

УДК 552.08

## Na-СИЛИКАТЫ НА ГРАНИЦЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ

© 2020 г. Е. А. Матросова<sup>1,\*</sup>, А. В. Бобров<sup>1,2,3</sup>, А. П. Тамарова<sup>2</sup>,  
Л. Бинди<sup>4</sup>, академик РАН Д. Ю. Пушаровский<sup>2</sup>, Т. Ирифуне<sup>5</sup>

Поступило 11.11.2019 г.

После доработки 27.11.2019 г.

Принято к публикации 28.11.2019 г.

Обсуждаются новые результаты экспериментального изучения сечения  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$  модельной системы  $\text{SiO}_2\text{—MgO—Na}_2\text{O}$  при давлении 22–24 ГПа и температуре 1600–1900°C. При 22 ГПа получена ассоциация натрийсодержащего рингвудита (до 0.42 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и фазы состава  $\text{Na}_7\text{MgSiO}_4$  со структурой кристобалита. Вхождение натрия в рингвудит происходит по механизму  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2/3\text{Na}^+ + 1/3\text{Si}^{4+}$  и приводит к увеличению параметра элементарной ячейки по сравнению с чистым  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  рингвудитом. При 23–24 ГПа характерен парагенезис натрийсодержащего бриджманита (до 0.67 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), периклаза и безводной натриевой фазы X ( $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Согласно полученным результатам, Na–Mg силикаты высокого давления,  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , могут рассматриваться как минералогически вероятные мантийные фазы в локально метасоматизированных участках мантии Земли, хотя их обнаружение в виде включений в кристаллах алмаза маловероятно.

**Ключевые слова:** мантия Земли, рингвудит, натриевые фазы, мантийный метасоматоз, эксперимент при высоких давлениях

**DOI:** 10.31857/S2686739720030111

Согласно хондритовой модели, для примитивной мантии Земли характерно весьма низкое содержание натрия [1]. Тем не менее концентрации этого элемента во включениях минералов нижней мантии и переходной зоны в природных алмазах часто достигают существенных значений [2, 3]. Предполагается, что щелочные металлы были привнесены в мантию вместе с субдуцированной океанической корой, где натрий преимущественно входит в состав плагиоклаза. С глубиной Na начинает накапливаться в пироксене и гранате. Как следует из данных по включениям в алмазах [2] и результатов экспериментов [4], в

условиях переходной зоны особую роль начинает играть натриевый мейджорит ( $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ ), с которым связаны высокие концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в гранате (до 1.5 мас. %). В вадслеите, который также пользуется широким распространением в переходной зоне, содержание натрия не превышает 0.2 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  [5]. Как следует из полученных нами ранее экспериментальных данных, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в рингвудите значительно выше и может достигать 4.4 мас. % [6]. В условиях нижней мантии натрий может концентрироваться в ферропериклазе,  $\text{CaSiO}_3$ -перовските и бриджманите. Последний минерал, являясь основной фазой нижней мантии, за счет дефектов структуры может содержать до 1.6 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  [6].

В целом следует отметить, что сведения о механизмах и условиях вхождения натрия в состав минералов переходной зоны и нижней мантии Земли довольно ограничены. Определенный вклад в сравнительную кристаллохимию силикатов в условиях, соответствующих границе верхней мантии и переходной зоны [7], внесло изучение кристаллогенезиса в системе  $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$  [8]. Как показало исследование синтезированных соединений, в их структурах одновременно присутствуют атомы Si в двух координациях — тетраэдрической и октаэдрической.

<sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>4</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Firenze, Italy

<sup>5</sup> Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan

\*E-mail: skatty.ea@gmail.com

Учитывая высокие концентрации натрия в рингвудите, полученном в системе  $\text{MgSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ , а также широкую распространенность этой фазы в диапазоне глубин 520–660 км, определенный интерес представляют установление возможности вхождения натрия в рингвудит и моделирование его субсолидусных фазовых ассоциаций для нижней части переходной зоны мантии Земли.

В сообщении рассматриваются результаты экспериментального изучения сечения  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$  модельной системы  $\text{SiO}_2\text{—MgO—Na}_2\text{O}$  при давлении 22–24 ГПа и температуре 1600–1900°C. Несмотря на отсутствие целого ряда петрогенных компонентов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и др.) в этой системе, ее изучение в диапазоне давлений, соответствующих нижней части переходной зоны и верхней части нижней мантии, позволяет рассмотреть наиболее важные фазовые превращения, установить фазы-концентраторы натрия в данном диапазоне давлений, а также синтезировать богатые натрием фазы, минералогически возможные в этой глубинной зоне Земли.

Эксперименты проведены на многопуансонных аппаратах типа Каваи в Геодинамическом исследовательском центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония) по методике, подробно изложенной в работе [9]. В опытах использовались кубические пуансоны, изготовленные из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью. Размер рабочей площадки составлял 3.0 мм. Трубочатый  $\text{LaCrO}_3$ -нагреватель помещался в ( $\text{MgO} + 17 \text{ мас. \% CoO}$ )-октаэдр с длиной ребра 8 мм. В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пиррофиллитовые прокладки шириной 4 мм. Образцы размещали в рениевых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из  $\text{MgO}$ .

В качестве исходных веществ в экспериментах использовались смеси химических реактивов  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , приготовленные в соответствии с составом (мол. %)  $(\text{Na}_2\text{MgSiO}_4)_{50}(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{50}$ . Температура в опытах контролировалась с помощью  $\text{W}_{97}\text{Re}_3\text{—W}_{75}\text{Re}_{25}$ -термопары. Выдержка в эксперименте варьировалась в зависимости от температуры: выдержка для более высокотемпературных образцов (1900°C) составляла 30 мин, для более низкотемпературных (1600°C) — 3 ч. После эксперимента образцы закаливались путем мгновенного снижения мощности. Вариации температуры в ходе опыта находились в пределах  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов  $\text{Bi}$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{GaAs}$ . Влияние температуры дополнительно корректировалось по фазовым превращениям оливин—вадслеит и вадслеит—рингвудит. В итоге

точность оценки давления в опытах составила  $\pm 0.5$  ГПа.

Изучение закаленных продуктов опытов проводилось в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе “Jeol” JSM-6480LV (Япония), оснащенном энергодисперсионным анализатором “INCA” Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром “INCA” Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания). С помощью этого метода диагностировался фазовый состав экспериментальных образцов, устанавливались особенности их структуры и определялся химический состав минералов. Все полученные фазы характеризовались структурно-текстурной, а также химической однородностью, что позволяет сделать вывод о достижении равновесия в проведенных опытах. Исследование специально отобранных фаз методом монокристаллической рентгеновской дифракции 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 ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение).

К числу фаз, полученных в экспериментах, относятся рингвудит  $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  (*Rgw*), фаза  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  (*N2MS*) со структурой типа кристобалита [10], безводная натриевая фаза *X* с составом  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (*X*) [11], бриджманит (*Brd*) и периклаз (*Per*). Условия опытов в системе  $\text{SiO}_2\text{—MgO—Na}_2\text{O}$ , полученные в них ассоциации и составы фаз приведены в табл. 1.

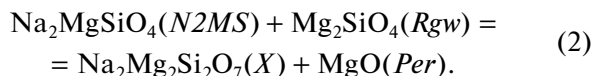
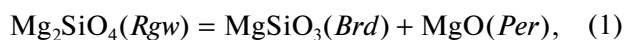
Эксперименты при 22 ГПа (рис. 1а) позволяют проследить фазовые ассоциации, характерные для нижних частей переходной зоны мантии Земли. Данная область характеризуется широким распространением рингвудита среди мантийных фаз, в то время как важнейшей натрий-содержащей фазой в экспериментах является фаза *N2MS*. Структура образцов характеризуется крупными изометричными кристаллами *Rgw* и *N2MS* размером до 100 мкм (рис. 1а). Главной особенностью рингвудитов, синтезированных при 22 ГПа, является присутствие в них незначительной примеси натрия (табл. 1), которая возрастает до 0.42 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  с увеличением температуры. Фаза *N2MS* имеет постоянный, почти стехиометрический состав  $\text{Na}_{2.001}\text{Mg}_{0.999}\text{Si}_{1.000}\text{O}_4$ , не зависящий от температуры.

Увеличение давления до 23 ГПа (рис. 1б) позволило нам получить фазовые ассоциации, характерные для верхних частей нижней мантии Земли. Данная область характеризуется широким распространением бриджманита и периклаза среди мантийных фаз. В связи с этим при 23 ГПа по-

**Таблица 1.** Условия опытов в сечении  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$  модельной системы  $\text{SiO}_2\text{--MgO--Na}_2\text{O}$ , полученные в них фазовые ассоциации и составы минералов

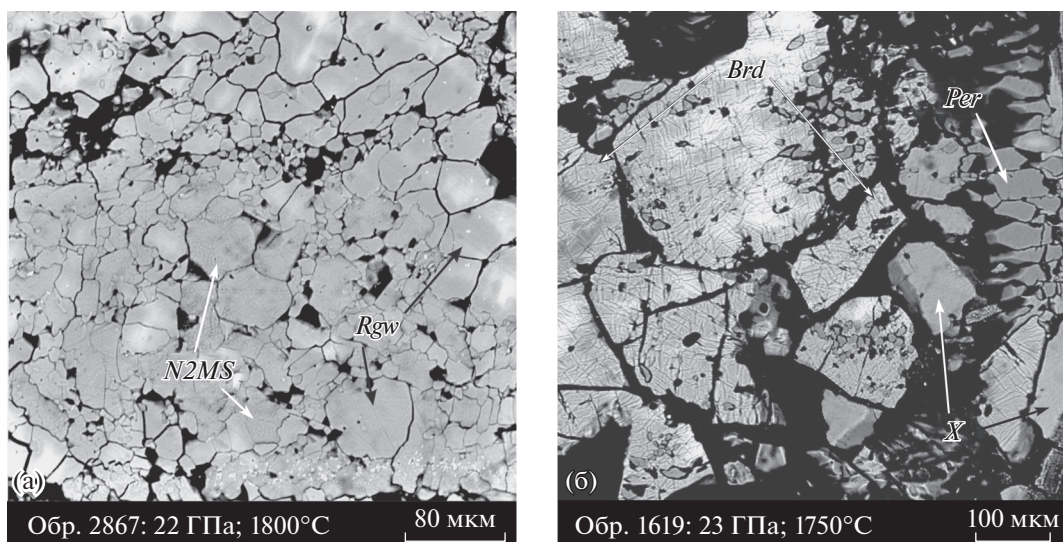
| $P$ , ГПа                                                      | 22           |           |              |           | 23              |           |                 |           | 24              |           |
|----------------------------------------------------------------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| Образец                                                        | 2850         |           | 2867         |           | 1619            |           | 2875            |           | 2871            |           |
| $T$ , °C                                                       | 1600         |           | 1800         |           | 1750            |           | 1900            |           | 1780            |           |
| Ассоциация                                                     | $Rgw + N2MS$ |           | $Rgw + N2MS$ |           | $Brd + X + Per$ |           | $Brd + X + Per$ |           | $Brd + X + Per$ |           |
| Фаза                                                           | $Rgw$        | $N2MS$    | $Rgw$        | $N2MS$    | $Brd$           | $Phase X$ | $Brd$           | $Phase X$ | $Brd$           | $Phase X$ |
| Количество точек                                               | 2            | 3         | 4            | 3         | 3               | 1         | 3               | 1         | 3               | 2         |
| MgO                                                            | 56.43(12)    | 24.42(42) | 57.45(11)    | 25.02(4)  | 39.00(22)       | 31.29     | 39.54(1)        | 30.31     | 39.21(22)       | 30.59(91) |
| $\text{SiO}_2$                                                 | 42.28(3)     | 37.42(92) | 43.52(21)    | 37.31(20) | 58.27(53)       | 45.49     | 59.60(3)        | 45.47     | 58.56(31)       | 45.55(51) |
| $\text{Na}_2\text{O}$                                          | 0.10(1)      | 37.96(38) | 0.42(5)      | 38.51(40) | 0.55(9)         | 23.19     | 0.28(9)         | 23.87     | 0.67(11)        | 23.07(44) |
| Сумма                                                          | 98.81        | 99.80     | 101.39       | 100.84    | 97.82           | 99.97     | 99.42           | 99.65     | 98.44           | 99.21     |
| Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов О |              |           |              |           |                 |           |                 |           |                 |           |
| О                                                              | 4            | 4         | 4            | 4         | 3               | 7         | 3               | 7         | 3               | 7         |
| Mg                                                             | 1.993        | 0.983     | 1.978        | 0.999     | 0.995           | 2.038     | 1.002           | 1.985     | 0.995           | 2.006     |
| Si                                                             | 1.002        | 1.011     | 1.006        | 1.000     | 0.998           | 1.989     | 0.991           | 1.999     | 0.997           | 2.005     |
| Na                                                             | 0.005        | 1.988     | 0.019        | 2.001     | 0.008           | 1.965     | 0.009           | 2.034     | 0.022           | 1.968     |
| Сумма                                                          | 3.000        | 3.983     | 3.003        | 4.000     | 2.001           | 5.993     | 2.002           | 6.018     | 2.014           | 5.979     |

является ассоциация бриджманита, периклаза и фазы  $X$  в результате следующих реакций (рис. 2):

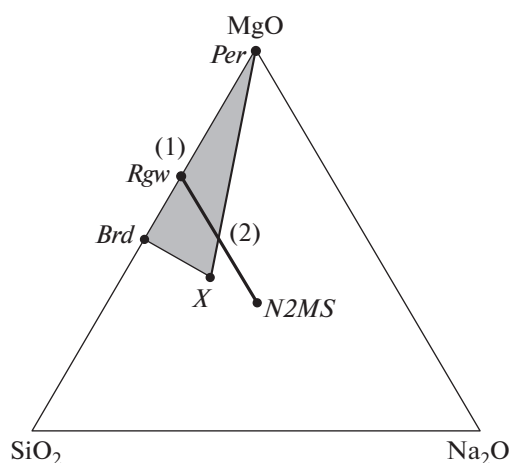


В полученных образцах доминируют крупные кристаллы бриджманита размером более 100 мкм.

Фаза  $X$  и периклаз представлены более мелкими (до 100 мкм) идиоморфными зернами. Данная фазовая ассоциация сохраняется при давлении 24 ГПа (табл. 1). Состав бриджманита зависит как от температуры, так и от давления. При уменьшении температуры содержание натрия в бриджманите возрастает до 0.55 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  (1750°C). Максимальное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , зафиксированное в бриджманите из наших опытов, составляет



**Рис. 1.** Фазовые ассоциации в экспериментальных образцах при 22 ГПа, 1800°C (а) и 23 ГПа, 1750°C (б).  $N2MS$  – фаза состава  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ ,  $Rgw$  – рингвудит,  $Brd$  – бриджманит,  $Per$  – периклаз,  $X$  – безводная натриевая фаза  $X$ . Изображения в отраженных электронах.

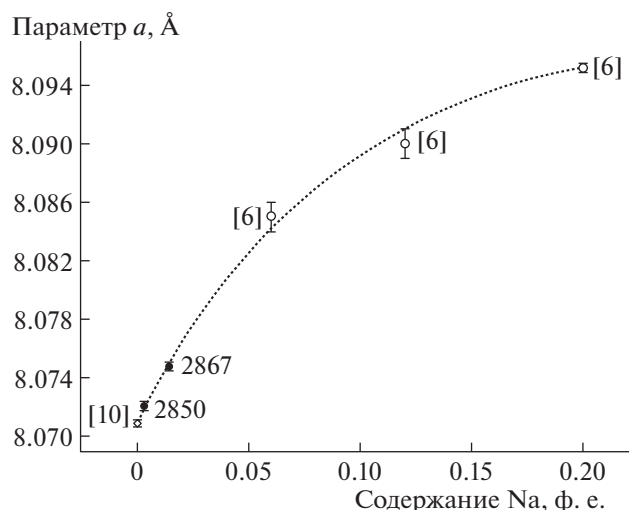


**Рис. 2.** Смена ассоциации рингвудита и фазы  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  (22 ГПа) парагенезисом бриджманита, периклаза и фазы X (23–24 ГПа, серое треугольное поле). Цифры в скобках отражают реакции, обсуждаемые в тексте.

0.67 мас. % (табл. 1), что в 1.5 раза превышает содержание натрия в модельном пиrolите (0.4 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Фаза X характеризуется постоянным составом и имеет формулу  $\text{Na}_{1.989(38)}\text{Mg}_{2.010(26)}\text{Si}_{1.998(7)}\text{O}_7$ .

Кристаллы Na-содержащих рингвудитов, тщательно отобранные из продуктов опытов, были исследованы методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Для изученных фаз были установлены параметры элементарных ячеек, а также определена связь параметра элементарной ячейки с составом. Для Na-содержащих рингвудитов характерна кубическая сингония с пространственной группой  $Fd3m$  и параметрами ячейки  $a = 8.0721(4) \text{ \AA}$  (обр. 2850, 0.003 ф.е. Na) и  $a = 8.0748(4) \text{ \AA}$  (обр. 2867, 0.014 ф.е. Na). Вхождение натрия в рингвудит приводит к увеличению параметра элементарной ячейки по сравнению с чистым рингвудитом  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  с параметром  $a = 8.0709(2) \text{ \AA}$  [12]. Для рингвудита характерен следующий механизм замещения:  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2/3\text{Na}^+ + 1/3\text{Si}^{4+}$ , при котором натрий входит в октаэдрическую позицию наряду с кремнием. Ранее в работе [6] нами были синтезированы и изучены три кристалла рингвудита с содержанием натрия до 4.4 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Параметры элементарной ячейки всех изученных рингвудитов попадают на единый тренд (рис. 3), в основании которого находится точка, соответствующая параметрам чистого рингвудита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [12].

Изучение сечения  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$  модельной системы  $\text{SiO}_2\text{--MgO--Na}_2\text{O}$ , успешный синтез и структурное изучение Na-содержащего рингвудита важны для понимания особенностей поведения щелочей на больших глубинах. Из-



**Рис. 3.** Зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  ( $\text{\AA}$ ) рингвудита от содержания натрия (форм. ед.) в нем (залитые символы). Для сопоставления использованы данные для чистого  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [10] и богатого натрием (4.4 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) [6] рингвудита (полые символы).

вестно, что для щелочных компонентов характерны незначительные валовые концентрации в мантии Земли, и Na является примесным элементом для большинства фаз высокого давления. Тем не менее некоторые глубинные фазы могут выступать в качестве главных минералов-концентраторов натрия в переходной зоне и нижней мантии Земли. Принципиально важно, что относящиеся к их числу наиболее распространенные мантийные фазы, такие как Na-содержащий мейджоритовый гранат [4], а также богатые натрием рингвудит и бриджманит [6], могут кристаллизоваться из богатого натрием силикатно-карбонатного (карбонатитового) расплава, образованного в результате корово-мантийного взаимодействия.

Согласно [13], такое взаимодействие происходит в ходе погружения океанической плиты в переходную зону и нижнюю мантию с последующей стагнацией и частичным плавлением (малой степени) карбонатизированных перидотитов и эклогитов. Образующиеся при этом расплавы обладают значительной подвижностью и обогащены щелочами, а следовательно, могут выступать в качестве активных агентов мантийного метасоматоза. Существование таких расплавов на больших глубинах доказывается присутствием карбонатов натрия, в частности, ньеререита  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и эйтелита  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  в качестве включений в нижнемантийных алмазах так называемого “карбонатитового” парагенезиса [3], и вхождением натрия в главные мантийные силикаты, такие как

мэйджоритовый гранат, рингвудит и бриджманит.

В отличие от них, Na–Mg-силикаты не были встречены в виде включений в алмазах или в составе мантийных ксенолитов, хотя они и широко распространены в качестве продуктов экспериментов во многих богатых натрием модельных системах (например, [14]), в том числе в рассмотренной нами модельной системе  $\text{SiO}_2$ – $\text{MgO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$  [10]. Еще более редкими продуктами опытов при высоких температурах и давлениях являются силикаты натрия, например,  $\text{Na}_2\text{Si}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ,  $\xi$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_8\text{Si}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , в которых атомы кремния присутствуют одновременно в тетраэдрической и октаэдрической координации [7, 8].

Такое несоответствие экспериментальных и природных данных объясняется значительным преобладанием Al над Na во всех типах мантийного субстрата. Тем не менее находка включения состава  $(\text{Na}_{0.16}\text{Mg}_{0.84})(\text{Mg}_{0.92}\text{Si}_{0.08})\text{Si}_2\text{O}_6$  в алмазе из кимберлитов Китая [15] предполагает, что некоторые глубинные области мантии Земли, ранее вовлеченные в корово-мантийное взаимодействие, могут оказаться в значительной степени обогащены натрием. В этой связи Na–Mg-силикаты высокого давления,  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , могут рассматриваться как минералогически вероятные мантийные фазы в локально метасоматизированных участках мантии Земли, хотя их обнаружение в виде включений в кристаллах алмаза маловероятно. В то же время Na-содержащие мэйджоритовый гранат, рингвудит и бриджманит могут выступать в качестве потенциальных минералов-концентраторов натрия в переходной зоне и нижней мантии Земли.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по плану научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Экспериментальные исследования, а также их интерпретация выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17–17–01169). Структурные исследования проведены при поддержке Программы РАН № 4 и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-05-00332).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implication for Mantle Composition and Processes / In: Magmatism in the Ocean Basins (Eds. Saunders A.D., Norry M.J.). Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 1989. V. 42. P. 313–345.
2. Stachel T. Diamonds from the Asthenosphere and the Transition Zone // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 883–892.
3. Kaminsky F.V. Mineralogy of the Lower Mantle: A Review of ‘Super-deep’ Mineral Inclusions in Diamond // Earth-Sci. Rev. 2012. V. 110. P. 127–147.
4. Dymshits A.M., Bobrov A.V., Bindi L., Litvin Yu.A., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. Na-bearing Majoritic Garnet in the  $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  Join at 11–20 GPa: Phase Relations, Structural Peculiarities and Solid Solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 105. P. 1–13.
5. Gudfinnsson G.H., Wood B.J. The Effect of Trace Elements on the Olivine–Wadsleyite Transformation // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 1037–1044.
6. Bindi L., Tamarova A., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Tschauer O., Walter M.J., Irifune T. Incorporation of High Amounts of Na in Ringwoodite: Possible Implications for Transport of Alkali into Lower Mantle // Am. Mineral. 2016. V. 101. № 2. P. 483–486.
7. Пушаровский Д.Ю. Минеральные перестройки в глубинных геосферах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. геол. 2004. № 2. С. 3–10.
8. Fleet M.E. Sodium Heptasilicate: A High-pressure Silicate with Six-membered Rings of Tetrahedral Interconnected by  $\text{SiO}_6$  Octahedra:  $(\text{Na}_8\text{Si}[\text{Si}_6\text{O}_{18}])$  // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 618–624.
9. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Phase Relations and Formation of Chromium-rich Phases in the System  $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ – $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  at 10–24 GPa and 1600°C // Contribs Mineral. Petrol. 2015. V. 169:2. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1097-0>
10. Sirotkina E.A., Bindi L., Bobrov A.V., Tamarova A.P., Pushcharovsky D.Yu., Irifune T. X-ray Single-crystal Structural Characterization of  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  with Cristobalite-type Structure Synthesised at 22 GPa and 1800°C // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. № 3. P. 485–489.
11. Yang Y., Konzett Z., Prewitt C.T. Crystal Structure of Phase X, a High Pressure Alkali-rich Hydrous Silicate and its Anhydrous Equivalent // Amer. Mineral. 2001. V. 86. P. 1483–1488.
12. Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W. Crystal Chemistry of Ferromagnesian Silicate Spinel: Evidence for Mg–Si Disorder. // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 1320–1323.
13. Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Gobbo L. Primary Carbonatite Melt from Deeply Subducted Oceanic Crust // Nature. 2008. V. 454. P. 622–625.
14. Литвин Ю.А., Гаспарик Т., Тихомирова В.И., Чичагов А.В. Na–Mg-силикаты – возможные минералы мантии Земли: плавление и структурная устойчивость при 1 атм и высоких давлениях // ДАН. 1998. Т. 361. № 6. С. 807–811.
15. Wang W., Sueno S. Discovery of a  $\text{NaPx}$ –En Inclusion in Diamond: Possible Transition Zone Origin // Mineral. J. 1996. V. 18. № 1. P. 9–16.

## SODIUM SILICATES AT THE BOUNDARY BETWEEN THE TRANSITION ZONE AND LOWER MANTLE: COMPOSITIONAL AND STRUCTURAL PATTERNS

**E. A. Matrosova<sup>a, #</sup>, A. V. Bobrov<sup>a, b, c</sup>, A. P. Tamarova<sup>b</sup>, L. Bindi<sup>d</sup>,  
Academician of the RAS D. Yu. Pushcharovsky<sup>b</sup>, and T. Irifune<sup>e</sup>**

<sup>a</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup> Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

<sup>d</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Firenze, Italy

<sup>e</sup> Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan

<sup>#</sup> E-mail: skatty.ea@gmail.com

The new results of experimental study of the  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ – $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  section of the  $\text{SiO}_2$ – $\text{MgO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$  model system at 22–24 GPa and 1600–1900°C are discussed in this paper. An association of Na-bearing ringwoodite (up to 0.42 wt %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) and the phase with the composition  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  with cristobalite-type structure was obtained at 22 GPa. Incorporation of Na in ringwoodite occurs via the mechanism  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2/3\text{Na}^+ + 1/3\text{Si}^{4+}$  and results in increase in the cell parameter in relation to that of pure  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ringwoodite. A paragenesis of Na-bearing bridgmanite (up to 0.67 wt %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), periclase, and anhydrous sodium phase X ( $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) is formed at 23–24 GPa. Based on the data obtained, high-pressure Na–Mg silicates,  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , may be considered as mineralogically probable mantle phases within the locally metasomatized mantle regions, although their finds as inclusions in diamond crystals are unlikely.

**Keywords:** Earth's mantle, ringwoodite, sodium phases, mantle metasomatism, experiment at high pressures