

УДК 552.11:552.13:550.41

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В ШПИНЕЛЕВОМ ЛЕРЦОЛИТЕ KLB-1 ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДО 30 ГПа: ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

© 2022 г. А. Л. Перчук^{a, b, *}, А. А. Сердюк^{b, **}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, Москва, Россия

^bИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

*e-mail: alp@geol.msu.ru

**e-mail: almor@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Состав ксенолита шпинелевого лерцолита KLB-1 из вулканического кратера Килбурн Хоул (Kilbourne Hole), США, приближенный к составу примитивной мантии Земли, использован для термодинамического моделирования фазовых отношений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NCFMAS) с помощью программного комплекса *Perple_X* в диапазоне температур 900–2000°C и давлений 0.0001–30 ГПа. Рассчитанная фазовая диаграмма демонстрирует хорошее согласование термодинамических данных для состава KLB-1 с опубликованными ранее экспериментальными данными и позволяет выявить особенности мантийных парагенезисов для природных $P-T$ условий, где экспериментальных данных недостаточно или таковые отсутствуют. По результатам моделирования установлено, что парагенезис гранатового верлита (гранат + оливин + клинопироксен), наименее распространенной на поверхности Земли разновидности мантийных перидотитов, преобладает в верхней мантии начиная с архея. Парагенезис гранатового лерцолита (гранат + оливин + клинопироксен + ортопироксен), наиболее распространенного представителя недеплезированной мантии, образуется в литосферной мантии из-за пониженных по сравнению с конвектирующей мантией температур. Термодинамическое моделирование показывает, что на $P-T$ диаграмме существует область без рингвудита (в низах переходной зоны мантии), через которую проходят архейские адиабаты, а также геотермы архейских и наиболее горячих фанерозойских плюмов. С этой областью связано изменение наклона границы между нижней мантией и переходной зоной с отрицательного на положительный. Положительный наклон границы в архее должен был стимулировать прохождение нижнемантийных плюмов через переходную зону. И наоборот, для большинства фанерозойских плюмов, поднимающихся из нижней мантии, эта граница имеет отрицательный наклон, вследствие чего плюмы либо замедляются, либо останавливаются.

Ключевые слова: мантия, лерцолит, верлит, рингвудит, фазовая диаграмма, термодинамическое моделирование, плюм

DOI: 10.31857/S0869590322020054

ВВЕДЕНИЕ

Геодинамические, петрологические и геохимические процессы в мантии во многом определяются фазовыми отношениями в перидотитах. Для получения соответствующей информации о перидотитах широко используются данные: (1) экспериментальные (Zhang, Herzberg, 1994; Robinson et al., 1998; Laporte et al., 2004; Brey et al., 2008; Keshav, Gudfinnsson, 2021); (2) о ксенолитах в глубинных магмах (Boyd et al., 1997; Kopylova et al., 1999; Rudnick et al., 2004; Griffin et al., 2009; Arai,

Ishimaru, 2008; Liu et al., 2021); (3) перидотитах орогенных поясов (Шмелев, 2011; Dobrzhinetskaya et al., 1996; Scambelluri et al., 2010; Medaris et al., 2018); (4) абиссальных перидотитах (Силантьев и др., 2015). В последние годы в петрологических исследованиях метаморфических комплексов широкое развитие получили компьютерные программы по термодинамическому моделированию *Perple_X* (Connolly, 2009) и THERMOCALC (Powell et al., 1998). Их использование совместно с термодинамическими данными по глубинным минералам мантии (Jennings, Holland, 2015; Holland et al.,

2013; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011) открывает новые возможности для изучения фазовых отношений в перидотитах и других литологических типах пород в разных оболочках мантии (например, Klein et al., 2017).

Химическая гетерогенность мантии (O'Neill, Palme, 1998; Hofmann, 2003; Frost et al., 2018) создает серьезные проблемы для установления ее среднего состава, необходимого для решения самых разнообразных задач в области наук о Земле (McDonough, Sun, 1995; Palme, O'Neill, 2004). Средние составы мантии, которые наиболее часто используются в исследованиях, можно разделить на три основные группы (табл. 1). В первую группу входят модельные составы так называемой примитивной мантии (Primitive Mantle или Bulk Silicate Earth), которая существовала на ранней стадии развития Земли до выплавления коры. В этой же группе находятся составы пиролита – гипотетической породы, состоящей из смеси в определенных пропорциях дунита и базальта (Ringwood, 1975). Вторую группу образуют модельные составы деплетированной мантии, образованной после отделения ее от коры. Поскольку кора составляет лишь около 1% от общего объема силикатной оболочки Земли (White, 2013), модельные составы по петрогенным элементам первых двух групп довольно близки (табл. 1), хотя отличия по ряду малых элементов (например, LREE, LILE) могут быть весьма значительными (Salters, Stracke, 2004). В третьей группе находятся составы природных перидотитов, наиболее приближенных к модельной примитивной мантии. Свежие, малоизмененные разновидности таких перидотитов широко используются в экспериментальных исследованиях в качестве исходных веществ (табл. 1). Большой популярностью среди экспериментаторов пользуется шпинелевый лерцолит состава KLB-1 из вулканического кратера Килбурн Хоул (Kilbourne Hole), штат Нью Мексико, США (Takahashi, 1986; Herzberg et al., 1990; Agee, Walker, 1993; Hirose, Kushiro, 1993; Takahashi et al., 1993; McFarlane et al., 1994; Zhang, Herzberg, 1994; Hirose, Kawamoto, 1995; Herzberg, Zhang, 1996; Hirose, 1997a, 1997b; Wang, Takahashi, 2000; Hirose, 2002; Hirose, Fei, 2002; Matsukage, Kubo, 2003; Yoshino et al., 2004) (табл. 1). Состав именно этого шпинелевого лерцолита в последние годы начал использоваться и при термодинамическом моделировании (Holland et al., 2013, 2018; Klein et al., 2017).

В настоящей работе мы вновь обратились к термодинамическому моделированию фазовых отношений в шпинелевом лерцолите состава KLB-1 (Takahashi, 1986), чтобы проанализировать особенности минерального состава оболочек мантии и границ между ними на ранних стадиях развития Земли. Для обоснования ключевых выводов сравниваются результаты, полученные при

использовании разных термодинамических баз данных и моделей твердых растворов, проводится их прямое сопоставление с экспериментальными данными. Полученные результаты обсуждаются в петрологическом и геодинамическом контекстах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ

Моделирование выполнялось с помощью программного комплекса *Perple_X* (Connolly, 2009, версия 6.9.0) для состава шпинелевого лерцолита KLB-1 (табл. 1) без K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_5 , NiO – компонентов, не включенных в модели твердых растворов в исследуемом диапазоне температур и давлений – 600–2000°C и 0–30 ГПа (0–800 км). В расчетах для системы NCFMAS использовалась термодинамическая база данных *hp622ver.dat* (Holland, Powell, 2011) и модели твердых растворов, указанные в программе следующими символами: *Cpx*(JH), *Opx*(JH), *Hpx*(H), *Gt*(H), *Melt*(JH), *Mpv*(H), *O*(JH), *Ring*(H), *Wad*(H), где *Hpx* – высокобарный клинопироксен, замещающий в верхней мантии ортопироксен, *Mpv* – Mg-перовскит, получивший название бриджманит (*Brd* в работе (Tschauner et al., 2014)), *JH* – модели, прописанные для верхней мантии до 6 ГПа (Jennings, Holland, 2015), *H* – модели глубинной мантии, включая переходную зону и нижнюю мантию (Holland et al., 2013). Гранат – единственный минерал верхней мантии, сохраняющий стабильность в переходной зоне, здесь представлен высокоплотной мейджоритовой модификацией, способной растворять натрий. Поскольку в модели *Grt*(JH) этот компонент не учитывается, мы использовали универсальную модель *Gt*(H), применимую для верхней и переходной мантии.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчетные фазовые отношения для шпинелевого лерцолита состава KLB-1 представлены на *P–T* диаграмме (рис. 1). Диаграмма позволяет проследить ключевые превращения для выбранного состава – линию сухого солидуса, границы между фациями глубинности лерцолита (плагноклазовую, шпинелевую и гранатовую) при давлении менее 2 ГПа, фазовые превращения в переходной зоне мантии, ее верхнюю и нижнюю границы.

Обратим внимание, что значительную часть диаграммы (при давлениях верхней мантии) занимает парагенезис гранатового верлита (*Grt* + *Ol* + *Cpx*)¹, находящийся между современной адиабатой (приближаясь к ней при 4–6 ГПа и удаляясь при больших и меньших давлениях) и линией сухого солидуса (рис. 1). При более низких температурах стабилен гранатовый лерцолит (в его глубинной

¹ Символы минералов по (Whitney, Evans, 2010).

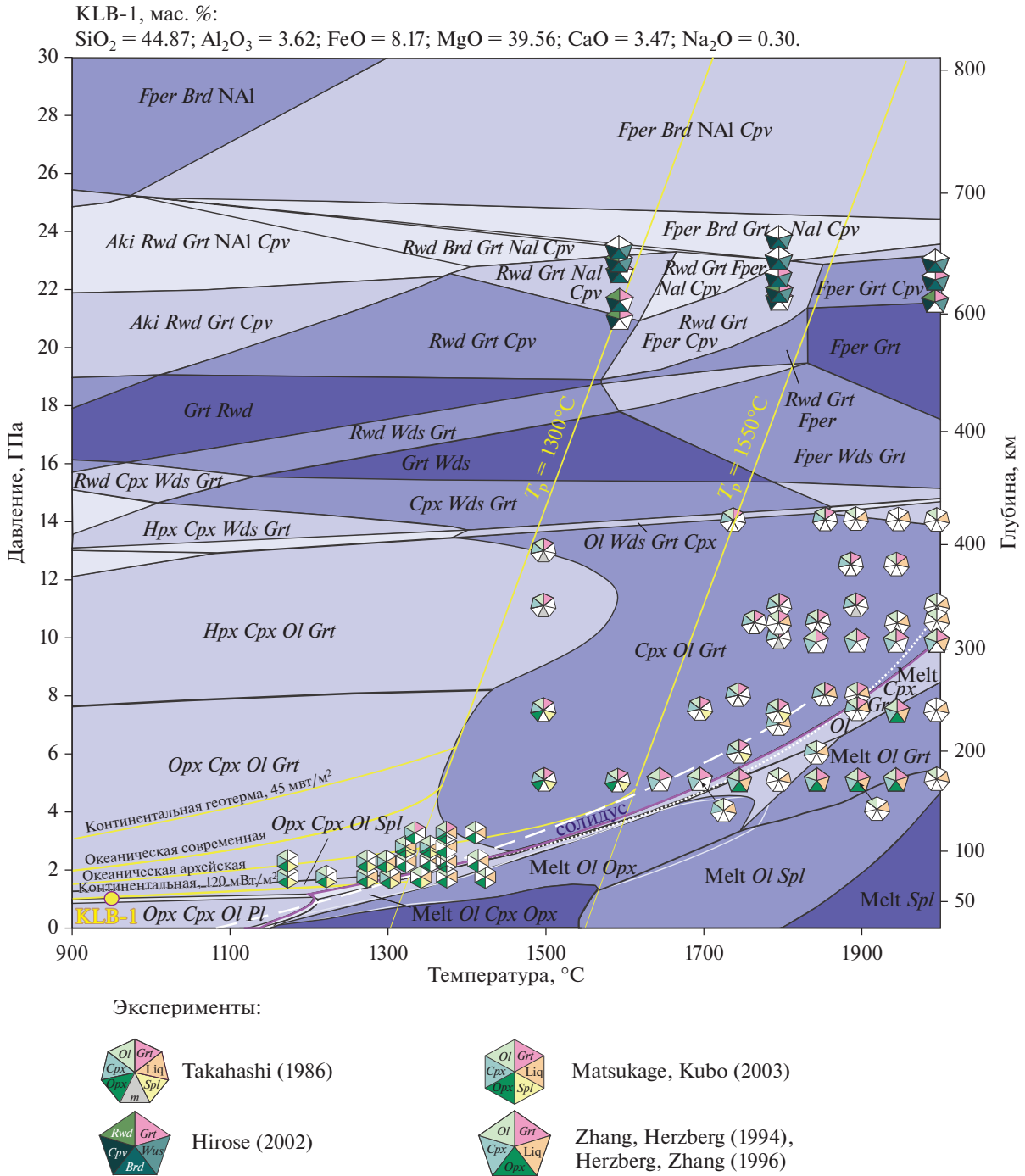


Рис. 1. Фазовая диаграмма в P – T координатах для состава шпинелевого лерцолита KLB-1 в системе NCFMAS, рассчитанная с помощью программного комплекса *Perple_X* (версия 6.9.0, Connolly, 2009), термодинамической базы данных (Holland et al., 2011) и моделей смешения (Jennings, Holland, 2015; Holland et al., 2013). *Aki* – акимотит; *Cpv* – кальциевый перовскит; *NAl* – алюминиевая фаза ($CaMg_2Al_6O_{12} - NaNa_2Al_3Si_3O_{12}$); *Brd* – бриджманит; *Fper* – ферропериклаз. Кондуктивные геотермы континентальной литосферы по (Polack, Chapman, 1977), океанической литосферы по (Turkott, Schubert, 1985). Мантийные адиабаты для потенциальных температур мантии $T_p = 1300^\circ C$ (современная) и $T_p = 1550^\circ C$ (архейская). Соллидус перидотита: сиреневая линия – данные настоящей работы; белая пунктирная линия – данные из (Katz et al., 2003); белая точечная линия – данные из (Zhang, Herzberg, 1994; Takahashi, 1986). Правильные многоугольники – минеральный состав и P – T условия экспериментов (Takahashi, 1986; Zhang, Herzberg, 1994; Herzberg, Zhang, 1996; Hirose, 2002; Matsukage, Kubo, 2003). Эксперименты (Hirose, 2002) имеют неопределенность по давлению $\pm(1.0-1.2)$ ГПа. Результаты экспериментов из (Takahashi, 1986) при давлении <5 ГПа хорошо согласуются с нашими данными, но здесь не приводятся, так как закрывают соответствующие поля фазовой диаграммы.

Таблица 1. Химические составы мантии (мас. %)

| Компоненты | Шпинелевый лерцолит KLB-1 (Takahashi, 1986) | Гранатовый лерцолит PHN-1611 (Nixon, Boyd, 1973) | Пиролит (Ringwood, 1975) | Пиролит (McDonough, Sun, 1995) | Примитивная мантия (BSE) (Hart, Zindler, 1986) | Деплетированная мантия (Salters, Stracke, 2004) |
|--------------------------------|---|--|--------------------------|--------------------------------|--|---|
| SiO ₂ | 44.48 | 44.54 | 45.10 | 45.0 | 49.52 | 44.90 |
| TiO ₂ | 0.16 | 0.25 | 0.20 | 0.201 | 0.159 | 0.19 |
| Al ₂ O ₃ | 3.59 | 2.80 | 4.30 | 4.45 | 3.56 | 4.28 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.31 | 0.29 | 0.40 | 0.384 | 0.412 | — |
| FeO _t | 8.10 | 10.24 | 8.00 | 8.05 | 7.14 | 8.07 |
| NiO | 0.25 | — | 0.20 | 0.25 | 0.244 | — |
| MnO | 0.12 | 0.13 | 0.10 | 0.135 | 0.115 | — |
| MgO | 39.22 | 37.94 | 38.10 | 37.8 | 35.68 | 38.22 |
| CaO | 3.44 | 3.32 | 3.10 | 3.55 | 2.82 | 3.50 |
| Na ₂ O | 0.30 | 0.34 | 0.40 | 0.36 | 0.292 | 0.29 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.14 | 0.03 | 0.029 | 0.028 | 0.00 |
| P ₂ O ₅ | 0.03 | — | 0.02 | 0.021 | 0.018 | — |
| Сумма | 100.02 | 99.99 | 99.95 | 100.23 | 99.988 | 99.45 |

разновидности вместо ортопироксена (*Orpx*) присутствует высокобарный пироксен (*Hpx*) – классический представитель фертильного мантийного перидотита.

Появление парагенезисов с вадслеитом – полиморфом оливина, знаменующим верхнюю границу переходной зоны мантии, маркируется линией с положительным наклоном на *P–T* диаграмме при $T > 1100^\circ\text{C}$, пересекающей современную адиабату на глубине около 410 км (рис. 1). Любопытно, что при более низких температурах и давлениях сначала появляется парагенезис с другим полиморфом оливина – рингвудитом, как правило, являющимся более глубинным, чем вадслеит. Парагенезисы с рингвудитом (без вадслеита) на современной адиабате действительно широко представлены при давлениях низов переходной зоны мантии, от ~19 ГПа до границы переходной и нижней мантии. Эта граничная линия имеет отрицательный наклон на *P–T* диаграмме при 1850°C и 23 ГПа, пересекая современную адиабату на глубине около 660 км, но при более высокой температуре рингвудит исчезает, и наклон линии становится положительным (рис. 1). Линия с положительным наклоном на *P–T* диаграмме разделяет менее и более глубинные парагенезисы *Grt + Fper + Cpv* и *Grt + Brd + Cpv + Fper* соответственно.

Изменения минеральных парагенезисов и модальных соотношений минералов прослеживалось вдоль различных геотерм (рис. 2). Океанические геотермы рассчитывались согласно (Turcotte, Schubert, 2002) для плиты возрастом 60 млн лет для

современной мантии (потенциальная температура, $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $\Delta T = T_p - T_{p, \text{современной}} = 0$) и архейской мантии ($T_p = 1550^\circ\text{C}$, $\Delta T = 250^\circ\text{C}$) соответственно. Для современной мантии рассчитывалась также континентальная геотерма, отвечающая тепловому потоку 45 мВт/м² (Pollack, Chapman, 1977) и мощности термальной литосферы около 200 км. Построение архейской континентальной геотермы не выполнялось из-за больших неопределенностей в мощности, строении, термальном состоянии и прочих характеристиках континентальной коры и ее литосферой мантии (Brown et al., 2020).

Для современных геотерм отметим близкие модальные содержания минералов в континентальной и океанической литосферах (рис. 2а, 2б). Отличия в минеральном и модальном составах становятся значимыми при сравнении современной и архейской океанических геотерм. Прежде всего, следует отметить отсутствие рингвудита в низах архейской переходной зоны мантии, вследствие чего существенно увеличивается содержание граната, появляется ферропериклаз. Кроме того, при давлениях выше ~3 ГПа в архейской мантии нет ортопироксена, т.е. мантия имеет верлитовый минеральный состав.

Изменения давления и температуры вдоль современной континентальной геотермы оказывают существенное влияние не только на модальные содержания моноклинной и орторомбической разновидностей пироксенов, определяющих названия перидотитов и пироксенитов, но и на составы минералов (рис. 3). В частности, при повышении тем-

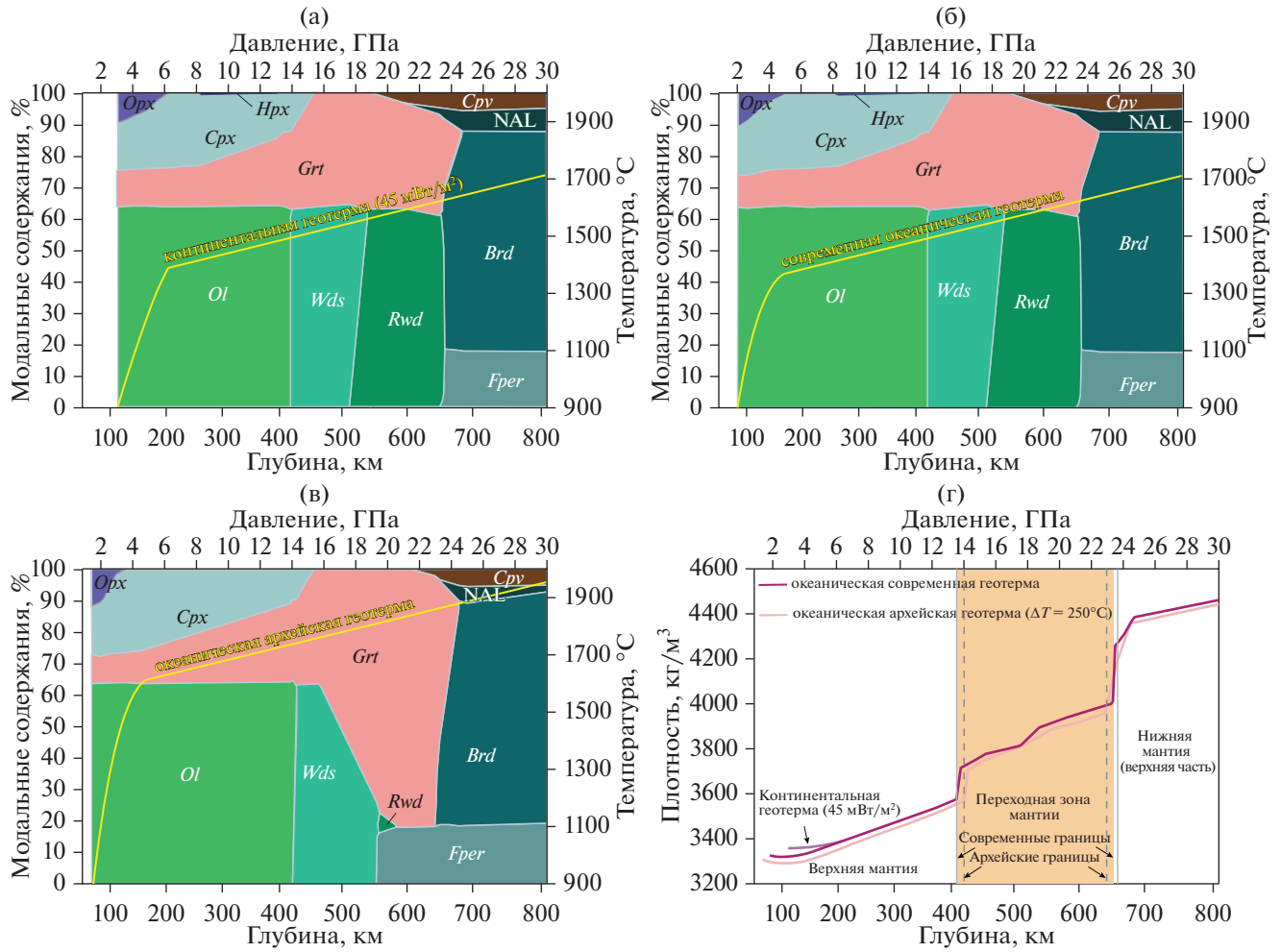


Рис. 2. Модальные содержания минералов и плотность, рассчитанные для валового состава шпинелевого лерцолита KLB-1 при меняющемся давлении вдоль различных геотерм (рис. 1). (а) – модальные содержания минералов вдоль современной континентальной геотермы при тепловом потоке 45 мВт/м², (б) – модальные содержания минералов вдоль современной океанической геотермы, (в) – модальные содержания минералов вдоль архейской океанической геотермы при $T_p = 1550^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 250^\circ\text{C}$), (г) – плотность минеральных парагенезисов вдоль континентальной и океанических геотерм.

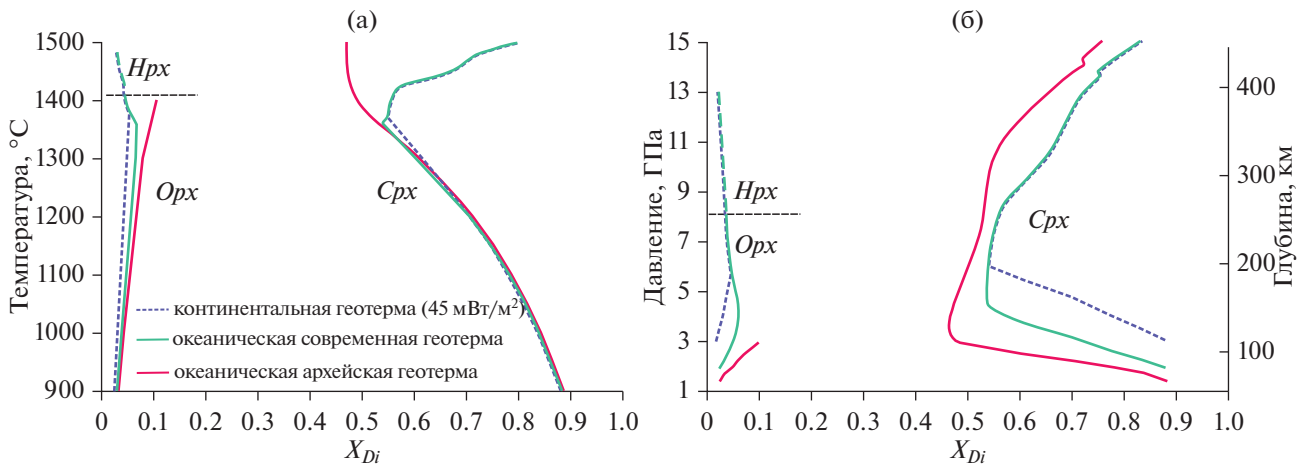


Рис. 3. Изменения составов пироксенов в твердом растворе энстатит–диопсид для состава шпинелевого лерцолита KLB-1 в верхней мантии, рассчитанные вдоль геотерм, представленных на рис. 1, в зависимости от температуры (а) и глубины (б).

пературы вдоль геотермы до 1350°C (преимущественно условия литосферной мантии) линии, соответствующие содержанию кальция в пироксенах, сближаются ($X_{Ca} = Ca/(Ca + Mg)$). Происходит это в основном за счет изменения состава клинопироксена, растворяющего энстатитовый минал (рис. 3). Аналогичный эффект хорошо известен по кривым распада твердого раствора *En-Di* в малоуглубинных изобарических условиях (Lindsley, 1983). При более высоких температурах и давлениях выше 3–6 ГПа линии составов пироксенов вновь расходятся (рис. 3а, 3б). Содержание жадеитового минала в клинопироксене варьирует в диапазоне 8–14 мол. %, слабо завися от *P–T* условий. Лишь для архейской геотермы отмечается резкое увеличение содержания жадеита (до 19 мол. %) в верхней части переходной зоны мантии.

Для современной и архейской геотерм прослеживается изменение плотности (рис. 2г). Наиболее резкие скачки плотности наблюдаются на верхней и нижней границах переходной зоны мантии, где появляется вадслеит и бриджманит соответственно. При этом скачок на нижней границе современной мантии в 2 раза больше, чем на верхней, происходит резче и с изломом кривой в точке исчезновения рингвудита. В архейской мантии изменение плотности на нижней границе происходит более плавно. По плотностным профилям хорошо видно, что переходная зона в архее была несколько тоньше, чем современная (рис. 2г).

На фазовую диаграмму (рис. 1) вынесены экспериментальные данные для состава шпинелевого лерцолита KLB-1 (Takahashi, 1986; Zhang, Herzberg, 1994; Herzberg, Zhang, 1996; Hirose, 2002; Matsukage, Kubo, 2003), а также широко используемые линии сухого солидуса (Zhang, Herzberg, 1994; Takahashi et al., 1993; Katz et al., 2003). *P–T* параметры большинства экспериментов находятся в высокотемпературной ($T \geq 1500^\circ\text{C}$) области верхней мантии и в переходной зоне, ближе к ее границе с нижней мантией. Диаграмма демонстрирует хорошее согласование экспериментальных данных для состава KLB-1. Это касается, например, положения линии сухого солидуса и условий стабильности парагенезиса гранатового верлита в субсолидусных экспериментах при давлениях верхней мантии более 4 ГПа. Отметим, что расчетный сухой солидус для обобщенного перидотита (Katz et al., 2003) является более низкотемпературным, чем линия солидуса по нашим данным, отличаясь на 20 и до 80°C по мере увеличения давления (рис. 1).

Экспериментальные данные (Zhang, Herzberg, 1994) хорошо согласуются с нашими по стабильности гранатового верлита в субсолидусной области и по положению линии солидуса (рис. 1). Однако в опытах при 5 ГПа между солидусом и ликвидусом отмечается парагенезис гранатового лерцолита

(Zhang, Herzberg, 1994, Table 2), отсутствующий на нашей диаграмме (рис. 1). Примечательно, что фазовые диаграммы, представленные в работах (Zhang, Herzberg, 1994; Herzberg, Zhang, 1996), значительно лучше согласуются с нашими данными, чем минеральные ассоциации, представленные в Table 2 по результатам экспериментов (Zhang, Herzberg, 1994). Отметим небольшие отличия, касающиеся других экспериментальных данных (Takahashi, 1986). Так, в парагенезисах лерцолита и верлита найдены реликты шпинели и металл, а область парагенезиса гранатового лерцолита, протягиваясь до 1600°C при 5 ГПа и 1500°C при 7.5 ГПа, является более широкой, чем по нашим данным, см. рис. 1. Заметим, что модальное содержание ортопироксена в продуктах опытов не указывается, что не исключает наличие верлитового парагенезиса при акцессорных количествах ортопироксена.

Экспериментальные данные (Hirose, 2002), полученные при *P–T* условиях около нижней границы переходной зоны с большой (до 1.2 ГПа) неопределенностью по давлению, в целом неплохо воспроизводят наши модельные парагенезисы. При этом границы между полями не всегда строго согласуются. Отметим, что в продуктах опытов не обнаружена новая алюмо-силикатная фаза NAl (Mookerjee et al., 2012), присутствие которой предсказывает наша фазовая диаграмма (рис. 1), а появление бриджманита фиксируется в опытах при давлениях от ~22 ГПа, отвечающих переходной зоне мантии (рис. 1).

Обратим внимание, что экспериментальные данные для состава KLB-1, выполненные при *P–T* условиях области без рингвудита, обнаружить не удалось, т.е. ее существование требует экспериментального подтверждения или опровержения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовые диаграммы для шпинелевого лерцолита состава KLB-1

Термодинамика минералов в глубинной мантии для системы NCFMAS была предложена двумя группами исследователей (Holland et al., 2013; Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011, 2012). С их работами мы и сравниваем наши результаты, которые, как было показано выше, в значительной степени подтверждаются опубликованными экспериментальными данными (см. рис. 1).

Рассчитанная нами фазовая диаграмма на рис. 1 имеет много общего с диаграммой, представленной в (Holland et al., 2013, Fig. 1). Такой результат вполне ожидаем, так как получен на основе той же базы термодинамических данных и моделей смешения для глубинных минералов. Вместе с тем имеется ряд отличий, обусловленных использованием в работе (Holland et al., 2013, Fig. 1) про-

граммного комплекса THERMOCALC с меньшим, чем в нашей работе диапазоном P – T условий ($T = 1200$ – 2000°C и $P = 4$ – 30 ГПа), и нескольких моделей твердых растворов пироксенов и граната в верхней мантии. Отличия касаются, прежде всего, соотношения полей гранатового лерцолита (Hpx , замещающий Opx при высоких давлениях, моноклинный, но по составу он отвечает ортопироксену, поэтому парагенезис с ним рассматривается нами как лерцолитовый). Граница между полями $Opx + Cpx + Ol + Grt$ и $Hpx + Cpx + Ol + Grt$ в работе (Holland et al., 2013) располагается в более высокотемпературной области, чем на рис. 1. Ортопироксен присутствует в парагенезисах на адиабате (астеносферная мантия) в аксессуарных количествах (до 3 об. %), а замещающий его при давлении ~ 8 ГПа высокобарный пироксен (Hpx) изменяется в пределах 4–8 об. %, исчезая из переходной зоны мантии при ~ 14 ГПа (Holland et al., 2013). По наши данным (рис. 2), высокобарный пироксен появляется в крайне малых количествах (1 и менее об. %) в диапазоне давлений ~ 8 – 13 ГПа. Ортопироксена в астеносфере практически нет (если не считать ничтожно малые количества в интервале 7–8 ГПа), но его содержание резко возрастает при снижении температуры в литосфере, начиная с 5 ГПа в океанической и с 6 ГПа в континентальной, доходя в обоих случаях до 10 об. % при 2 ГПа (рис. 2). Рост ортопироксена происходит преимущественно за счет граната и клинопироксена в океанической литосфере (рис. 2а), а в континентальной – преимущественно за счет клинопироксена (рис. 2б).

Расчеты в (Holland et al., 2013) также предсказывают исчезновение рингвудита из переходной зоны мантии и связанное с этим изменение наклона границы переходной зоны с нижней мантией. Однако эта особенность минерального состава мантии и связанные с этим эффекты в цитируемой работе не обсуждались.

В работах (Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011, 2012) демонстрируется, что поле гранатового верлита находится при $T > 2000^\circ\text{C}$, превышая наши оценки на $\sim 700^\circ\text{C}$. Вследствие этого содержание ортопироксена на современной адиабате (в астеносфере), согласно данным этих авторов, может достигать 10 об. %. Однако эти расчеты выполнялись не для состава шпинелевого лерцолита KLB-1, а для пиролитовой мантии по модели (Workman, Hart, 2005) в системе NCFMAS (мас. %: $\text{SiO}_2 = 44.93$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.37$, $\text{FeO}_t = 8.56$, $\text{MgO} = 38.81$, $\text{CaO} = 3.19$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.13$). Чтобы устранить эффект, связанный с химическим составом системы, мы сначала в точности воспроизвели фазовую диаграмму (Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011, Fig. 16), подставляя состав системы из цитируемой работы в программный комплекс *Perple_X* (версии 6.9.0 и с термодинамической базой данных *stx11ver.dat* и мо-

делями твердых растворов из *stx11_solution_model.dat*: Cpx , Gt , Pv , O , Opx , $Ring$, Wad , Wus , $C2/c$, Aki (Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011), где O – оливин, Pv – перовскит, $C2/c$ – клинопироксен (HughJones et al., 1996), а потом построили фазовую диаграмму для состава KLB-1 (табл. 1, рис. 4). На этой диаграмме конфигурация полей с парагенезисом $Grt + Opx + Cpx + Ol$ (в общем случае гранатового лерцолита) и $Grt + Cpx + Ol$ (верлита) изменилась и стала близка к представленным на рис. 1 со смещением границы на $\sim 100^\circ\text{C}$ в высокотемпературную область. Вследствие этого современная геотерма почти полностью находится в поле четырехфазного парагенезиса ($Grt + Opx + Cpx + Ol$, рис. 4). Однако при P – T условиях адиабаты ортопироксен находится в аксессуарных количествах (не более 3 об. %), замещаясь высокобарным пироксеном при давлении выше 10 ГПа. При таком модальном составе парагенезис отвечает гранатовому верлиту.

Важно отметить, что этот массив термодинамических данных также предсказывает исчезновение рингвудита и описанное выше изменение наклона границы между переходной зоной и нижней мантией (рис. 4). Однако излом на границе в данном случае происходит при $T \sim 1980^\circ\text{C}$, т.е. является более высокотемпературным, чем представленный на рис. 1.

Заметим, что термодинамическая база (Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011) не включает процессы плавления, т.е. не позволяет сравнивать результаты с большим массивом экспериментальных данных. По этой причине она не рассматривалась в качестве приоритетной.

Таким образом, имеющиеся термодинамические данные предсказывают основные эффекты для состава шпинелевого лерцолита KLB-1, связанные с широким развитием гранатового верлита в верхней мантии и безрингвудитовой переходной зоны мантии, возникающей при тех или иных температурах.

Верлитовая верхняя мантия?

Верлиты, включая их гранатовую разновидность, являются малораспространенными породами перидотитов из орогенов, абиссальных областей и офиолитов (рис. 5). Дефицит верлитов отмечается и среди мантийных ксенолитов из островодужных вулканитов (Arai, Ishimaru, 2008, Fig. 3). Ксенолиты мантийных перидотитов из кимберлитов (как свежие, так и метасоматизированные разновидности) также представлены в основном лерцолитами и гарцбургитами, реже дунитами (Griffin, O'Reilly, 2009). На этом фоне масштабное развитие гранатовых верлитов в астеносферной мантии, предсказываемое термодинамическими и экспериментальными данными для

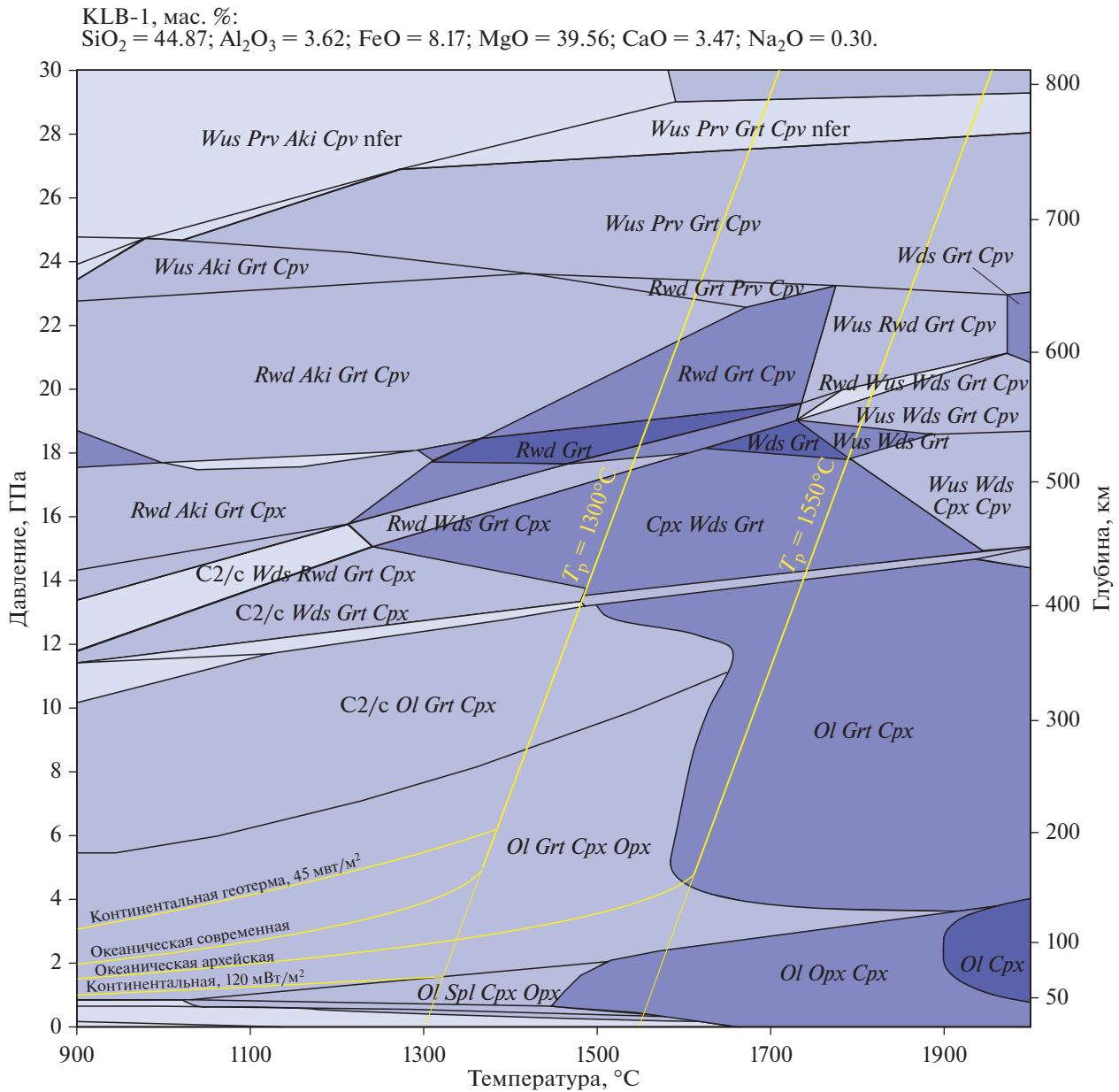


Рис. 4. Фазовая диаграмма в P – T координатах для состава шпинелевого лерцолита KLB-1 в системе NCFMAS, рассчитанная с помощью программного комплекса *Perple_X* (версия 6.9.0, Connolly, 2009), термодинамической базы данных и моделей смешения (Stixrude, Lithgow-Bertelloni, 2011). Следует обратить внимание на широкое поле парагенезиса $Grt + Cpx + Opx$ (гранатовый верлит) в верхней мантии, а также на отсутствие рингвудита в переходной зоне мантии при $T \sim 1980^\circ\text{C}$.

состава шпинелевого лерцолита KLB-1 (рис. 1, 4), выглядит довольно парадоксально и заслуживает обсуждения. Положение геотерм при $T_p = 1550^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 250^\circ\text{C}$) на P – T диаграмме (рис. 1) показывает, что в архейской мантии распространение верлитов могло быть еще более масштабным, чем на современной поверхности Земли.

Если состав KLB-1 действительно является представительным для верхней мантии, то ограниченное количество верлитов среди мантийных

пород, выводимых на поверхность Земли, может быть связано с резким изменением температуры на геотермах литосферной мантии, контрастирующим с небольшим изменением температуры ($0.5^\circ\text{C}/\text{км}$) вдоль адиабаты в астеносферной мантии (рис. 1). Например, если на P – T диаграмме двигаться вдоль континентальной геотермы с тепловым потоком $45 \text{ мВт}/\text{м}^2$ к поверхности, удаляясь от поля с парагенезисом гранатового верлита (рис. 1), то в парагенезисе гранатового лерцо-

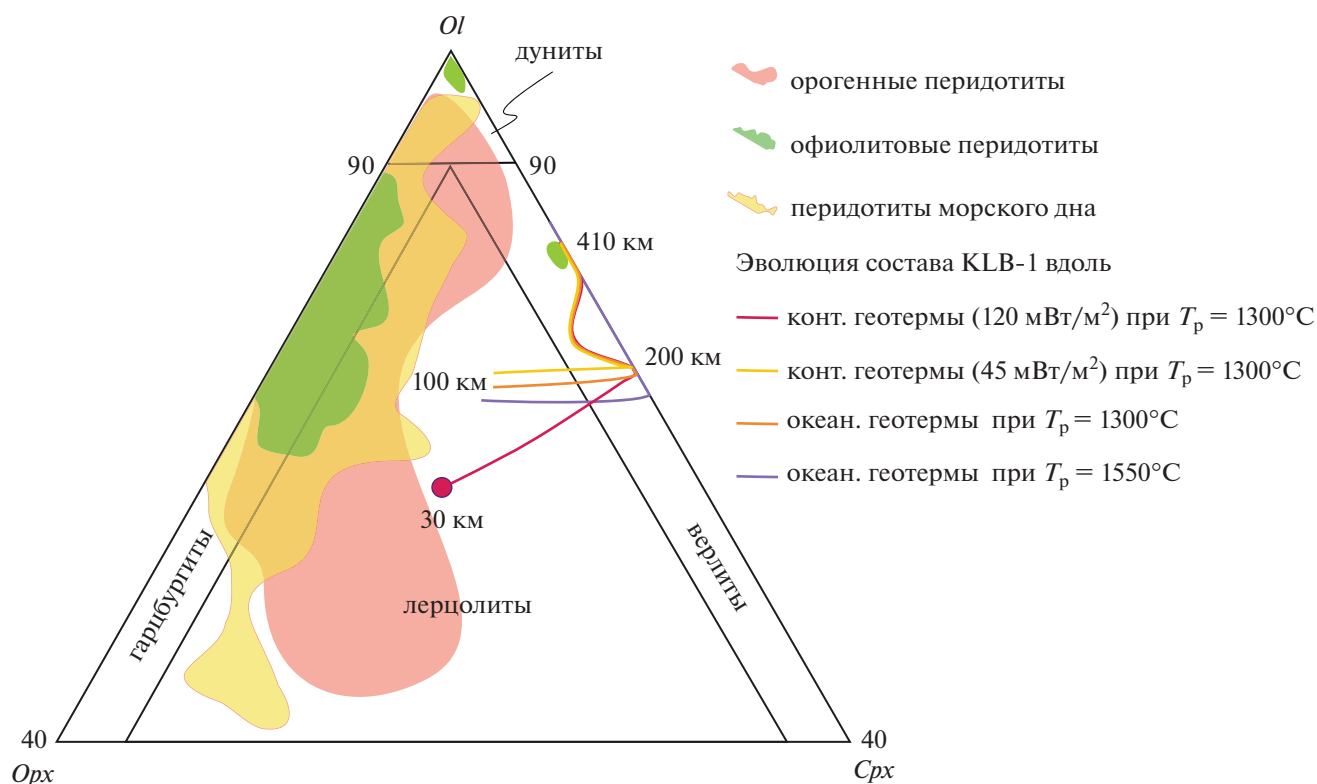


Рис. 5. Треугольная диаграмма в координатах Ol – Opx – Cpx , показывающая изменение расчетных модальных содержаний этих минералов вдоль геотерм, представленных на рис. 1. Акцессорные количества Opx на глубинах более 200 км связаны с появлением фазы Hpx . Поля составов природных перидотитов согласно (Bodini \acute{e} r, Godard, 2003). Красной точкой показан модальный состав, отвечающий химическому составу шпинелевого лерцолита KLB-1 (табл. 1) при 1 ГПа (~30 км) и 950°C (Perkins, Anthony, 2011). Детали см. в тексте.

лита будет возрастать количество ортопироксена (рис. 5). При подъеме вдоль геотермы 120 мВт/м^2 модальное содержание ортопироксена будет увеличиваться еще существеннее (рис. 5), так как минеральная реакция $Ol + Grt \rightarrow Opx + Spl$ ведет к расходованию оливина и граната при переходе из фации глубинности гранатовых лерцолитов в фацию шпинелевых лерцолитов.

На основе представленной фазовой диаграммы и соответствующих континентальных геотерм легко понять, что мантийные ксенолиты перидотитового парагенезиса из ксенолитов кимберлитовых трубок не могут характеризовать парагенезисы раннедокембрийской мантии на стадии формирования протокилей (например, Perchuk et al., 2020), поскольку выносятся на поверхность относительно молодыми (фанерозойскими) магмами из областей аномально холодной мантии, испытававшей кондуктивное охлаждение в течение 2.5 и более млрд лет (Eaton, Perry, 2013). Медленное охлаждение этих пород приводило к смене объемных соотношений между клинопироксеном и ортопироксеном, формируя в мантии лерцолитовый парагенезис вместо верлитового.

Другим источником информации о составе мантии являются глубинные неостроводужные магмы, находящиеся, прежде всего, в горячих точках океанов (Sobolev et al., 2005; Herzberg et al., 2010). Состав таких вулканитов определяется валовым химическим составом источника. Вместе с тем нельзя исключать, что подобно тому, как по содержанию никеля в расплаве удается диагностировать повышенные содержания пироксени-тов в мантийном источнике (Sobolev et al., 2005), появится возможность восстановления верлитового источника по содержаниям других рассеянных элементов.

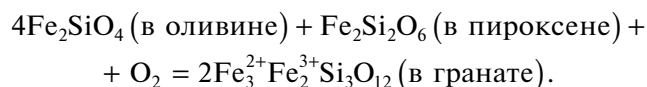
Компонентный состав модельной системы

Результаты термодинамического моделирования, представленные в этой работе для состава шпинелевого лерцолита в шестикомпонентной системе (NCFMAS), могут уточняться при добавлении малых компонентов (табл. 1). В настоящее время благодаря появлению соответствующих термодинамических данных имеется возможность оценить эффекты вхождения хрома ($\text{KLB-1: Cr}_2\text{O}_3 = 0.31 \text{ мас. \%}$) и трехвалентного железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 =$

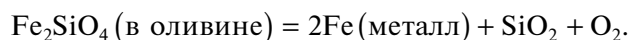
= 0.3 мас. %) в минеральные парагенезисы этого лерцолита при давлениях до 6 ГПа (Jennings, Holland, 2015). В частности, добавление в систему Cr_2O_3 до 0.31 мас. % (хром входит преимущественно в шпинель, гранат и клинопироксен) почти не отражается на P – T условиях перехода шпинелевый–гранатовый лерцолит, но приводит к сокращению поля стабильности плагиоклазового лерцолита. Например, при 1000°C это происходит отчасти за счет расширения на ~1 кбар поля стабильности шпинелевого лерцолита, прежде всего за счет образования широкого поля, в котором в лерцолите стабильны и шпинель, и плагиоклаз (Jennings, Holland, 2015, Fig. 3). Отметим, что содержание хрома в большинстве орогенных, офиолитовых и абиссальных перидотитов ниже, чем в составе шпинелевого лерцолита KLB-1 (Bodinier, Godard, 2003), а для некоторых модельных составов мантии немного выше (табл. 1).

В мировой литературе большое внимание уделяется фугитивности кислорода в мантии как важного термодинамического параметра, оказывающего существенное влияние на состав минералов, минеральные реакции и плавление пород (Woodland et al., 2006; Rohrbach et al., 2007; Foley, 2011; Frost, McCammon, 2011). Одним из важнейших индикаторов фугитивности кислорода является содержание в минералах (породах) Fe_2O_3 . Содержание Fe_2O_3 в шпинелевых перидотитах, определяемое шпинелью и пироксенами, колеблется в диапазоне 0.1–0.3 мас. % (Woodland et al., 2006; Frost, McCammon, 2011), в шпинелевом лерцолите состава KLB-1 оно равно 0.3 мас. % (Jennings, Holland, 2011). Термодинамические расчеты для химического состава KLB-1 в диапазоне 0.001–6 ГПа при температуре от 800°C до солидуса показали, что увеличение содержания трехвалентного железа приводит к расширению поля стабильности шпинелевого перидотита (Jennings, Holland, 2015). Например, граница шпинелевый–гранатовый лерцолит при 1100°C поднимается на уровень ~0.1 ГПа, а переходная зона между шпинелевым и плагиоклазовым лерцолитом опускается на ~0.05 ГПа. Подобные изменения будут мало заметны на фазовой диаграмме, где диапазон давления составляет 0–30 ГПа (рис. 1). Тем не менее эти поправки следует учитывать при рассмотрении процессов в мало-глубинной верхней мантии.

Под данным С. Фоли (Foley, 2011), фугитивность кислорода в верхней мантии снижается с глубиной от FMQ-1 (–1 логарифмическая единица относительно буфера FMQ (фаялит-магнетит-кварц)) в литосферной мантии до FMQ-4 ближе к границе с переходной зоной мантии. В гранате, несмотря на пониженную фугитивность кислорода, может присутствовать высокобарный скиагитовый минал ($\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$), образование которого контролируется редокс-реакцией:



В экспериментах с модельным составом мантии и аномально высоким содержанием FeO доля скиагитового минала в гранате, равновесного с металлическим железом, увеличивается с давлением, начиная с 7 ГПа (Rohrbach et al., 2007, 2011). Авторы интерпретируют этот результат как свидетельство присутствия в верхней мантии металлического железа. Редокс-реакция, ответственная за образование металлического железа в глубинной части верхней мантии, связана с разложением оливина и имеет вид:



Таким образом предполагается, что некоторое количество Fe^{2+} диспропорционирует с образованием металлического железа и Fe^{3+} , заключенного в скиагитовом компоненте твердого раствора граната. Наличие Fe^{3+} в исходном составе будет ограничивать появление металлической фазы при высоких давлениях. Для количественной оценки P – T – $f\text{O}_2$ условий образования металлического железа и скиагитового минала с помощью метода моделирования фазовых равновесий для состава KLB-1, приближенного к примитивной мантии (табл. 1), требуется специальное исследование.

Геодинамические эффекты, связанные с рингвудитом и его отсутствием

Из экспериментов, выполненных в простых химических системах, хорошо известно, что линия, отвечающая фазовому переходу оливин–вадслеит (верхняя граница переходной зоны мантии) имеет положительный наклон на P – T диаграмме (Katsura et al., 2004; Akaogi, 2007), а рингвудит–бриджманит (нижняя граница) – отрицательный (Akaogi, 2007; Bina, 1994; Hirose, 2002). Результаты термодинамического моделирования в химически более сложной системе (KLB-1, рис. 1), чем FMS, использованной для изучения этого фазового перехода, хорошо согласуются с данными о наклоне верхней границы и лишь отчасти с данными нижней границы. Выше подчеркивалось, что исчезновение рингвудита в низах переходной зоны мантии при 1820°C (рис. 1) или при ~1980°C (рис. 4) вызывает изменение угла наклона этой границы с отрицательного на положительный.

Фазовые превращения в мантии, связанные с превращениями оливин ↔ вадслеит, рингвудит ↔ бриджманит широко используются при моделировании геодинамических процессов, так как наклон соответствующих линий (Clapeyron slope) на P – T диаграммах оказывает существенное влияние на движение субдуцирующих плит (Davies,

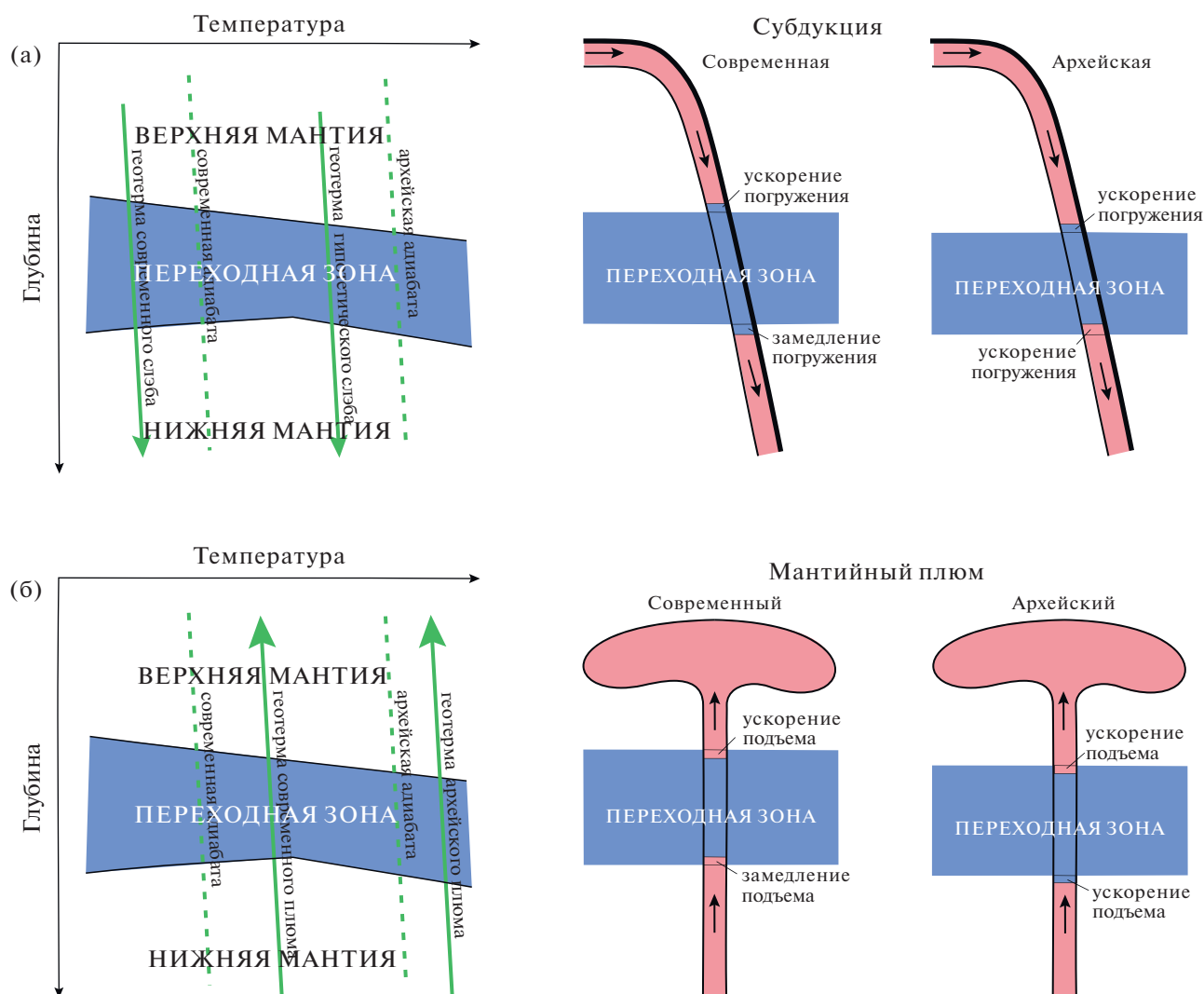


Рис. 6. Эффекты фазовых превращений на границах переходной зоны мантии на субдуцирующую плиту (а) и на поднимающийся мантийный плюм (б).

Слева в каждом ряду приводится схематическая диаграмма температура–глубина с границами переходной зоны мантии, адиабатами (зеленые пунктирные линии), геотермами слэбов или плюмов (зеленые стрелки) для современных и архейских условий. Рядом приводятся схемы погружающихся плит или поднимающихся из нижней мантии плюмов с отклонениями границ переходной зоны мантии для современных (левая схема) и архейских (справа) условий. Архейская геотерма слэба является гипотетической. Голубым цветом выделены области переходной зоны мантии. Детали см. в тексте.

1995) и подъем плюмов (Davies, 1995; Schubert, Tackley, 1995; Brunet, Yuen, 2000). В частности, геотермы погружающихся плит всегда холоднее соответствующей мантийной адиабаты, вследствие чего при положительном наклоне линии фазового перехода оливин → вадслеит (температура увеличивается с ростом давления) более плотный (тяжелый) вадслеит появится в перидотитовой части слэба раньше, чем в окружающей мантии, что сделает слэб тяжелее, способствуя его погружению (рис. 6а). Если же наклон нижней границы переходной зоны на P – T диаграмме отрицательный (температура снижается с повышением давления), то превращение рингвудит →

→ бриджманит + Fe-периклаз в слэбе произойдет за пределами переходной зоны мантии. В этом случае легкая перидотитовая часть слэба будет окружена плотными породами нижней мантии (рис. 6б), т.е. фазовое превращение будет препятствовать проникновению слэба в ее низы.

Архейская адиабата, в отличие от современной, находится в области с положительным наклоном нижней границы переходной зоны мантии на P – T диаграмме (рис. 1). Поскольку геотермы слэбов часто холоднее температуры адиабаты (на 300°C и более), их прохождение через линию фазового перехода с положительным наклоном

можно рассматривать лишь гипотетически. В этом случае слэбы на нижней границе переходной зоны будут дополнительно ускоряться (рис. 6а).

Температура поднимающихся мантийных плюмов может превышать температуру окружающей мантии на 100–400°C (например, Thompson, Gibson, 2000; Herzberg, Gazel, 2009). Соответственно, геотермы плюмов будут находится по другую сторону от мантийной адиабаты, по сравнению с геотермами слэбов. При отрицательном наклоне нижней границы переходной зоны образование рингвудита в плюме будет происходить позднее, чем в окружающей мантии, что будет препятствовать всплыванию плюма (рис. 6б). А вот вадслеит в плюме превратится в оливин, не достигнув верхней границы переходной зоны мантии, что будет способствовать подъему плюма. Этот же эффект сохранится в архее для верхней границы переходной мантии. Для нижней границы переходной зоны, имеющей положительный наклон на $P-T$ диаграмме (рис. 1), замещение бриджманита мэйджоритовым гранатом в плюме начнется до переходной зоны мантии, создавая дополнительную положительную плавучесть в поднимающемся диапире (рис. 6б).

Таким образом, исчезновение рингвудита, приводящее к изменению угла наклона границы переходной зоны мантии на $P-T$ диаграмме, может стимулировать развитие мантийного диапиризма на ранней поверхности Земли. В современных условиях этот эффект может реализовываться лишь в плюмах, где достигаются температуры, близкие к архейской мантии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование позволяет с высокой долей точности воспроизводить существующие экспериментальные данные по минеральным парагенезисам в широком диапазоне температур и давлений, а также экспериментальные данные по условиям плавления состава шпинелевого лерцолита состава KLB-1. В будущем возможны дополнительные корректировки термодинамических данных, связанные с вхождением хрома и трехвалентного железа в структуры минералов.

Термодинамические данные показывают, что в современной верхней мантии, если она имеет средний состав типа KLB-1, доминирующим является парагенезис гранатового верлита, практически отсутствующий в образцах, доставляемых на поверхность глубинными магмами или тектоническими процессами. Это обстоятельство обусловлено тем, что фазовый переход лерцолит–верлит происходит только при давлении >5 ГПа (рис. 1, 2а), а большинство рассматриваемых ксенолитов образовались при меньших давлениях.

Предсказываемый разными базами термодинамических данных излом нижней границы переходной зоны на $P-T$ диаграмме, связанный с замещением рингвудита мэйджоритовым гранатом и ферропериклазом, заслуживает дальнейшего изучения и проверки. В случае экспериментального подтверждения рассматриваемых термодинамических данных в будущем станет актуальной тема “архейского окна” для проникновения нижнемантийных плюмов, а гипотеза общемантийной конвекции в архее получит дополнительную поддержку.

Представленные в статье данные могут быть использованы для последующего изучения мантийных процессов, в том числе с численными методами петролого-термомеханического моделирования субдукции и коллизии. Однако представленные результаты касаются широко применяемого исследователями состава шпинелевого лерцолита KLB-1, и могут не выполняться для других составов мантии.

Благодарности. Авторы благодарны Т.В. Гере и В.С. Захарову за обсуждение геодинамического применения полученных результатов, А.В. Гирнису – за рецензирование статьи и ценные замечания.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00329.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Силантьев С.А., Бортников Н.С., Шатагин К.Н. и др.* Перидотит-базальтовая ассоциация САХ на 19°42'–19°59' с.ш.: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры // *Петрология*. 2015. Т. 23. № 1. С. 3–25.
- Шмелев В.Р.* Мантийные ультрабазиты офиолитовых комплексов Полярного Урала: петрогенезис и обстановка формирования // *Петрология*. 2011. Т. 19. № 6. С. 649–672.
- Agee C.B., Walker D.* Olivine flotation in mantle melt // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 114. P. 315–324.
- Akaogi M.* Phase transformations of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Ed. E. Ohtani. *Advances in High-Pressure Mineralogy*. GSA Special Paper. 2007. V. 421. P. 1–13.
- Arai S., Ishimaru S.* Insights into petrological characteristics of the lithosphere of mantle wedge beneath arcs through peridotite xenoliths // *J. Petrol.* 2008. V. 49. № 4. P. 665–695.
- Bina C.R., Helffrich G.* Phase transition Clapeyron slopes and transition zone seismic discontinuity topography // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 15853–15860.
- Bodinier J. L., Godard M.* Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites // Ed. R.W. Carlson. *Treatise on Geochemistry*. 2. *Geochemistry of the Mantle and Core*. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 103–170.
- Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G. et al.* Composition of the Siberian cratonic mantle: Evidence from Udachnaya

- peridotite xenoliths // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 128. P. 228–246.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V.* Geobarometry for peridotites: Experiments in simple and natural systems from 6 to 10 GPa // *J. Petrol.* 2008. V. 49. № 1. P. 3–24.
- Brown M., Johnson T., Gardiner N.J.* Plate Tectonics and the Archean Earth // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 2020. V. 48. P. 1–12.
- Brunet D., Yuen D.* Mantle plumes pinched in the transition zone // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 178. № 1–2. P. 13–27.
- Connolly J.A.D.* The geodynamic equation of state: What and how // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2009. V. 10. № 10. <https://doi.org/10.1029/2009gc002540>
- Davies G.F.* Penetration of plates and plumes through the lower mantle transition zone // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1995. V. 133. P. 507–516.
- Dobrzynetskiy L., Green H.W., Wang S.* Alpe arami: A peridotite massif from depths of more than 300 kilometers // *Science.* 1996. V. 271. № 5257. P. 1841–1845.
- Eaton D.W., Perry H.K.C.* Ephemeral isopycnicity of cratonic mantle keels // *Nat. Geosci.* 2013. № 6. P. 967–970.
- Foley S.F.* A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // *J. Petrol.* 2011. V. 52. P. 1363–1391.
- Frost D.J., McCammon C.A.* The redox state of Earth's mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 2011. V. 36. P. 389–420.
- Frost D.A., Garnero E.J., Rost S.* Dynamical links between small- and large-scale mantle heterogeneity: Seismological evidence // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 482. P. 135–146
- Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Afonso J.C., Begg G.C.* The composition and evolution of lithospheric mantle: A re-evaluation and its tectonic implications // *J. Petrol.* 2009. V. 50. P. 1185–1204.
- Hart S.R., Zindler A.* In search of a bulk-Earth composition // *Chem. Geol.* 1986. V. 57. № 3–4. P. 247–267.
- Herzberg C., Gazel E.* Petrological evidence for secular cooling in mantle plumes // *Nature.* 2009. V. 458. P. 619–622.
- Herzberg C., Zhang J.* Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: Compositions of magmas in the upper mantle and transition zone // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. № B4. P. 8271–8295.
- Herzberg C., Gasparik T., Sawamoto H.* Origin of mantle peridotite: Constraints from melting experiments to 16.5 GPa // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. P. 15779–15803.
- Herzberg C., Condie K., Korenaga J.* Thermal history of the Earth and its petrological expression // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 292. P. 79–88.
- Hirose K.* Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts // *Geology.* 1997a. V. 25. P. 42–44.
- Hirose K.* Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of CO₂ in alkali-basalt magma generation // *Geophys. Res. Lett.* 1997b. V. 24. № 22. P. 2837–2840.
- Hirose K.* Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: Implications for upwelling of plumes from the lower mantle // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. № B4. P. ECV 3-1–ECV 3-13. <https://doi.org/10.1029/2001JB000597>
- Hirose K., Kawamoto T.* Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1995. V. 133. P. 463–473.
- Hirose K., Kushiro I.* Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 114. P. 477–489
- Hirose K., Fei Y.* Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 12. P. 2099–2108.
- Hofmann A.W.* Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements // Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. *Treatise on Geochemistry.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2003. V. 2. P. 61–101.
- Holland T.J.B., Powell R.* An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metamorph. Geol.* 2011. V. 29. № 3. P. 333–383.
- Holland T.J.B., Hudson N.F.C., Powell R., Harte B.* New thermodynamic models and calculated phase equilibria in NCFMAS for basic and ultrabasic compositions through the transition zone into the uppermost lower mantle // *J. Petrol.* 2013. V. 54. № 9. P. 1901–1920.
- Holland T.J.B., Green E.C.R., Powell R.* Melting of peridotites through to granites: A simple thermodynamic model in the system KNCFMASHTOCr // *J. Petrol.* 2018. V. 59. № 5. P. 881–900.
- Hugh Jones D., Sharp T., Angel R., Woodland A.* The transition of orthoferrosilite to high-pressure C2/c clinoferrosilite at ambient temperature // *Europ. J. Mineral.* 1996. V. 8. № 6. P. 1337–1345.
- Jennings E., Holland T. A.* Simple thermodynamic model for melting of peridotite in the system NCFMASOCr // *J. Petrol.* 2015. V. 56. № 5. P. 869–892.
- Katsura T., Yamada H., Nishikawa O. et al.* Olivine-wadsleyite transition in the system (Mg,Fe)₂SiO₄ // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. B02209. <https://doi.org/10.1029/2003JB002438>
- Katz R.F., Spiegelman M., Langmuir Ch.H.* A new parameterization of hydrous mantle melting // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2003. V. 4. № 9. <https://doi.org/10.1029/2002GC000433>
- Keshav S., Gudfinnsson G.H.* A reappraisal of peridotite solidus phase equilibria from 6 to 14 GPa in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // *J. Petrol.* 2021. <https://doi.org/10.1093/petrology/egab009>
- Klein B.Z., Jagoutz O., Behn M.D.* Archean crustal compositions promote full mantle convection // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 474. P. 516–526.
- Kopylova M.G., Russell J.K., Cookenboo H.* Petrology of peridotite and pyroxenite xenoliths from the Jericho kimberlite: Implications for the thermal state of the mantle beneath the Slave Craton, Northern Canada // *J. Petrol.* 1999. V. 40. P. 79–104.
- Laporte D., Toplis M.J., Seyler M., Devidal J.L.* A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of partial melting: Application to partial melting of a depleted peridotite // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 463–464.
- Lindsley D.H.* Pyroxene Thermometry // *Amer. Mineral.* 1983. V. 68. P. 477–493.

- Liu J., Pearson D.G., Wang L.H. et al.* Plume-driven recretionization of deep continental lithospheric mantle // *Nature*. 2021. V. 592. P. 732–736.
- Matsukage K.N., Kubo K.* Chromian spinel during melting experiments of dry peridotite (KLB-1) at 1.0–2.5 GPa // *Amer. Mineral*. 2003. V. 88. P. 1271–1278.
- McDonough W.F., Sun S.S.* Composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. V. 120. P. 223–253.
- McFarlane E.A., Drake M.J., Rubie D.C.* Element partitioning between Mg-perovskite, magnesiowustite, and silicate melt at conditions of the Earth's mantle // *Geochem. Cosmochem. Acta*. 1994. V. 58. № 23. P. 5161–5172.
- Medaris L.G. Jr., Brueckner H.K., Cai Y. et al.* Eclogites in peridotite massifs in the Western Gneiss Region, Scandinavian Caledonides: Petrogenesis and comparison with those in the Variscan Moldanubian Zone // *Lithos*. 2018. V. 322. P. 325–346.
- Mookerjee M., Karki B.B., Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C.* Energetics, equation of state, and elasticity of NAL phase: Potential host for alkali and aluminum in the lower mantle // *Geophys. Res. Lett.* 2012. V. 39. L19306.
- Nixon P.H., Boyd F.R.* Petrogenesis of the granular and sheared ultrabasic nodule suites in kimberlite // Ed. P.H. Nixon. *Lesotho Kimberlites*. Lesotho National Development Corp, 1973. P. 48–56.
- O'Neill H.S.C., Palme H.* Composition of the silicate Earth: Implications for accretion and core formation // Ed. I. Jackson. *The Earth's Mantle: Structure, Composition, and Evolution. The Ringwood Volume*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. P. 3–126.
- Palme H., O'Neill H.S.C.* Cosmochemical estimates of mantle composition // Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. *Treatise on Geochemistry*. 2004. V. 2. P. 1–38.
- Perchuk A.L., Gerya T.V., Zakharov V.S., Griffin W.L.* Building cratonic keels in Precambrian plate tectonics // *Nature*. 2020. V. 586. P. 395–401.
- Perkins D., Anthony E.Y.* The evolution of spinel lherzolite xenoliths and the nature of the mantle at Kilbourne Hole, New Mexico // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. V. 162. P. 1139–1157.
- Pollack H.N., Chapman D.S.* On the regional variation of heat flow, geotherms and lithospheric thickness // *Tectonophysics*. 1977. V. 38. № 3–4. P. 279–296.
- Powell R., Holland T., Worley B.* Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC // *J. Metamorph. Geol.* 1998. V. 16. P. 577–588.
- Ringwood A.E.* Composition and Petrology of the Earth's Mantle. N.Y.: McGraw-Hill, 1975. 618 p.
- Robinson J.A.C., Wood B.J., Blundy J.D.* The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 155. P. 97–111.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U. et al.* Metal saturation in the upper mantle // *Nature*. 2007. V. 449. P. 456–458.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Ulmer P. et al.* Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle // *J. Petrol.* 2011. V. 52. P. 717–731.
- Rudnick R.L., Shan Gao, Wenli Ling et al.* Petrology and geochemistry of spinel peridotite xenoliths from. Hannuoba and Qixia, North China craton // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 609–637.
- Salters V.J.M., Stracke A.* Composition of the depleted mantle // *Geochem. Geophys. Geosyst.* V. 5. 2004. <https://doi.org/10.1029/2003GC000597>
- Scambelluri M., van Roermund H.L., Pettke T.* Mantle wedge peridotites: Fossil reservoirs of deep subduction processes inferences from high and ultrahigh pressure rocks from Bardane (Western Norway) and Ulten (Italian Alps) // *Lithos*. 2010. V. 120. P. 186–201.
- Schubert G., Tackley P.J.* Mantle dynamics: The strong control of the spinel-perovskite transition at a depth of 660 km // *J. Geodynam.* 1995. V. 20. P. 417–428.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Sobolev S.V., Nikogosian I.K.* An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts // *Nature*. 2005. V. 434. P. 590–597.
- Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C.* Thermodynamics of mantle minerals – II. Phase equilibria // *Geophys. J. Int.* 2011. V. 184. P. 1180–1213.
- Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C.* Geophysics of chemical heterogeneity in the mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 2012. V. 40. P. 569–595.
- Takahashi E.* Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. № B9. P. 9367–9382.
- Takahashi E., Shimazaki T., Tsuzaki Y., Yoshida H.* Melting study of a peridotite KLB-1 to 6.5 GPa, and the origin of basaltic magmas // *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*. 1993. V. 342. P. 105–120.
- Thompson R., Gibson S.* Transient high temperatures in mantle plume heads inferred from magnesian olivines in Phanerozoic picrites // *Nature*. 2000. V. 407. P. 502–506.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R. et al.* Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite // *Science*. 2014. V. 346. № 6213. P. 1100–1102.
- Turcotte D.L., Schubert G.* Geodynamics. 2nd eds. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 863 p.
- Wang W., Takahashi E.* Subsolidus and melting experiments of K-doped peridotite KLB-1 to 27 GPa: Its geophysical and geochemical implications // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. № B2. P. 2855–2868.
- White W.M.* Geochemistry. Chichester: Wiley-Blackwell, 2013. 668 p.
- Whitney D.L., Evans B.W.* Abbreviations for names of rock-forming minerals // *Amer. Mineral*. 2010. V.95. P. 185–187.
- Woodland A.B., Kornprobst J., Tabit A.* Ferric iron in orogenic lherzolite massifs and controls of oxygen fugacity in the upper mantle // *Lithos*. 2006. V. 89. P. 222–241.
- Workman R.K., Hart S.R.* Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 231. P. 53–72.
- Yoshino T., Walter M.J., Katsura T.* Connectivity of molten Fe alloy in peridotite based on in situ electrical conductivity measurements: Implications for core formation in terrestrial planets // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 222. P. 625–643.
- Zhang J., Herzberg C.* Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 17729–17742.

Phase Relations in Spinel Lherzolite KLB-1 According to the Results of Thermodynamic Modeling up to 30 GPa: Peculiarity of Mineral Assemblages and Geodynamic Effects

A. L. Perchuk^{1, 2} and A. A. Serdyuk²

¹ *Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Department of Petrology and Volcanology, Moscow, Russia*

² *Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow district, Russia*

The composition of the spinel lherzolite xenolith KLB-1 from the Kilbourne Hole volcanic crater, USA, close to the composition of the primitive mantle of the Earth, was used for thermodynamic modeling of phase relations in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system (NCFMAS) using the *Perple_X* software package in the temperature range 900–2000°C and pressures 0.0001–30 GPa. The calculated phase diagram is in a good agreement with the published experimental data for the KLB-1 composition and reveals peculiarity of mantle parageneses for the natural $P-T$ conditions, where experimental data are insufficient or absent. The results showed that the paragenesis of garnet wehrlite (garnet + olivine + clinopyroxene), the least common variety of mantle peridotites on the Earth's surface, predominates in the upper mantle since the Archean. Paragenesis of garnet lherzolite (garnet + olivine + clinopyroxene + orthopyroxene), the most common representative of the undepleted mantle, are formed in the lithospheric mantle due to the reduced temperatures comparing to the convecting mantle. Thermodynamic modeling reveals that there is ringwoodite-free area on the $P-T$ diagram (located at the bottom of the mantle transition zone), which is crosscut by Archean adiabats, as well as by geotherms of Archean and the hottest Phanerozoic plumes. This area causes a change in the slope of the boundary between the lower mantle and the mantle transition zone from negative to positive. A positive slope of the boundary in the Archean should have stimulated the ascend of lower mantle plumes through the transition zone. Conversely, this boundary has a negative slope for most Phanerozoic plumes rising from the lower mantle, and as a result, the plumes either slow down or stop.

Keywords: mantle, lherzolite, wehrlite, ringwoodite, phase diagram, thermodynamic modeling, plume