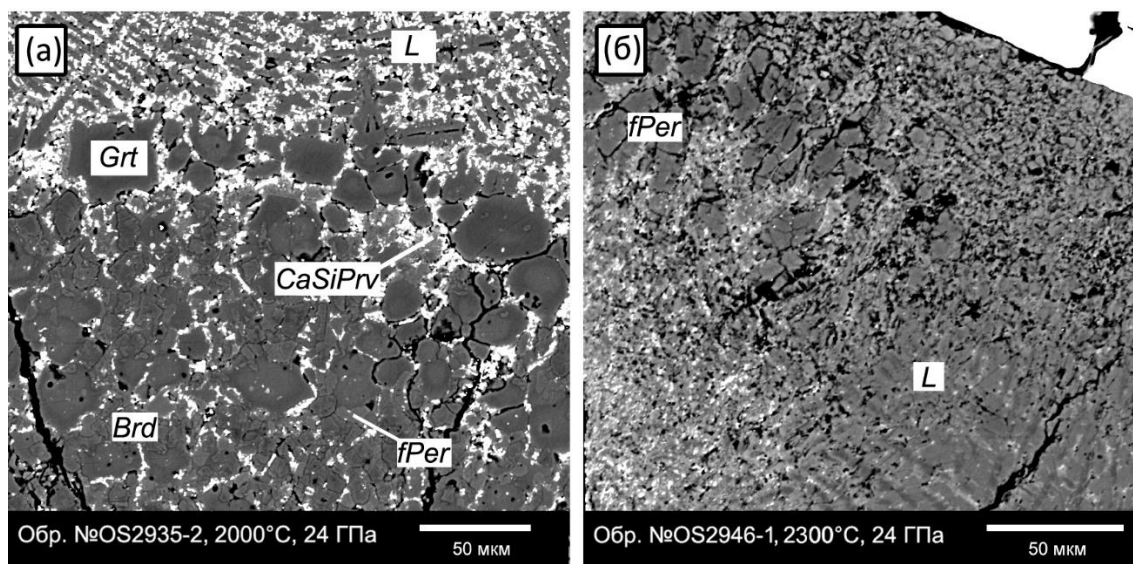


Рис. 6. Структурные особенности и фазовый состав образцов, полученных в модельных системах: водосодержащий пиролиз (а) и карбонатизированный пиролиз (б).

5.2 Составы фаз

Бриджманит является преобладающей фазой при давлении 24 ГПа. Наблюдается прямая зависимость содержания алюминия от содержания железа и хрома. Значительных различий между бриджманитами карбонатсодержащей и водосодержащей систем не установлено.

Объемное содержание *ферропериклаза* в среднем не превышает 15 об. %. В многокомпонентных системах пиролиз- H_2O и пиролиз-карбонат ферропериклазы делятся на две дискретных группы по магниальности и содержанию никеля (рис. 9). Минералы из системы с карбонатом имеют более низкую магниальность (до 0,66), чем в водосодержащей системе (около 0,90). Содержание натрия в карбонатизированном пиролизе достигает 3,73 мас. %, а в системе пиролиз- H_2O , содержание натрия в ферропериклазе превышает 2 мас. % Na_2O . Для системы пиролиз-карбонат характерна обратная зависимость содержания натрия от температуры и прямая зависимость – от наличия других примесей в составе фазы.

Содержание *CaSiPrv* достигает 25 об. %. В карбонатизированном пиролизе содержание натрия в этой фазе достигает 3,68 мас. %, а в водосодержащем пиролизе – 1,7 мас. % Na_2O .

Гранат присутствует во всех парагенезисах при давлении 22 ГПа, а также во всех парагенезисах со стартовым составом пиролиз-карбонат и давлении 24 ГПа. Содержание натрия в гранате достигает 2,47 мас. % Na_2O , количество этого элемента снижается с температурой.

В многокомпонентных системах *рингвудит* кристаллизуется только при давлении ниже 24 ГПа, его состав относительно постоянен.

Карбонат был найден только в парагенезисах, соответствующих температуре 1300°C. Содержание карбонатов в образцах не превышает 10%, и их состав делится на две группы: близкие к эйтелиту ($Na_2Mg(CO_3)_2$) и Fe-содержащему магнезиту.

Составы *расплавов* были оценены сканированием с площадью 30–100 μm^2 . При повышении температуры растет магниальность расплава, а содержание щелочей и примесных элементов уменьшается. Вследствие этого, наблюдаются четкие обратные зависимости содержаний натрия от содержания алюминия, кремния и магния.

5.3. Особенности распределения примесных элементов

Большинство примесных элементов не являются совместимыми с бриджманитом. Для редкоземельных элементов характерно возрастание коэффициента распределения $D_{Brd/L}$ от легких к тяжелым. По нашим результатам, совместимыми для бриджманита являются лутеций, скандий, хром, титан, цинк и никель (рис. 7). Ферропериклаз также обогащен тяжелыми редкоземельными элементами и обеднен легкими. С повышением давления коэффициенты распределения для легких $LREE$ в ферропериклазе понижаются, для тяжелых – остаются на том же уровне (рис. 8). Перовскитоподобный $CaSiO_3$, наоборот, обогащен легкими и обеднен тяжелыми редкоземельными элементами (рис. 8).

При сравнении поведения редкоземельных элементов в упрощенных и многокомпонентных модельных системах можно отметить, что коэффициенты распределения $D_{CaSiPrv/Brd}$ имеют схожие спектры. Наблюдается уменьшение коэффициентов распределения от лантана к лутецию.

Сравнение редкоземельных составов бриджманита, ферропериклаза и перовскитоподобного $CaSiO_3$ показывает, что общее содержание редкоземельных элементов снижается с давлением. Характер коэффициентов распределения в системах минерал/расплав не меняется, однако концентрации редкоземельных элементов снижаются в среднем в 1,5-2 раза.

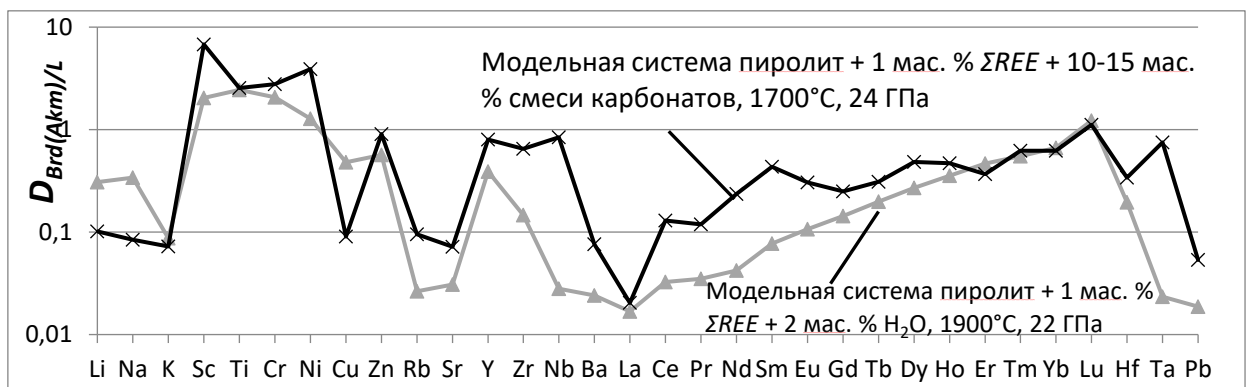


Рис. 7. Коэффициенты распределения примесных элементов бриджманит/расплав. ΣREE -смесь примесных элементов.

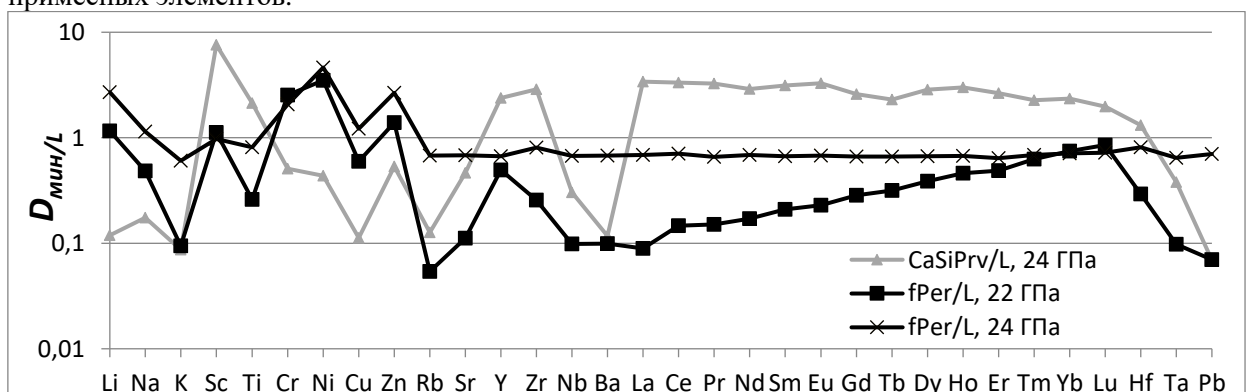


Рис. 8. Коэффициенты распределения примесных элементов минерал/расплав. Составы всех образцов – водосодержащий пиrolит.

Глава 6. Обсуждение результатов экспериментов

Полученные нами экспериментальные данные показывают, насколько важным является изучение примесных компонентов в мантийных минеральных ассоциациях,

и могут быть приложены к двум важнейшим проблемам, связанным с составом и строением переходной зоны и нижней мантии Земли. Геохимическая проблема связана с выявлением максимальных концентраций примесных элементов в основных фазах переходной зоны и нижней мантии Земли. Минералогическая проблема связана с установлением влияния примесных элементов на структурные особенности минералов.

6.1 Приложение результатов экспериментов к проблеме состава и распространенности включений в алмазах переходной зоны и верхних частей нижней мантии

Парагенезисы, полученные в наших экспериментах, соотносятся по составу с минеральными ассоциациями включений в сверхглубинных алмазах. Для парагенезисов глубинных областей переходной зоны (эксперименты при 21,5-22 ГПа) характерно преобладание рингвудита и граната. В парагенезисах, соответствующих условиям верхних областей нижней мантии (эксперименты при 23-24 ГПа) основными фазами являются ферропериклаз, бриджманит и перовскитоподобный CaSiO_3 , что также соответствует природным данным (например, Stachel, 2000). Хотя в природных включениях в алмазах не были обнаружены такие фазы, как KAlSi_3O_8 со структурой голландита, фаза X и фаза $N2MS$ (присутствующие в наших парагенезисах), наличие в нижней мантии Земли областей с повышенными концентрациями щелочей вполне возможно. В некоторых работах (например, Sharygin et al., 2016) были описаны включения щелочных минералов в сверхглубинных алмазах, таких как Na-пироксен (который ранее, предположительно, был богатым натрием мейджоритовым гранатом (Wang et al., 2000)) ньерерит, эйтелит, и другие.

Несмотря на общие соответствия по фазовому составу синтезированных парагенезисов, и ассоциаций из включений в природных алмазах, существует ряд отличий. Одним из главных несоответствий является распространенность и состав ферропериклаза в природных включениях и экспериментальных исследованиях. Согласно природным данным по включениям в нижнемантийных алмазах, ферропериклаз является самым распространенным минералом нижней мантии Земли (50-56%) (Kaminsky, 2017). Однако по экспериментальным данным объемная доля ферропериклаза в нижней мантии может достигать только 16-20% (Irifune, 1994; Fei, Bertka, 1999; Wood, 2000; Irifune et al., 2010). В природных ферропериклазах магнезиальность варьирует в существенно более широких пределах: $\#Mg = 0,36-0,90$. А в экспериментальных образцах магнезиальность ферропериклаза составляет $\#Mg = 0,73-0,88$ (например, Wood, 2000; Lee et al., 2004, Irifune et al., 2010).

В многокомпонентных системах в настоящей работе минералом на ликвидусе является ферропериклаз, причем это характерно как для силикатных, так и для карбонатно-силикатных систем. В наших экспериментах объемное количество ферропериклаза меньше, чем в природных включениях (10-20 об. %). Тем не менее, магнезиальность ферропериклаза варьирует в значительно более широких пределах, чем обычно сообщают в экспериментах – $\#Mg$ изменяется от 0,66 до 0,96. Принципиально важно, что наименьшие значения магнезиальности достигались в системе карбонатизированного пиролита. На рис. 9 видно, что составы ферропериклазов из водосодержащего и карбонатизированного пиролитов имеют совершенно различные составы, образующие две практически несовпадающие

группы. Магнезиальность в водосодержащей системе меняется в небольших пределах: от 0,90 до 0,96, что соотносится с экспериментальными данными других исследователей. В системе карбонатизированного пиролита магнезиальность ферропериклаза изменяется от 0,66 до 0,85. Исходя из полученных нами результатов, можно объяснить и преобладание ферропериклаза, и его железистый состав. Ферропериклаз является минералом на ликвидусе как в перидотитовой, так и в пиролитовой системе. Хотя область $L + Per$ находится в слишком

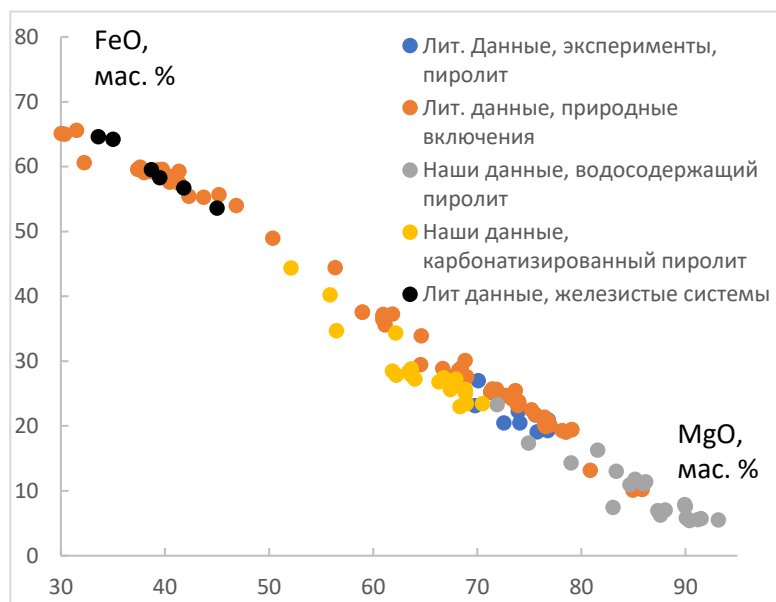


Рис. 9. Диаграмма зависимости содержания магния и железа в ферропериклазах из природных включений в сверхглубинных алмазах и экспериментальных исследования (система пиролит) в сравнении с данными, полученными в настоящей работе.

высокотемпературной области относительно мантийной геотермы: температуры выше 2200°C при том, что при 24 ГПа температура будет лишь около 1500°C . Однако если в качестве агента частичного плавления используется карбонат, особенно щелочной, то температура ликвидуса может значительно понизиться (до $1400\text{--}1700^{\circ}\text{C}$), и из материнских силикатно-карбонатных расплавов будет кристаллизоваться алмаз с включениями именно ферропериклаза, состав которого значительно смещен в железистую область за счет присутствия карбонатитового расплава в системе.

6.2 Влияние натрия на структурные особенности минералов переходной зоны и нижней мантии и образование собственных фаз натрия

В результате проведенных экспериментов было выяснено, что все фазы, полученные в наших экспериментальных системах, в той или иной степени содержат натрий. Так, в модельной системе с карбонатом натрия самое высокое его содержание зафиксировано в расплаве: до 42 мас. % Na_2O . Немного меньше натрия вмещает фаза $N2MS \text{Na}_{2,00}\text{Mg}_{0,99}\text{Si}_{1,00}\text{O}_4$ (до 38 мас. %) и карбонат $(\text{Na}_{1,70}\text{Mg}_{1,30})(\text{CO}_3)$ – до 33 мас. % Na_2O . Фаза X $(\text{Na}_{1,98}\text{Mg}_{2,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_7)$ содержит до 24 мас. % Na_2O . Интересно, что рингвудит $(\text{Na}_{0,20}, \text{Mg}_{1,70}, \text{Si}_{0,10})\text{SiO}_4$ способен накапливать достаточно много натрия: до 4,40 мас. % Na_2O . Магнезиовюстит $(\text{Na}_{0,03}, \text{Mg}_{0,83}, \text{Fe}_{0,14})\text{O}$ вмещает до 3,73 мас. % Na_2O . $\text{CaSiPrv} (\text{Na}_{0,16}, \text{Mg}_{0,08}, \text{Fe}_{0,03}, \text{Ca}_{0,72}, \text{Al}_{0,01})(\text{Al}_{0,09}, \text{Si}_{0,91})\text{O}_3$ содержит до 3,68 мас. % Na_2O , затем идут акимотоит (2,24 мас. %) и бриджманит $(\text{Na}_{0,05}, \text{Mg}_{0,95})(\text{Al}_{0,06}, \text{Si}_{0,94})\text{O}_3$, вмещающий до 1,60 мас. % Na_2O . Необходимо отметить, что речь здесь идет именно о максимальных концентрациях натрия в конкретных фазах.

Принципиально важно, что ряд основных фаз переходной зоны и нижней мантии Земли (рингвудит, бриджманит и ферропериклаз), способны накапливать достаточно большое количество натрия. Некоторые из них содержат больше Na_2O , чем перовскитоподобный CaSiO_3 , который принято считать концентратором

щелочных элементов (Когарко, 2008). Несмотря на то, что содержание натрия в бриджманите ниже, чем в большинстве других фаз, учитывая его распространенность в нижней мантии Земли (70 об. % (Пушаровский, Пушаровский, 2010)), данный минерал может быть потенциальным концентратором натрия.

Кристаллы рингвудита, (система $MgSiO_3-Na_2CO_3-Al_2O_3-MgO$ и $Na_2MgSiO_4-Mg_2SiO_4$) были исследованы методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии. Для Na-содержащего рингвудита установлена кубическая сингония ($Fd\bar{3}m$). Симметрия структуры не изменяется с вхождением натрия, но происходит деформация октаэдров $[MgO_6]$, в которые входят атомы натрия и кремния, согласно следующему механизму изоморфного замещения: $Mg^{2+} = 2/3Na^+ + 1/3Si^{4+}$. Деформация отмечается в значительном увеличении угловой дисперсии ($\sigma^2 = 12,21$ у натрийсодержащего рингвудита и $\sigma^2 = 8,17$ (Ye et al. 2012) у чистого рингвудита). Объем ячейки натрийсодержащего рингвудита больше объема ячейки чистого рингвудита (Ye et al., 2012) примерно на 0,2%. Наблюдается закономерное увеличение параметра a элементарной ячейки при вхождении натрия в структуру рингвудита (рис. 10а, б). Было установлено, что общий объем ячейки натрийсодержащего бриджманита, больше, чем для чистого бриджманита на 2 %.

Анализ состава синтетических бриджманитов показывает, что существенное накопление в них натрия сопровождается вхождением в их структуру трехвалентных катионов (в наших опытах Al^{3+} , рис. 3б). Вместе с тем, в богатых натрием бриджманитах наблюдается недостаток кремния, и значительная доля алюминия, таким образом, перераспределяется в октаэдрическую позицию, тем самым освобождая позицию А для натрия.

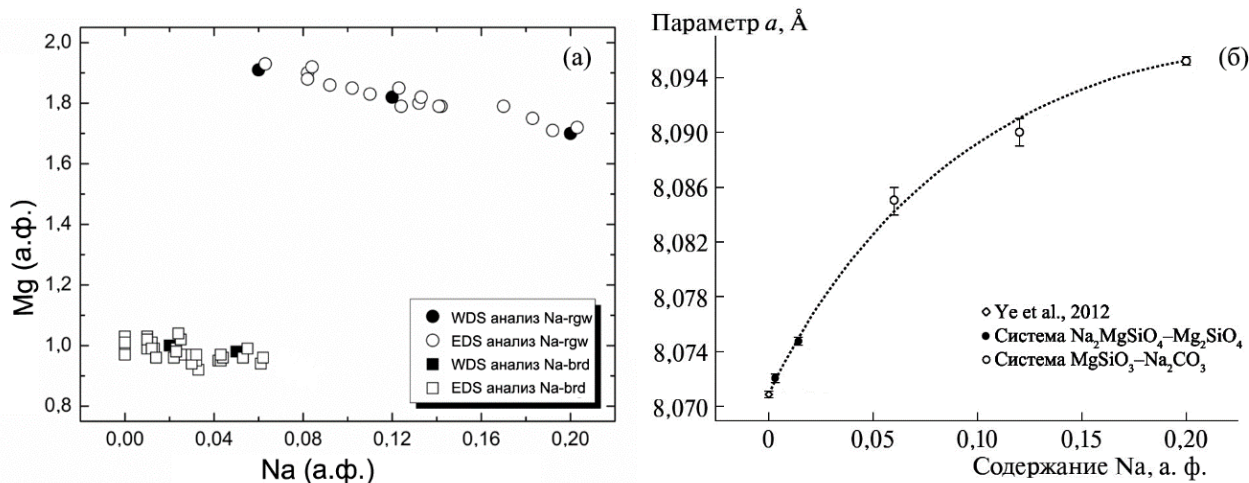


Рис. 10. (а) зависимость содержания магния (в атомах на формулу) от содержания натрия в бриджманите и рингвудите; (б) зависимость значения параметра a от содержания натрия (в атомах на формулу) в рингвудите.

Существует три основных механизма изоморфного вхождения трехвалентных катионов в бриджманит: стехиометрический ($Mg^{2+}_A + Si^{4+}_B = Al^{3+}_A + Al^{3+}_B$) (Akaogi, 2007), вакансионный ($2Si^{4+}_B + O^{2-}_O = 2Al^{3+}_B + V_O$), а также механизм, в результате которого образуются не скомпенсированные ионы кислорода ($Al_2O_3 + 2Mg_A = 2Al_A + 2MgO + 1/2O^{2-} + 2e^-$) (Рис. 10). Эти замещения значительно влияют на структурные особенности (параметры решетки) бриджманитов. Бриджманиты из различных исследованных нами систем ложатся в поля между двумя трендами (I и II, II и III)

(рис. 11), что предполагает реализацию нескольких механизмов одновременно. Бриджманиты из системы $MgSiO_3-Na_2CO_3-Fe_2O_3-MgO$ находятся в области тренда III, так как более крупный катион железа (относительно алюминия) занимает только позицию магния. Некоторые точки, преимущественно относящиеся к системам с добавлением Fe^{3+} , лежат выше тренда III, так как в составе не учитывается натрия, который входит в позицию А двухвалентных катионов.

Простой стехиометричный механизм II не приведет к вхождению существенных количеств натрия, так как обе позиции займет алюминий. Предполагается реализация как минимум двух механизмов. Точка с самым высоким содержанием натрия находится чуть ниже тренда II, т.е. для этого зерна вклад тренда I не вызывает сомнения. Для железистых бриджманитов, напротив, значительна роль механизма III (рис. 11).

Максимальное содержание натрия зафиксировано в бриджманите из наиболее высокотемпературного образца ($1700^\circ C$), т.е. при наиболее высокой степени плавления. Такая закономерность связана с распределением карбоната в расплав, так что в равновесии со щелочно-карбонатно-силикатным расплавом начинает находиться богатый натрием бриджманит, иногда сопровождаемый еще более натриевым рингвудитом.

Содержание натрия в *акимотоите* напрямую

зависит от содержания алюминия. Алюминий занимает позицию кремния и магния, но в позиции магния все равно остается достаточно места для вхождения катиона натрия в структуру. Подобная зависимость предполагает следующие механизмы изоморфного замещения: $2Mg^{2+}_A = Al^{3+}_A + Na^+_A$ и $Mg^{2+}_A + Si^{4+}_B = Al^{3+}_A + Al^{3+}_B$.

Ферропериклаз близок другим фазам по содержанию натрия и является концентратором этого элемента в многокомпонентных системах (водосодержащий и карбонатизированный пиrolит).

Структура фазы *N2MS* впервые была исследована методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии для условий переходной зоны (22 ГПа). Для $HP-Na_2MgSiO_4$ установлена ромбическая сингония (*Pna2₁*) (Sirotkina, Tamarova et al., 2018) со значительно деформацией координационных полиэдров вокруг натрия.

Содержание натрия в *перовскитоподобном* $CaSiO_3$ исследованных систем не является высоким относительно других основных фаз нижней мантии Земли; по крайней мере, оно значительно ниже, чем было установлено для ферропериклаза и

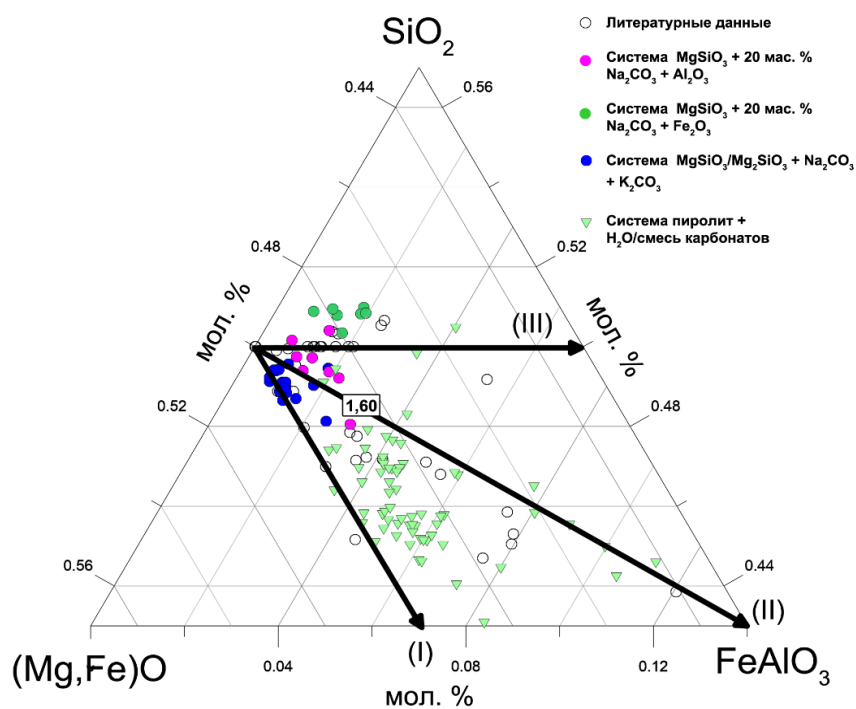


Рис. 11. Диаграмма состава бриджманитов, иллюстрирующая три главных механизма изоморфных замещений. Значение в прямоугольной рамке – содержание Na_2O в бриджманите, синтезированном в щелочно (Na)-карбонатно-силикатной системе при 24 ГПа и $1700^\circ C$.

рингвудита, что не позволяет рассматривать $CaSiPrv$ как главную фазу-концентратора этого элемента.

Ситуация с калием иная, чем с натрием. Наибольшее количество калия содержится в карбонате: до 41 мас. % K_2O , калиевая фаза X содержит до 24 мас. % K_2O . Следом идет расплав с содержанием K_2O до 22 мас. %. $KAlSi_3O_8$ со структурой голландита содержит до 19 мас. % K_2O , и только затем следуют все петрологически значимые фазы переходной зоны и нижней мантии Земли, содержание калия в которых не превышает 0,40 мас. % K_2O . Хотя практически все фазы содержали калий, его количество превышало 1 мас. % только в собственных фазах калия. Предположительно, его главным концентратором будет являться перовскитоподобный $CaSiO_3$.

6.3 Закономерности распределение натрия и калия между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли

Экспериментальные и природные данные подтверждают возможность нахождения карбонатов (даже натро-калиевых) на глубинах, соответствующих основанию переходной зоны и верхам нижней мантии Земли, а также возможность образования натро-карбонатитовых расплавов в глубинных областях мантии Земли (Grassi и Shmidt, 2011; Litasov et al., 2013; Thomson et al., 2016). Исследования в данной работе показали, что, подобно натрийсодержащему мэйджоритовому гранату, с подобными расплавами являются совместимыми натрийсодержащие рингвудит, бриджманит и ферропериклаз, которые образуются на ликвидусе системы и захватываются кристаллизующимся алмазом в качестве включений. В условиях частичного плавления натрий распределяется в основные фазы (бриджманит, ферропериклаз, акимотоит и рингвудит). Поле стабильности рингвудита в область более высоких давлений (до 24 ГПа) может быть расширено из-за снижения температуры плавления, вызванного присутствием карбоната в системе, а также за счет вхождения в его состав примесей.

Мы рассматривали карбонатно-силикатные системы, в которых, при достаточно низких температурах образовывались щелочные карбонаты. Таким образом, в настоящей работе были получены парагенезисы силикатных фаз (бриджманит + ферропериклаз + перовскитоподобный $CaSiO_3$; рингвудит + ферропериклаз) с карбонатными $((NaMg)(CO_3)_2$) (эйтелит), что похоже по составу на включения «карбонатитовой ассоциации», которая была выделена Ф.В. Каминским (Kaminsky, 2017) в общей классификации включений в нижнемантийных алмазах. Основными минералогическими признаками этого парагенезиса в природных алмазах являются: присутствие карбонатов и щелочи в главных силикатах, что похоже по составу на продукты кристаллизации нижнемантийных карбонатитовых алмазообразующих расплавов (Litvin et al., 2016; Спивак, 2005).

Все исследования подтверждают предыдущие гипотезы о том, что сверхглубинные алмазы образуются в ходе погружения плиты в процессе субдукции. Осадочные породы, находящиеся в верхней части плиты, взаимодействуют с перидотитовой мантией в переходной зоне и нижней мантии Земли. При этом, в условиях твердофазных реакций натрий не распределяется в основные фазы переходной зоны и нижней мантии Земли, предпочитая формировать собственные фазы ($N2MS$, натриевая фаза X). Примесь калия, в отличие от натрия, не была обнаружена в большинстве главных минералов переходной зоны и нижней

мантии, однако он может давать свои собственные фазы, а также входить в состав перовскитоподобного CaSiO_3 .

6.4 Особенности распределения примесных элементов между фазами переходной зоны и нижней мантии Земли

Бриджманит со значимым количеством редкоземельных элементов не является продуктом кристаллизации расплавов. В многокомпонентных системах (пиролит- H_2O /смесь карбонатов) в условиях частичного плавления редкоземельные элементы перераспределяются в расплав (за исключением Lu). Коэффициенты распределения редкоземельных элементов имеют плавное возрастание от лантана к лютецию, $D_{\text{Brd/L}}$ которого едва выше единицы (рис. 6). Только в условиях твердофазных реакций (модельные системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-REE}$) редкоземельные элементы могут войти в структуры таких фаз как бриджманит. В отсутствие расплавов и CaSiPrv (модельная система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-3REE}$), бриджманит может накапливать значительные концентрации (> 2000 ppm) лютеция.

Модель напряжений кристаллической решетки (Blundy и Wood, 1994) позволяет предсказать распределение элементов как функции давления и температуры, основанные на поведении некоторых элементов, входящих в такую же кристаллическую позицию решетки. Эта модель базируется на исследованиях Onuma et al. (1968), согласно которым, логарифмическая зависимость коэффициента распределения от ионного радиуса образует параболическую линию с максимумом, близким к радиусу элемента, который и был замещен. В процессе работы были построены Онума-диаграммы для бриджманита, перовскитоподобного CaSiO_3 и ферропериклаза. Для бриджманита совместимы Ni, Zn (двухвалентные) (рис. 12а) и Cr, Sc и Lu (трехвалентные). Пик кривой для трехвалентных катионов приходится на алюминий с относительно небольшим ионным радиусом (рис. 12б), более крупные редкоземельные элементы находятся на крыле параболы, демонстрируя монотонное убывание коэффициентов распределения от тяжелых редкоземельных элементов к легким. Для ферропериклаза из примесных элементов совместимым являются только алюминий, никель и хром. Пики параболы трехвалентных катионов приходятся на алюминий (рис. 12в).

Для перовскитоподобного CaSiO_3 характерно повышение коэффициентов распределения редкоземельных элементов от тяжелых к легким. Атомы Sm, Lu и La на диаграмме расположены близко, и самарий находится ближе всех к вершине. Это объясняет очень схожие содержания всех этих элементов, полученные в наших экспериментах (рис. 12г). Все щелочи несовместимы как для бриджманита, так и в большей степени для перовскитоподобного CaSiO_3 .

В результате атомистического моделирования, была обнаружена принципиально различная природа распределения *LREE* и *HREE* между бриджманитом и CaSiPrv . *HREE* (Er, Tm, Yb и Lu) в основном накапливаются в бриджманите, а *LREE* - в перовскитоподобном CaSiO_3 . Такое распределение можно объяснить близостью ионных радиусов Er, Tm, Yb и Lu к Mg, а не к Ca. Также расчеты показали, что изоморфная емкость исследуемых фаз для редкоземельных элементов уменьшается с давлением в соответствии с правилом депрессии изоморфизма. Перечисленные особенности были подтверждены в наших экспериментах. В перовскитоподобном CaSiO_3 выше содержание *LREE*, тогда как в бриджманит распределяются *HREE*. При 24 ГПа общее содержание примесных элементов ниже, чем при 21,5 ГПа. Эта разница более наглядно выражена в системах с тремя редкоземельными элементами.

Факт справедлив для всех синтезированных фаз (за исключением рингвудита). Кроме того, согласно данным атомистического моделирования, энтальпии смешения в бриджманите разделяются на две группы (La – Gd и Tb – Lu), что согласуется с экспериментальными данными. В системах с тремя REE содержание La и Sm в бриджманите примерно одинаково, а содержание Lu – значительно выше (иногда более 2500 ppm). В многокомпонентных системах разделение на две группы еще более выражено. Содержание La-Gd достигает первых десятков ppm, тогда как содержание Tb-Lu превышает сотню ppm.

В многокомпонентных системах (пиролит-H₂O/смесь карбонатов) при повышении давления было обнаружено изменение характера распределения редкоземельных элементов в ферропериклазе. При более низком давлении этот минерал имеет похожее на бриджманит поведение коэффициентов распределения ($D_{fPer/L}$), однако при повышении давления до 24 ГПа линия коэффициентов распределения значительно выполаживается (рис. 8).

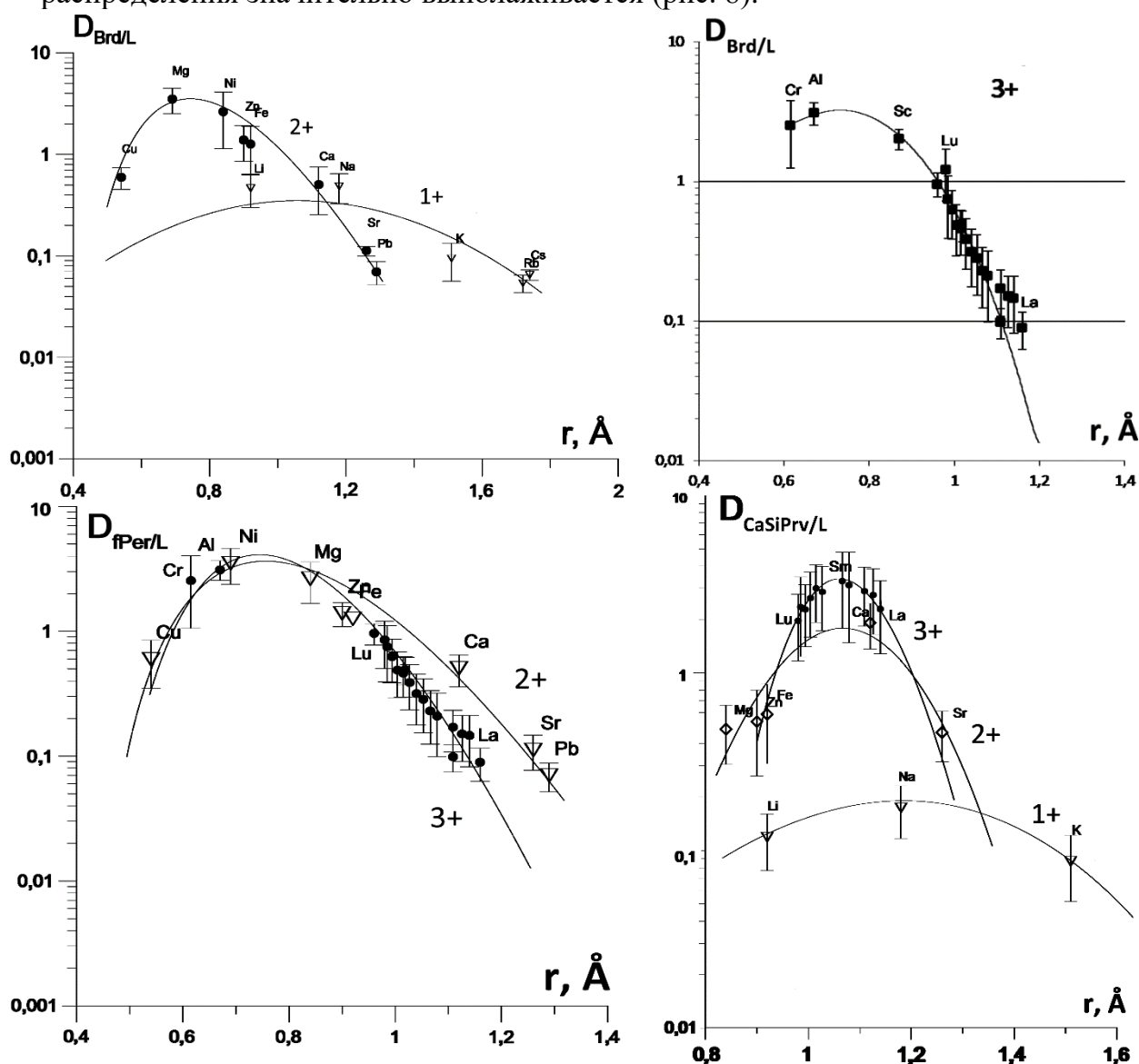


Рис. 12. Коэффициенты распределения для одновалентных, двухвалентных (а) и трехвалентных (б), катионов между бриджманитом и расплавом, а также коэффициенты распределения элементов между ферропериклазом и расплавом (в) и перовскитоподобным CaSiO₃ и расплавом (г). Условия эксперимента: 1700 °С, 24 ГПа (г) и 1800 °С, 24 ГПа (а, б, в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены принципиально новые данные о растворимости натрия в основных фазах переходной зоны и нижней мантии Земли. Установлены механизмы вхождения натрия в структуры глубинных минералов, а также влияние этого элемента на структурные особенности натрийсодержащего рингвудита и бриджманита; впервые изучены структурные особенности N_2MS при высоких давлениях (22 ГПа). Установлены условия образования натрийсодержащих фаз. Как следует из полученных результатов, рингвудит и мэйджоритовый гранат следует рассматривать как основные фазы-концентраторы натрия в переходной зоне. Процессы субдукции метасоматизированного вещества приведут к накоплению натрия в фазах нижней мантии Земли (бриджманит, $CaSiPrv$, ферропериклаз). В качестве фаз-концентраторов калия могут выступать $CaSiPrv$ и мэйджоритовый гранат.

Впервые установлено, что в карбонатно-силикатных системах составы ферропериклаза имеют тенденцию к расширению в область более железистых составов. В таких системах, считающихся родительскими для алмаза, на ликвидусе находятся алмаз и ферропериклаз. Последний минерал захватывается кристаллизующимся алмазом, что также может объяснить широкую распространенность ферропериклаза в качестве включений в нижнемантийных алмазах.

Впервые установлены межфазные закономерности распределения редкоземельных элементов между главными фазами переходной зоны и нижней мантии Земли. Тяжелые редкоземельные элементы способны накапливаться в бриджманите в отсутствие перовскитоподобного $CaSiO_3$ в количествах, превышающих 2000 ppm. Концентрация редкоземельных элементов снижается с увеличением давления, а в бриджманите редкоземельные элементы имеют тенденцию к разделению по концентрациям на две группы. Последние два факта подтверждаются результатами атомистического моделирования.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 25.00.04 «Петрология, вулканология», опубликованные автором по теме диссертации:

1. Bindi L., Tamarova A., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Tschauer O., Walter M.J., Irifune T. (2016). Incorporation of high amounts of Na in ringwoodite: Possible implications for transport of alkali into lower mantle. *American Mineralogist*, 101(2), 483-486. Импакт-фактор журнала в JCR 2018: 2,631.

2. Sirotkina E.A., Bindi L., Bobrov A.V., Tamarova A., Pushcharovsky D.Y., Irifune T. (2018). X-ray single-crystal structural characterization of Na_2MgSiO_4 with cristobalite-type structure synthesised at 22 GPa and 1800° C. *European Journal of Mineralogy*, 30(3), 485-489. Импакт-фактор журнала в JCR 2018: 1,663.

3. Матросова Е.А., Бобров А.В., Тамарова А.П., Бинди Л., Пуцаровский Д.Ю., Ирифуне Т. (2020). Na-силикаты на границе переходной зоны и нижней мантии: особенности состава и структуры. *Доклады РАН. Науки о Земле*, 491(1), 52–57. Геология. – 2019 – № 1 – С. 104–116. Импакт-фактор журнала в РИНЦ 2018: 1,058.

4. Tamarova A.P., Marchenko E.I., Bobrov A.V., Eremin N.N., Zinov'eva N.G., Irifune T., Hirata T., Makino Y. (2020). Interphase REE Partitioning at the Boundary between the Earth's Transition Zone and Lower Mantle: Evidence from Experiments and Atomistic Modeling. *Minerals*, 10(3), 262. DOI: 10.3390/min10030262. Импакт-фактор журнала в JCR 2018: 2,250.

Тезисы докладов

- (1) Бобров А.В., Матросова Е.А., Тамарова А.П., Бенделиани А.А. (2019) Примесные элементы в бриджманите: результаты экспериментов в модельных системах. *Всероссийская конференция, посвященная 120-летию Д.С. Коржинского "Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи"*, ИГЕМ РАН ИГЕМ РАН, тезисы, 31-33.
- (2) Bobrov A.V., Bindi L., Sirotkina E.A., Tamarova A.P., Irifune T. (2019). Minor elements in bridgmanite: review of experimental data. In *Goldschmidt Abstracts, Barcelona, Spain*, 310.
- (3) Tamarova A., Bobrov A., Sirotkina E., Bindi L., Irifune T. (2018). Sodium partitioning in the deep transition zone and lower mantle of the earth upon partial melting. In *XXII meeting of the international mineralogical association abstract book*, 385.
- (4) Tamarova A., Bobrov A., Sirotkina E., Bindi L., Irifune T. (2018). Interphase partitioning of trace elements in the deep transition zone and uppermost lower mantle: evidence from experiments on partial melting of model pyrolite at 21-24 GPa and 1100-2400. In *XXII meeting of the international mineralogical association abstract book*, 533.
- (5) Tamarova A.P., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Bindi L., Irifune T. (2018). Interphase partitioning of minor elements in the deep transition zone and uppermost lower mantle: experimental and natural data. In *Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits*, 314-316.
- (6) Bobrov A.V., Matrosova E.A., Bindi L., Tamarova A.P., Pushcharovsky D.Y., Irifune T. (2018). Minor elements in bridgmanite: experimental and natural data. In *Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits*, 52-54.
- (7) Bobrov A.V., Tamarova A.P., Sirotkina E.A., Bindi L., Pushcharovsky D.Y., Irifune T. (2017). Minerals of sodium in the Earth's transition zone and lower mantle: evidence from experiments and natural data. In *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits*, 40-41.
- (8) Tamarova A.P., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Bindi L., Irifune T. (2017). Phase associations and partitioning of minor elements upon partial melting of model pyrolite under the conditions of the transition zone and lower mantle of the Earth. In *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits*, 284-285.
- (9) Tamarova A.P., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Bindi L., Irifune T. (2017). Partitioning of minor elements upon partial melting of model pyrolite under the conditions of the transition zone and lower mantle of the Earth. In *XII LL Perchuk International School of Earth Sciences (ISES-2017)*, 69.
- (10) Bobrov A.V., Tamarova A.P., Sirotkina E.A., Bindi L., Pushcharovsky D.Y., Irifune T. (2017). Sodium-bearing phases in the transition zone and uppermost lower mantle: Experimental and natural data. In *11th International Kimberlite Conference. Extended Abstracts, Gaborone, Botswana*, 11KC-4634.
- (11) Tamarova A.P., Bindi L., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Tschnauner O., Walter M.J., Irifune T. (2016). Na-bearing phases in the deep transition zone and lower mantle: composition, structural features and Na transport to the deep Earth. In *Goldschmidt Yokohama 2016 Conference Abstracts, Yokohama, Япония*, 3053.
- (12) Тамарова А.П., Бобров А.В., Сироткина Е.А., Ирифуне Т. (2015). Распределение натрия между фазами нижней мантии в условиях частичного плавления. *Материалы VI Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*, Черногловка, 87-88.
- (13) Тамарова А.П., Бобров А.В., Сироткина Е.А., Ирифуне Т. (2015). Синтез натрийсодержащего бриджманита при 23 ГПа и 1300-1700°C. *Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2015)*, Москва, ГЕОХИ РАН, 93.