

УДК 548.736.6

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-5-3-26

## ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Дмитрий Юрьевич Пущаровский<sup>✉</sup>

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; dmitp01@mail.ru<sup>✉</sup>,  
<https://orcid.org/0000-0001-6960-1021>

**Аннотация.** Глубинные оболочки Земли отличаются различным содержанием воды. Основной механизм переноса воды из земной коры и Мирового океана в глубинные оболочки связан с процессами субдукции океанической литосферы. Мантийная переходная зона, благодаря способности накапливать воду номинально безводными минералами (вадслейитом и рингвудитом) представляет собой ее важнейший резервуар, особенно в сравнении с верхней мантией. Верхнемантийные перидотиты в составе погружаемых плит внутри переходной зоны могут сохранять  $H_2O$  на больших глубинах в таких соединениях, как «алфавитные» DHMS фазы. Состав перидотита нижней мантии включает 80 масс. % Mg-перовскита (бриджманита), 15 масс. % ферропериклаза и 5 масс. % Ca-перовскита (дэйвмаоита). Среди этих минералов наибольшее содержание воды допускается в Са-перовските, за которым следуют Mg-перовскит и ферропериклаз. Учитывая огромную массу мантии Земли, даже минимальное количество воды, сосредоточенное в номинально безводных фазах, может в несколько раз превышать количество воды в современной гидросфере, несмотря на дегазацию мантии в результате вулканической деятельности, происходившей особенно интенсивно в первые 500 млн лет формирования планеты. Данная структурная характеристика минералов — возможных аккумуляторов воды в условиях глубинных геосфер.

**Ключевые слова:** мантия Земли, водосодержащие минералы, «алфавитные» фазы, номинально безводные минералы

**Для цитирования:** Пущаровский Д.Ю. Водосодержащие минералы в мантии Земли // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 5. С. 3–26.

## THE HYDRATED MINERALS IN THE EARTH'S MANTLE

Dmitry Yu. Pushcharovsky<sup>✉</sup>

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; dmitp01@mail.ru

**Abstract.** The Earth's deep-seated shells are characterized by different water contents. The main mechanism of water transfer from the Earth's crust to the mantle is related with the subduction processes of the oceanic lithosphere. The mantle transition zone, due to its ability to accumulate water in nominally anhydrous minerals (wadsleyite and ringwoodite) is its most important reservoir, especially in comparison with the upper mantle. Upper mantle peridotite within subducting slabs inside the transition zone can preserve  $H_2O$  at great depths in compounds such as “alphanumeric” DHMS phases. The composition of lower mantle peridotite includes 80 wt % Mg-perovskite (bridgmanite), 15 wt % ferropericlase, and 5 wt % Ca-perovskite (davemaoite). Among these minerals, the highest water content is allowed in Ca-perovskite, followed by Mg-perovskite and ferropericlase. Taking into account the huge mass of the Earth's mantle, even the minimum amount of water concentrated in nominally anhydrous phases can exceed the amount of water in the modern hydrosphere several times, despite the degassing of the mantle as a result of volcanic activity, which occurred especially intensively during the first 500 million years of the planet's formation. The structural characterization of minerals — possible accumulators of water in the conditions of deep geospheres is given.

**Keywords:** Earth's mantle, water-bearing minerals, “alphanumeric” phases, nominally anhydrous minerals

**For citation:** Pushcharovsky D.Yu. The hydrated minerals in the Earth's mantle. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 5: 3–26. (In Russ.).

**Введение.** Земля — водная планета, ее поверхность на 70,8 % покрыта водой, однако масса в основном океанской воды составляет лишь 0,025 % от ее общей массы. С учетом воды, содержащейся в мантийных оболочках, это число, по ряду оценок, существенно возрастает и превышает 0,2 масс. %. Для сравнения стоит отметить, что количество воды в углистых хондритах составляет около 10 масс. %, а в кометах — около 50 масс. % [Marty, Yokochi, 2006]. Вполне возможно, что вода, захваченная Землей на раннем этапе геологической истории, впоследствии могла улетучиться в космос, особенно до форми-

рования закрывающей Землю атмосферы. Вода оказывает влияние на эволюцию и динамику Земли, поскольку даже очень малые ее количества приводят к изменению физических свойств минералов и горных пород.

Вода понижает температуру плавления горных пород в магматическом и вулканическом процессах и усиливает диффузию химических элементов, участвующих в различных реакциях. Ее присутствие в структурах минералов делает их более податливыми при взаимодействии с различными химическими компонентами и способствует их рекристаллизации.

Состоящая из дипольных молекул, вода является сильным растворителем. За миллионы лет в воде скопились многие химические элементы из контактирующих горных пород. Например, в каждом кубическом километре морской воды содержится около 44 кг золота, добыча которых при существующих технологиях в настоящее время выглядит весьма проблематичной.

Приведенное выше краткое описание лишь некоторых особенностей воды дает представление о ее весьма значительной роли в геологической истории Земли. Главная цель этой статьи — структурная характеристика минералов — возможных аккумуляторов воды в условиях глубинных геосфер.

**Возможные источники воды на Земле и ее объем.** Происхождение и время поступления воды на Землю до сих пор не выяснены. Было предложено несколько возможных источников ее присутствия на Земле, включая примитивные планетезимали, образовавшиеся из газопылевых туманностей, метеориты и кометы [Ohtani, 2021]. В какую эпоху и каким образом вода появилась на Земле? На этот, один из ключевых вопросов геологической истории, существует несколько вариантов ответов. Во-первых, вода могла быть доставлена в виде компонентов газопылевой туманности и богатых летучими компонентами углистых хондритов Cl, характеризующихся высоким содержанием гидратированных силикатов (группа серпентина, хлорита, монтмориллонита и др.) во время аккреции Земли. Хондриты представляют собой фрагменты астероидов, которые рассматриваются как свидетели истории солнечной системы в первые несколько миллионов лет ее создания [Alexander, et al., 2012].

Средний химический состав этих метеоритов в целом почти совпадает с составом Земли, отличаясь, в первую очередь, большим количеством летучих компонентов, которые могли участвовать в формировании нашей планеты [Хейзен, 2016]. Например, самые примитивные хондриты содержат более 3 масс. % углерода, тогда как на Земле его присутствие составляет не более 0,1 масс. %. Аналогично и содержание воды в породах современной Земли оказывается примерно в 100 раз меньше по сравнению с хондритами. Логично допустить, что такие вещества либо улетучились с Земли в космос, либо погребены в глубинных оболочках нашей планеты.

Наряду с этой гипотезой фрагментации общего протопланетного газово-пылевого скопления, явившейся источником воды на Земле, большого внимания заслуживает так называемая гипотеза мегаимпакта или гигантского столкновения. В рамках этой модели примерно 4,51 млрд лет назад протопланета (ее называли Тейя) массой ~0,14 массы Земли, размером примерно с Марс столкнулась с прото-Землей на ранней стадии ее формирования, когда наша планета имела примерно 90 % нынешней массы. В связи с этим событием в космос устремились не только каменные обломки, но и газово-пылевой

поток, который вобрал все газово-водяные составляющие с поверхностиproto-Земли. В соответствии с модельными реконструкциями в течение нескольких сотен лет Земля, неоднократно проходя через этот газово-струйный поток, получала газово-водяные компоненты, которые способствовали созданию, как гидросферы, так и атмосферы Земли [Геологическая..., 2021]. Связанные с этим событием химические реакции, как и те, которые происходили вслед за метеоритными бомбардировками, также могли стать причиной образования водных резервуаров на Земле.

Согласно альтернативной точке зрения, вода могла быть занесена на Землю кометами. Кометы — твердые космические объекты размером обычно в несколько километров, состоящие из замороженных водяных, метановых, углекислых и аммиачных льдов, среди которых наиболее распространен водяной лед. Однако изотопный состав, т. е. отношениедейтерия к водороду D/H в воде комет значительно отличается от земных значений. [Drake, 2005]. На Земле на каждые 10 000 молекул воды приходится три атома дейтерия, в то время как в кометном льду его примерно в два-три раза больше. Кроме того обосновано, что лишь одна из миллиона комет может столкнуться с Землей [Morbidelli, et al., 2012], а сильный разогрев, который Земля испытала во время своего формирования, вероятно, должен был привести к испарению воды на поверхности, сохранив ее на ранних этапах геологической истории лишь в наиболее глубоких оболочках. Отсюда делается вывод, что вклад кометной воды в водный бюджет Земли весьма ограничен и не превышает 10–15 % от ресурсов воды в земной коре [Morbidelli, et al., 2012].

Относительно содержания воды в глубинных оболочках Земли высказываются различные предположения [Peslier, et al., 2017; Ohtani, 2021]. Количество воды, захваченной на ранних этапах истории Земли, было оценено с помощью численного моделирования. На основе модели процесса аккреции из газово-пылевой туманности [Abe, Matsui, 1986] обосновано, что первичная атмосфера могла содержать водяной пар в количестве, эквивалентном современной массе океана. Проведенные расчеты [Rubie, et al., 2015] позволили сделать вывод, что содержание воды в первичной мантии достигало 1000 ppm (мд — миллионных долей), а это соответствует ~4 массам современного океана. Столь значительное количество воды было вполне возможно в процессе аккреции, когда уже сформировалось ~60–80 % объема Земли.

В рамках модели аккреции Земли из газовой туманности [Hayashi, et al., 1979] считается, что некоторые благородные газы, в частности  $^3\text{He}$  и  $^{22}\text{Ne}$ , присутствующие в земных породах, могли быть получены из солнечной туманности. Допускается, что в ходе аккреции эти благородные газы, связанные с первичной атмосферой, в дальнейшем растворились в магматическом океане [Sharp, 2017]. Модель

этого процесса во время аккреции Земли [Olsen, Sharp, 2019] допускает, что магматический океан поглотил около 7 океанических масс, в которых основными компонентами были вода, водород,  $^3\text{He}$  и другие легкие элементы. На основе также модельных представлений [Wu, et al., 2018] сделано заключение, что Земля обладает водой, эквивалентной примерно 2 океанам в мантии и 5 океанам в ядре. Согласно [Marty, Yokouchi, 2006] большее содержание воды на Земле 0,035–0,1 масс. % должно быть эквивалентно примерно 1–4 океанским массам, а его последующая переоценка в сторону увеличения до 0,1–0,3 масс. % соответствуют 4–12 океаническим массам [Marty, 2012]. По оценке работы [McDonough, 2003], объемное содержание водорода в Земле составляет около 0,26 масс. %, а это 10 океанических масс, из которых в ядре допускается присутствие 7 океанических масс.

Итак, по поводу объема воды в глубинных геосферах продолжают высказываться различные точки зрения. Наиболее четко они сформулированы в работе [Каминский, 2018] и сводятся к следующему. На протяжении геологической истории Земли содержание воды в мантии не было постоянным. Мантия ранней Земли, скорее всего, была преимущественно сухой, и лишь позднее обрела воду в результате бомбардировки ледяными астероидами. В ходе затвердевания магматического океана мантия уже могла содержать воду от ~1 до 10 масс океанов.

При этом выделены три важнейших источника воды в глубинных геосферах: 1 — это первичная вода, сохранившаяся в мантии с ранних этапов развития Земли; 2 — вода, транспортируемая вглубь Земли погружающимися литосферными плитами; 3 — вода из насыщенного водородом материала ядра.

Подводя итог этого раздела, следует отметить, что глубинные геосфераe представляют собой огромный резервуар субдуцированной воды, в том числе в виде атомов водорода в структурах силикатов — важнейших компонентов земной коры и мантии, а также металлических гидридов внутри ядра [Perchuk, et al., 2025]. Масса современных океанов Земли составляет  $1,4 \cdot 10^{24}$  г. Однако на основе различных модельных подходов даются существенно отличающиеся количественные оценки присутствия воды в мантии Земли. Эти вариации охватывают интервал от 1–4 до 7–12 океанических масс. Предполагается, что в ходе процесса субдукции в мантию ежегодно поступает вплоть до 1 гигатонны океанической воды.

Большинство современных литосферных плит проникает в мантийную переходную зону на глубину до 700 км, где они либо продолжают свое погружение, либо отделяются от материнской плиты, образуя своего рода неподвижные островные блоки [Goes, et al., 2017]. В обоих случаях они подвергаются нагреву и воздействию давления, приводящих к дегазации из-за распада, как водосодержащих, так и формально безводных минералов в иностранных источниках NAMs — *Nominally anhydrous minerals* [Bofan-Casanova, et al., 2000]). При этом происходит

диффузия воды в окружающую мантию [Schmidt, Poli, 2014]. Одна часть освобожденной таким образом воды фиксируется водосодержащими минералами в мантии и в глубинных частях земной коры, а другая, вместе с освобожденными флюидами, достигнув поверхности Земли, пополняет водные океанические бассейны.

Однако роль субдуцированных плит в образовании резервуаров воды в мантии, по мнению ряда исследователей, сильно преувеличивается [Tsutsumi, et al., 2024]. Согласно экспериментальным результатам обосновано, что погруженные плиты, отдавая часть воды в расплав, сохраняют ее в своем твердом остатке даже при давлении и температуре, соответствующей границе мантии — ядро. Об этом говорит и присутствие в мантийных минералах воды в количествах, сильно превышающих ее содержание в Мировом океане. Соответственно подтверждается точка зрения, что важнейшим источником Мирового океана являются ювенильные глубинные воды, своим происхождением связанные с процессом охлаждения магматических очагов.

Ниже основное внимание будет уделено структурным принципам минералов, которые рассматриваются как главные аккумуляторы воды в глубинных мантийных оболочках.

**Водосодержащие минералы верхней мантии.** За последние 30 лет значительный прогресс достигнут в понимании форм присутствия воды в мантии Земли и путей ее возможной миграции, прежде всего в ходе процессов субдукции океанических литосферных плит [Frost, 1999; Kaminsky, 2017; Пущаровский, 2020; Krivovichev, 2021; Ohtani, 2021; Welch, 2023; Пущаровский, 2024; Ohtani, Ishii, 2024]. Этому способствовали результаты лабораторных экспериментов и характеристика водосодержащих фаз при высоком давлении и температуре.

Присутствующие в земной коре хлорит, антигорит  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , амфиболы, Mg-слюды — флогопит  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{Fe},\text{OH})_2$  осуществляют транспорт воды до глубин ~200 км. Глубже ее перенос связан с минералами метаморфизованных базальтов и осадочных пород. Среди них важная роль принадлежит фенгиту  $\text{K}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{OH})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$  (разновидности К-диоктаэдрических слюд с отношением Si:Al больше, чем 3:1 и с замещением Al в октаэдрических позициях на Mg или  $\text{Fe}^{2+}$ ), проявляющему устойчивость вплоть до давления 11 ГПа и температуры 900 °C [Domanik, Holloway, 1996], водному Ca,Al-силикату лавсониту  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , сохраняющему стабильность при температуре вплоть до ~800 °C и давлении 8 ГПа [Okamoto, Maruyama, 1999] и некоторым другим соединениям, о которых будет сказано ниже. Дегидратация этих минералов по мере погружения литосферных плит приводит к образованию флюидов, которые выносят из них летучие компоненты и крупные ионы лиофильных элементов в вышележащие мантийные горизонты, тем самым вызывая вулканизм в островных дугах

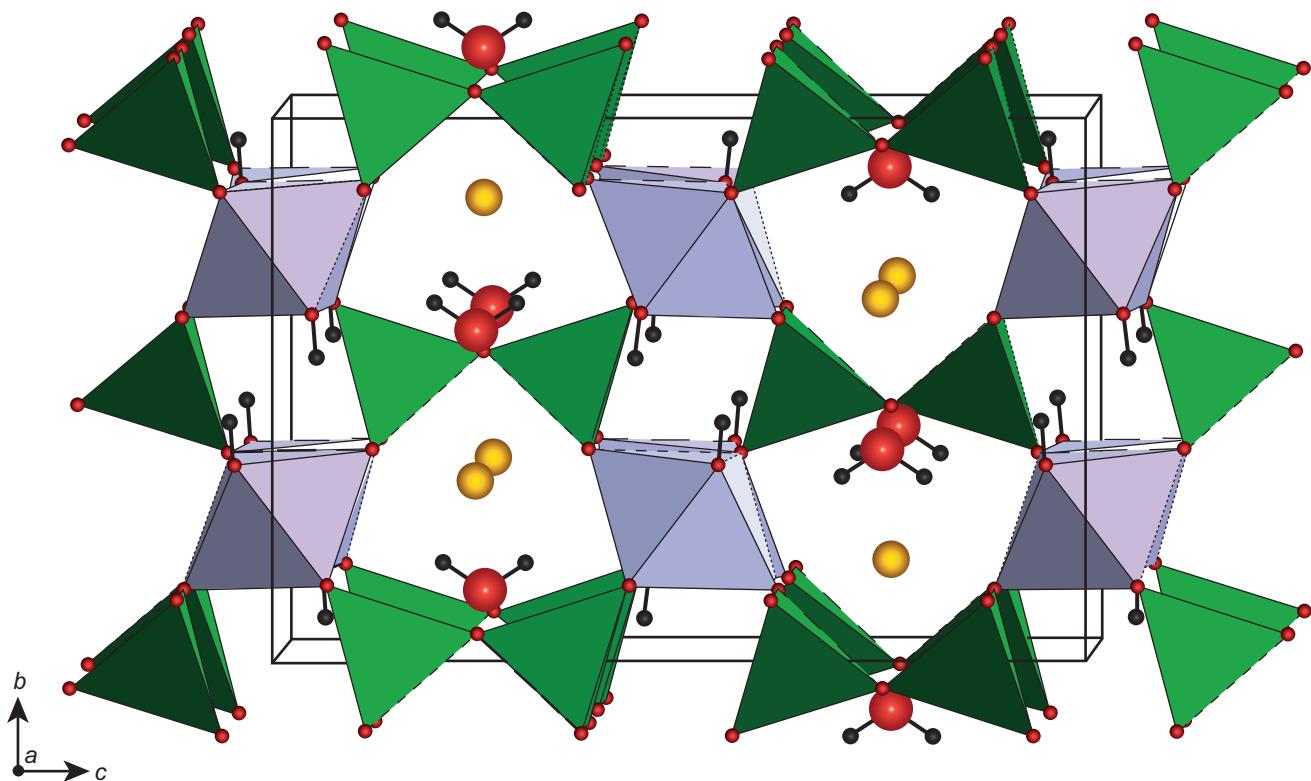


Рис. 1. Структура лавсонита, построено по данным [Libowitzky, Armbruster, 1995; Weber, et al., 2007]. Фиолетовым цветом выделены колонки из Al-октаэдров, зеленым — диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . В полостях — атомы Ca (желтые шары) и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (красные шары — атомы O)

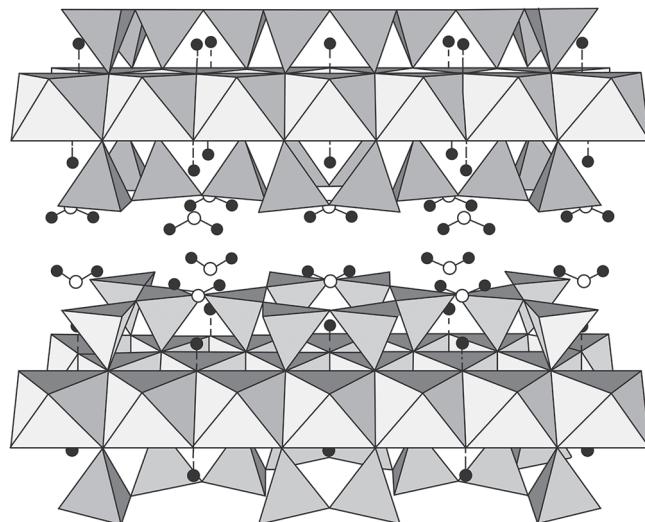


Рис. 2. Проекция (100) структуры 10 Å фазы, основанной на флогопитовых трехслойных пакетах T-O-T, объединяемых двумя молекулами воды в межслоевом пространстве. Белые кружки — атомы O, черные — атомы H; пунктиром линиями выделены водородные связи с участием протонов  $\text{OH}^-$ -групп из Mg-октаэдров [Fumagalli, et al. 2001]

и землетрясения в зонах субдукции [Schmidt, Poli, 1998; Ohtani, 2021].

Структура лавсонита представлена на рис. 1. В ее основе — колонки, вытянутые вдоль [100], из связанных по ребрам Al-октаэдров и диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Вместе эти комплексы образуют смешанный каркас, в полостях которого локализованы атомы Ca и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  [Libowitzky, Armbruster, 1995].

В экспериментах с гидратированными базальтами срединно-океанических хребтов установлено, что характерный для высокобарических метаморфических пород лавсонит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ , являющийся продуктом изменения плагиоклаза из габбро, стабилен до давления 9 ГПа [Ono, 1998]. Интерес к лавсониту вызван его способностью сохранять в своей структуре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и гидроксильные группы при высоких  $P$ - $T$ -параметрах. В связи с этим лавсониту отводится особая роль в переносе  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхности Земли в мантию при погружении океанической коры в зонах субдукции.

Устойчивость лавсонита была исследована в [Pawley, 1994]. Оказалось, что диаспор идентифицирован как продукт его распада при 14 ГПа и 740 °C. В целом близкие значения давления 15 ГПа и температуры 840 °C для диаспора, синтезированного в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (CASH), указаны в [Schmidt, 1995].

В субдуцированных плитах верхней мантии вода в основном сохраняется в водосодержащих слоистых силикатах, которые постепенно трансформируются с глубиной. Минералы погружаются в мантию метаморфизованных перidotитов способны удерживать воду на больших глубинах по сравнению с метабазитами [Perchuk, et al., 2025]. Среди них несомненный интерес представляет флогопито-подобная 10 Å фаза  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [Fumagalli, et al., 2001]. Структура этой триоктаэдрической фазы, являющейся продуктом реакции талька с водой при давлении 6,7 ГПа и температуре 650 °C и получившей

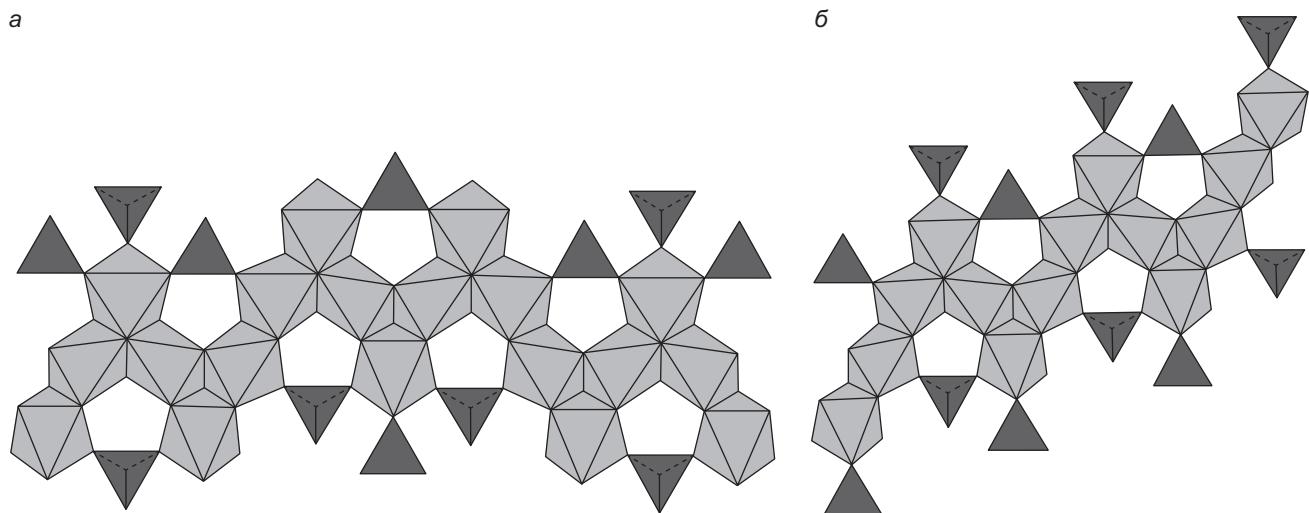


Рис. 3. Слои из Mg-октаэдров и Si-тетраэдров в структурах гуммита  $3(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$  (а) и хондродита  $2(\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$  (б)

название ТАР (аббревиатура слов Ten Angstrom Phase), представлена на рис. 2. Триоктаэдрические слои из октаэдров  $\text{MgO}_6$  с обеих сторон зажаты тетраэдрическими ( $\text{Si},\text{O}$ )-сетками. Способность 10 Å фазы содержать переменное количество межслоевых молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ее устойчивость при больших давлениях вплоть до глубины 300 км [Pawley, et al., 2011] по сравнению со слоистыми силикатами земной коры допускает ряд возможных сценариев с ее участием в зоне субдукции. Согласно [Fumagalli, et al., 2001], примерами подобных реакций могут служить следующие трансформации: тальк  $\rightarrow$  10 Å фаза + энстатит + коэсит; энстатит + хлорит  $\rightarrow$  форстерит + пироп + 10 Å фаза; энстатит + хлорит + кварц  $\rightarrow$  пироп + 10 Å фаза.

Систематические исследования минералов, предпринимаемые на протяжении последних десятилетий, ставят одной из основных целей предсказание изменений их структуры и физических свойств при высоком давлении и температуре. В этих экспериментах важная роль принадлежит оливину как важнейшему компоненту пиролита — гипотетического вещества, который, по мнению большинства исследователей, доминирует в верхней мантии.

По составу с оливином близки водосодержащие минералы группы гумита. Присутствие воды в контактирующих с земной корой областях верхней мантии связывают с минералами этой группы, к которым относятся норбергит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$ , хондродит  $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$ , гумит  $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$  и клиногумит  $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$  [Williams, Hemley, 2001]. Аналоги хондродита и клиногумита были синтезированы при высоком давлении в системе  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  [Yamato, Akimoto, 1974; Wunder, et al., 1995]. Приведенные химические формулы подчеркивают возможную, на первый взгляд, структурную близость минералов группы гумита с оливином, проявляющуюся в заполнении катионами  $\text{Mg}^{2+}$  половины октаэдрических пустот плотнейшей упаковки из анионов  $\text{O}^{2-}$ . Однако

количество тетраэдрических пустот, занимаемых атомами Si, различно: в оливине атомы Si заполняют 1/8 тетраэдрических пустот, в норбергите 1/12, в хондродите 1/10, в гуммите 3/28, а в клиногумите 1/9. Все же главное различие структурно-минералогических групп оливина и гумита определяется разным порядком заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот (рис. 3).

Представители группы гумита рассматриваются как возможные аккумуляторы летучих компонентов (фтор) и воды (группы  $\text{OH}^-$ ) в пределах верхней мантии в интервале глубин 50–150 км, а по некоторым оценкам до 200 км, проявляющие устойчивость вплоть до температуры 1000 °C.

Представления о возможных водосодержащих минералах верхней мантии в настоящее время дополнены результатами экспериментов, направленных на исследование продуктов фазообразования в системах  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Полученные при этом сведения даются в последующих разделах и расширяют приведенный выше краткий обзор верхне-мантийных водосодержащих соединений.

**«Алфавитные» Mg-содержащие силикатные фазы.** Наши знания о гумитах, полиморфных модификациях оливина и других минералах, сформировавшихся при высоком давлении и температуре, опираются на результаты изучения состава метеоритов, алмазных включений, горных пород из импактных кратеров и продуктов фазообразования в экспериментальных системах [Pushcharovsky, Bindi, 2025]. Основной механизм переноса воды из земной коры в глубинные оболочки связан с процессами субдукции океанической литосферы. При этом главным транспортером воды оказываются погруженные серпентинизированные литосферные перидотиты [Rüpke, et al., 2004; Schmidt, Poli, 1998; Ращенко, 2015]. Соответственно их минеральный состав моделируется системами  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (MSH) и  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (MASH).

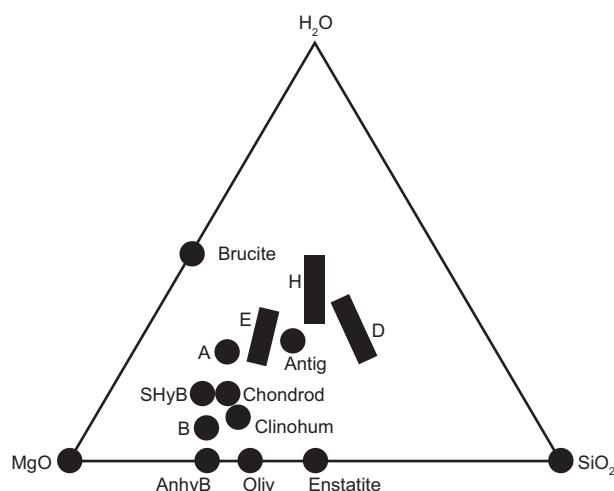


Рис. 4. Треугольная диаграмма, отражающая изменение составов главных представителей DHMS фаз, модифицировано из [Williams, Hemley, 2001; Nishi, et al., 2014]. «Алфавитные» фазы обозначены буквами А, В, Е, Д и Н. Черные прямоугольники соответствуют вариациям составов фаз Е, Д и Н. Обозначения минералов: Antig — антигорит, Chondrod — хондродит, Clinohum — клиногумит, Oliv — оливин, ShyB — суперводная фаза В, AnhyB — безводная фаза В, Brucite — бруцит, Enstatite — энстатит

Результаты лабораторных исследований привели к заключению о том, что достаточно плотные водные синтетические Mg-содержащие фазы, полученные в этих системах, сохраняют устойчивость при высоких давлениях (10–25 ГПа), что позволяет допустить их присутствие среди основных аккумуляторов мантийной воды не только в верхней мантии, но и в переходной зоне. Их изучение способствовало пониманию того, каким образом структуры этих соединений сохраняют стабильность в условиях глубинной субдукции и почему они содержат значительные количества достаточно редких и рассеянных элементов, весьма важных при построении геохимических моделей мантии Земли. Содержащаяся в них вода способна понизить температуру плавления пород, повлиять на их деформацию, а также на границы областей устойчивости мантийных минералов.

Результаты структурных исследований соединений, относящихся к Mg-системе и получивших название плотных водосодержащих магнезиальных силикатов (DHMS — dense hydrous magnesium silicates), отражены во многих публикациях и представляют большой интерес, поскольку основные мантийные породы имеют перидотитовый состав с резким преобладанием MgO. Отличительная особенность большинства этих структур — присутствие атомов кремния одновременно в тетраэдрической и октаэдрической координациях. Именно они рассматриваются как потенциальные носители воды в верхней мантии и переходной зоне [Thompson, 1992; Рагозин и др., 2014]. Однако в качестве самостоятельных минералов фазы DHMS в природе не найдены за исключением минералов гумитовой серии. Кроме того, среди приведенных соединений лишь

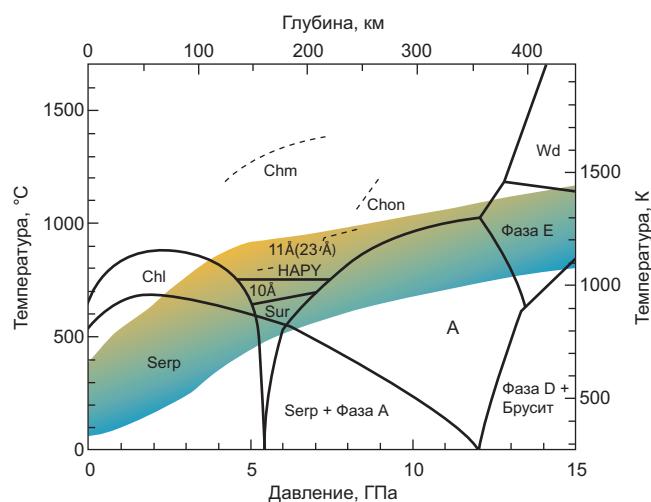


Рис. 5. Области устойчивости водосодержащих минералов в перидотите при давлениях вблизи узкой межфазной зоны (глубина 150–200 км) внутри погруженной в мантию плиты, по [Ohtani, Ishii, 2024]. Фазовые границы основных водосодержащих минералов основаны на анализе систем MSH и MASH. Обозначения водосодержащих фаз: Serp — серпентин, Chl — хлорит, 10 Å — фаза 10 Å (ТАР), Sur — Mg-сурсассит  $Mg_5Al_5Si_6O_{21}(OH)_7$ , HAPY — водо- и Al-содержащий пироксен, 23 Å — 11 Å фаза, Chon — хондродит, Chm — клиногумит, Wd — вадслеит. Желтосиним цветом выделена область, в которой верхняя (желтая) полоса соответствует геотерме относительно молодой разогретой океанической плиты, а нижняя (голубая) — древней холодной погруженной плиты

упомянутая выше 10 Å фаза является единственной, обнаруженной в виде нановключений в мантийных оливинах [Khisina, et al., 2001; Хисина, Вирт, 2008].

Первые три синтетические фазы, полученные в системе MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, согласно [Ringwood, Major, 1967], были обозначены как А, В и С. В дальнейшем количество плотных водных магнезиальных силикатов и родственных им фаз значительно возросло [Krivovichev, 2021], однако предложенный в [Ringwood, Major, 1967] подход к их номенклатуре с использованием заглавных букв латинского алфавита был сохранен, что послужило основанием для применения термина «алфавитные фазы» по отношению ко всей группе DHMS. На рис. 4 представлены составы основных DHMS фаз, полученных в системе MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O.

Спустя 20 лет после синтеза фаз А, В и С, была охарактеризована фаза D,  $MgSi_2H_2O_6$  [Liu, 1987]. Затем было установлено [Finger, et al., 1989], что существуют две фазы В близкого состава — безводная и водосодержащая, а вскоре появилось сообщение о водосодержащей фазе с составом  $Mg_{10}Si_3O_{14}(OH)_4$ , названной суперводной фазой В [Pacalo, Parise, 1992], которая оказалась идентичной полученной ранее фазе С. В это же время при исследовании фазовых соотношений в интервале давления 13–15 ГПа при температуре ~1000 °C была синтезирована фаза Е [Kanzaki, 1991], а значительно позднее было обосновано, что при давлении >48 ГПа фаза D трансформируется в фазу Н [Nishi, et al., 2014]. Упомянутые шесть

соединений (A, водосодержащая и суперводная фазы B, а также E, D, H) в настоящее время рассматриваются как возможные мантийные компоненты и с их описания начинается этот раздел. Следует добавить, что в процессе их исследования появлялись публикации с описанием других «алфавитных» фаз, однако затем оказывалось, что они идентичны уже известным соединениям.

Фазовые границы между основными водосодержащими компонентами погружаемых плит в пределах верхней мантии представлены на рис. 5. При этом обращено внимание на температурный минимум в интервале глубин 150–200 км (давление 5–7 ГПа) между полями устойчивости хлорита/серпентина и фазой A [Ohtani, Ishii, 2024]. Его форма — сужение в области низких температур и расширение при их повышении послужила основанием для его названия “choke point” в англоязычной литературе, что по смыслу соответствует словам «узкий переход». Внимание к этой части фазовой диаграммы связано с тем, что более древняя плита из холодной зоны субдукции, проходя вглубь через эту область, сохраняет содержащуюся в минералах воду, транспортируя ее в более глубокие мантийные горизонты. Наоборот, более молодые плиты с более высокой температурой и невысокой скоростью конвергенции в процессе субдукции теряют воду и, в итоге, ниже глубины 230 км лишь около 30 % воды, связанной с холодными плитами, транспортируется вглубь верхней мантии и переходной зоны.

Характеристика основных фаз DHMS будет дана ниже. В этой части фазовой диаграммы стоит лишь выделить сурсассит  $Mn_2Al_3(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_3$  — редкий минеральный вид, описанный в охиолитах альпийского складчатого пояса и известный своей устойчивостью в богатых Mn средах при температуре 400–450 °C и в широком интервале давлений до 1 ГПа [Reinecke, 1986]. Сурсассит изоструктурен макфаллиту  $Ca_2(Mn,Al)_3(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_3$  [Nagashima, et al., 2008] и тесно связан с пумпеллиитом  $Ca_2Al_3(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_3$  [Mellini et al., 1984]. В его структуре [Hatert, et al., 2008] выделяются колонки [010] из связанных по ребрам алюминиевых октаэдров и соединенных группами  $SiO_4$  и  $Si_2O_7$  (рис. 6). Два независимых катиона марганца координированы семью и шестью атомами кислорода. В целом это — плотная структура, отражающая условия образования сурсассита, соответствующие низкоградной стадии метаморфизма. Mg-аналог сурсассита  $Mg_5Al_5Si_6O_{21}(OH)_7$  синтезирован при давлении 5 ГПа и температуре 600–700 °C [Grevel, et al., 2001]. Благодаря устойчивости вплоть до давления 10 ГПа при относительно низкой температуре и химической близости с пиропом эта фаза рассматривается в качестве важного аккумулятора воды в холодных субдуцированных плитах.

**Фаза A**  $Mg_7Si_2O_8(OH)_6$  (12 масс. %  $H_2O$ ) — продукт трансформации антигорита в условиях давления и температуры, связанных с процессом

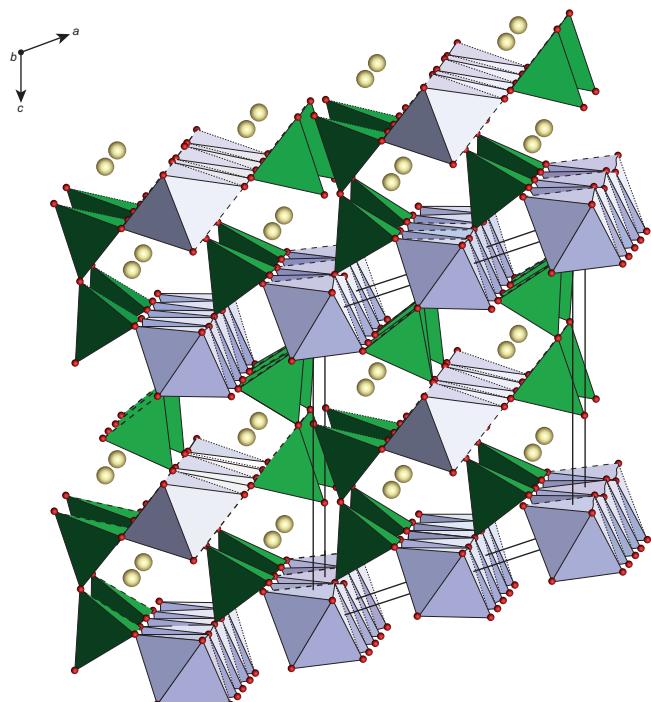


Рис. 6. Структура сурсассита, построено по данным из [Hatert, et al., 2008]. Фиолетовым цветом выделены колонки из связанных по ребрам Al-октаэдров, а зеленым цветом — изолированные  $SiO_4$  тетраэдры и диортогруппы  $Si_2O_7$ . Желтые шары — атомы Mn в сурсассите и Mg в Mg-сурсассите

погружения литосферных плит [Komabayashi, et al., 2005]. Поле ее стабильности составляет от 3 ГПа при 400 °C [Pawley, Wood, 1996] до 6–14 ГПа при ~830 °C [Ringwood, Major, 1967], за пределами которого она в конечном итоге распадается на ассоциацию, включающую суперводную фазу B:  $Mg_{10}Si_3O_{14}(OH)_4$  + брусит + водный флюид [Yamamoto, Akimoto, 1974].

Хотя состав фазы A  $2Mg_2SiO_4 \cdot 3Mg(OH)_2$  допускает подобие с минералами гумитовой группы, ее гексагональная структура (пространственная группа  $P6_3$ ) характеризуется заметными различиями (рис. 7) [Horiuchi, et al., 1979; Kudoh, et al., 2002]. В ее основе — слегка искаженная 4-слойная плотнейшая упаковка из анионов  $O^{2-}$  и  $OH^-$ , в которой атомы Mg занимают половину октаэдрических пустот, а атомы Si — 1/14 тетраэдрических позиций. В структуре фазы A октаэдры  $MgO_6$  и тетраэдры  $SiO_4$  образуют два типа чередующихся слоев, параллельных (001). В одном из них Mg-октаэдры связаны по ребрам, образуя широкие девятерные кольца, в которые вписаны  $SiO_4$  тетраэдры (рис. 7, a). Слои другого типа содержат группировки из трех связанных между собой  $MgO_6$  октаэдров, неэквивалентных октаэдрам первого слоя (рис. 7, б), объединяемые в слой  $SiO_4$  тетраэдрами. Вместе оба типа слоев образуют плотный полидрический каркас (рис. 7).

Экспериментальные исследования фазовых соотношений в системе перидотит- $H_2O$  позволили заключить, что в погружаемых плитах в интервале глубин 180–300 км объемная доля фазы A может составлять от 19 до 44 % [Schmidt, Poli, 1998; Ohtani,

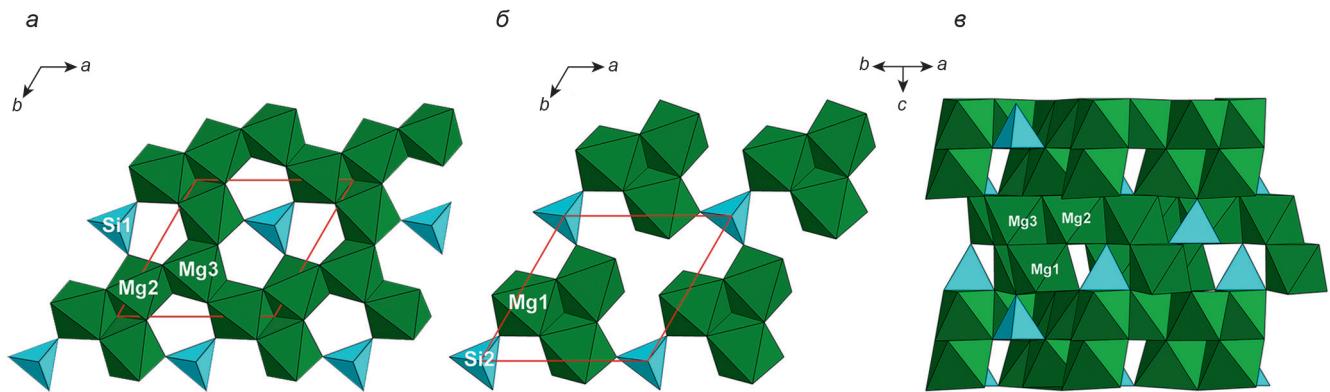


Рис. 7. Структура фазы А, построено по координатам из [Kudoh, et al., 2002]. Чередование двух типов полиэдрических слоев (001) (а), бруцито-подобный слой (б), триады из Mg-октаэдров, связанные тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  во втором слое (в)

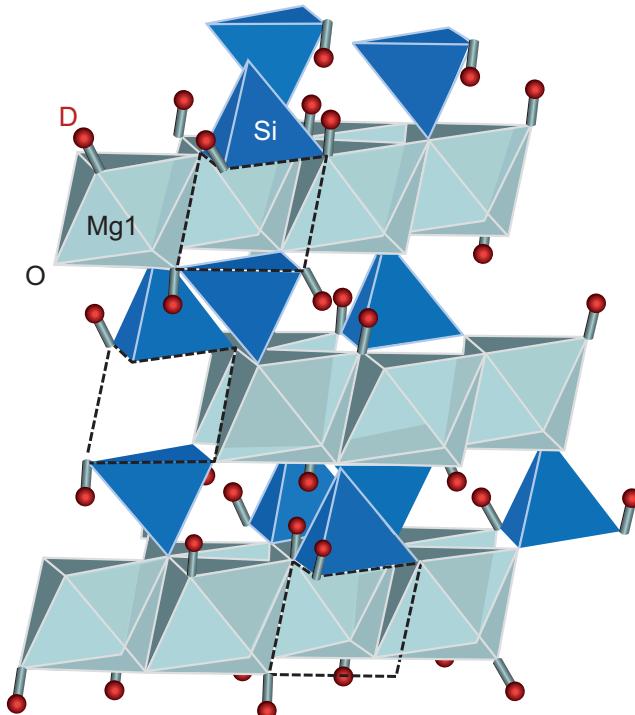


Рис. 8. Структура фазы Е, содержащая каркас из  $\text{Mg1}$ -октаэдров и  $\text{SiO}_4$  тетраэдров. Пунктиром помечены вакантные положения октаэдров  $\text{MgO}_6$  внутри бруцитоподобных слоев. Красные шары — позиции катионов дейтерия. Воспроизведется с разрешения издателя [Purevjav, et al., 2020]

et al., 2004]. Таким образом фаза А может оказаться важным транспортером воды в верхней мантии. Однако в этой роли на больших глубинах в верхней мантии и в переходной зоне ее сменяет фаза Е, полученная в интервале давления 13–18 ГПа и при температуре до 1300 °C [Purevjav, et al., 2020].

**Фаза Е** отличается высоким содержанием воды — 18 масс. %. Ее состав характеризуется колебанием содержания основных компонентов при фиксированном стехиометрическом коэффициенте атомов О равном 6 [Kudoh, et al., 1993]:  $\text{Mg}_{2.08}\text{Si}_{1.16}\text{H}_{3.20}\text{O}_6$  и  $\text{Mg}_{2.17}\text{Si}_{1.01}\text{H}_{3.62}\text{O}_6$ . Эта особенность фазы Е подтвердилась и при исследовании дейтерированного ее образца [Purevjav, et al., 2020]:  $\text{Mg}_{2.28}\text{Si}_{1.32}\text{D}_{2.15}\text{O}_6$ .

Структура фазы Е содержит бруцитоподобные слои из октаэдров  $\text{Mg}(1)\text{O}_6$  (рис. 8). Результаты ее первого структурного исследования допускали, что в межслоевых промежутках расположены тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и октаэдры  $\text{Mg}(2)\text{O}_6$  с частичной заселенностью своих позиций. При этом отмечено, что внутрислоевые октаэдры соединены с межслоевыми по общим ребрам, а межслоевые тетраэдры в случае их полной заселенности имели бы общие грани с октаэдрами бруцитободобных слоев. Чтобы избежать подобных контактов в бруцитоподобных слоях над и под  $\text{SiO}_4$  тетраэдрами появляются вакансии. Однако дальний порядок в расположении этих строительных единиц отсутствует, что подтверждается отсутствием сверхструктурных отражений. В представленной на рис. 8 структуре дейтерированного образца положения катионов  $\text{Mg}(2)$  не были подтверждены.

**Фаза В**  $\text{Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ , полученная при давлении  $>11$  ГПа, несомненно представляла интерес как возможный компонент мантийных пород, однако степень ее гидратации на первом этапе не была установлена [Kato, Kumazawa, 1986]. Лишь впоследствии путем сравнения ее структуры с близкой по составу **безводной фазы В**  $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$  удалось дать ответ на этот вопрос [Finger, et al., 1989, Finger, et al., 1991]. Область устойчивости фазы В охватывает интервал давления 11–17 ГПа и температуры 700–1400 °C. Структурные отличия безводной и водосодержащей фазы В [Finger, et al., 1989] иллюстрируют рис. 9 и 10.

Условия синтеза упомянутой выше суперводной фазы В  $\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_4$ , содержащей 5,8 масс. % воды, впервые были представлены в работе [Gasparik, 1990]. Ассоциация этой фазы со стишовитом оказалась устойчивой в интервале давления 15–23 ГПа и температуры 800–1400 °C. Структуры безводной фазы В (рис. 9), водосодержащей фазы В (рис. 10) и суперводной фазы В (рис. 11), согласно [Pacalo, Parise, 1992], содержат оливиновые фрагменты, подверженные различным сдвигам. Высокая стабильность суперводной фазы В при давлении 20 ГПа и температуре 1400 °C позволяет рассматривать ее как возможный водный резервуар в интервале глубин 500–600 км, а по некоторым оценкам вплоть

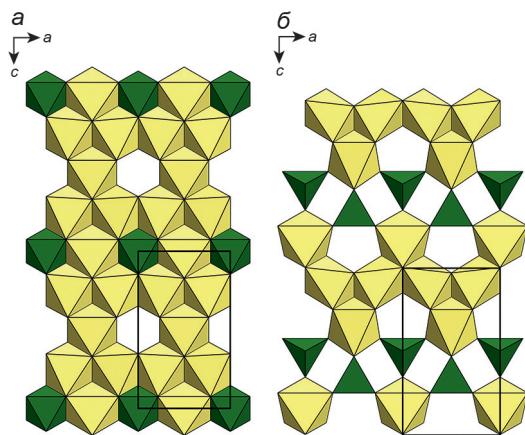


Рис. 9. Структура безводной фазы  $\text{B Mg}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{24}$ : *а* — слой из Mg- (желтый цвет) и Si- (зеленый цвет) октаэдров; *б* — слой из Mg-октаэдров (желтый цвет) и Si-тетраэдров (зеленый цвет); построено на основе координат из [Finger, et al., 1991]

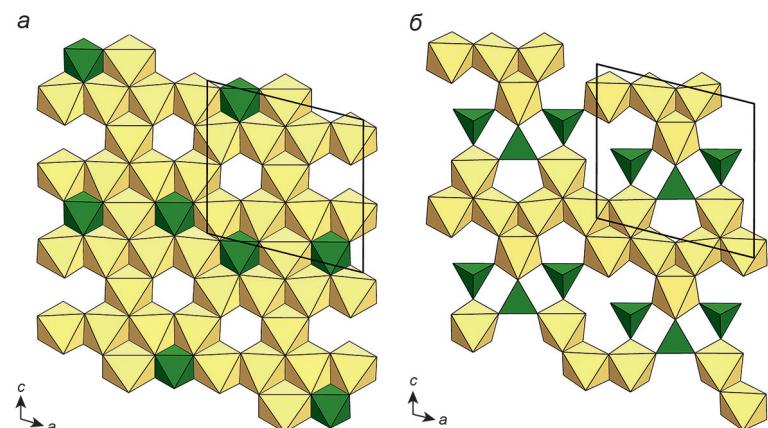


Рис. 10. Структура водной фазы  $\text{B Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$  (плотность  $3,368 \text{ г}/\text{см}^3$ , давление  $\sim 12 \text{ ГПа}$ , температура  $1473 \text{ К}$ ): *а* — слой из Mg- (желтый цвет) и Si- (зеленый цвет) октаэдров, *б* — слой из Mg-октаэдров (желтый цвет) и Si-тетраэдров (зеленый цвет); построено на основе координат из [Finger, et al., 1991]

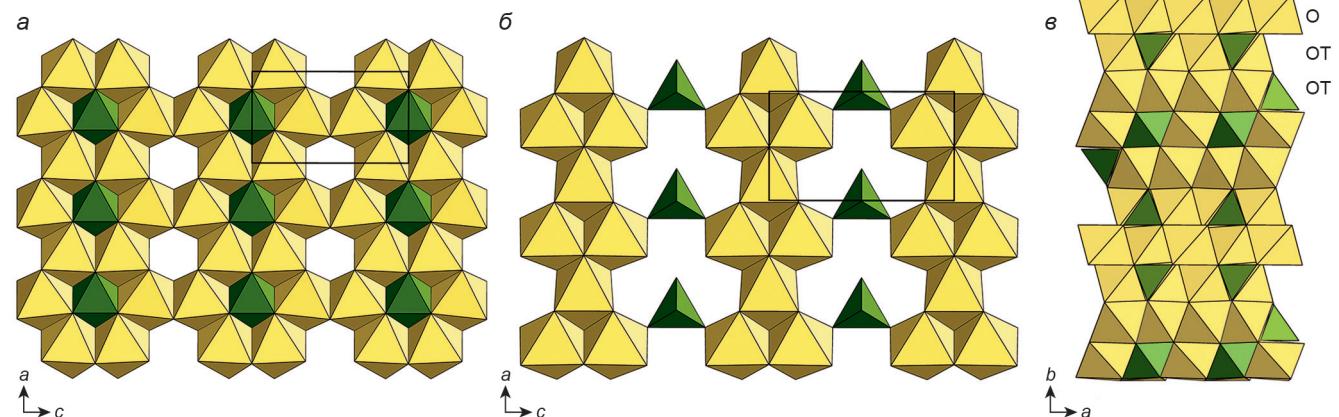


Рис. 11. Чередующиеся полиэдрические слои (010) в структуре суперводной фазы В. Октаэдрический (О) слой из октаэдров  $\text{MgO}_6$  (желтый цвет) и  $\text{SiO}_6$  (зеленый цвет) (*а*); слой (ОТ) из октаэдров  $\text{MgO}_6$  (желтый цвет) и тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (зеленый цвет) (*б*); чередование О и ОТ слоев вдоль [010] (*в*)

до верхней части нижней мантии [Kaminsky, 2017]. При повышении давления и температуры происходит ее распад на периклаз, бриджманит и фазу D  $\text{MgSi}_2\text{H}_2\text{O}_6$ .

Кроме того фаза D образуется и в результате распада серпентина  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  при давлении  $> 20 \text{ ГПа}$ . Структура фазы D  $\text{MgSi}_2\text{H}_2\text{O}_6$  [Yang, et al., 1997] представлена на рис. 12. В ее основе — гиббсито-подобные слои из октаэдров  $\text{SiO}_6$ , в которых  $1/3$  октаэдров оказывается вакантной. В этих местах над и под слоями расположены Mg-октаэдры. Соединение между слоями из  $\text{SiO}_6$  октаэдров осуществляют водородные связи.

От других «алфавитных» фаз фаза D отличается высокой плотностью  $3,50 \text{ г}/\text{см}^3$ , а поле ее устойчивости охватывает интервал от 20 до 50 ГПа. Выше давлений 44–50 ГПа, соответствующих глубинам 1280–1400 км в нижней мантии, фаза D распадается

на бриджманит и воду. Соответственно предполагалось, что вода, а также ее компоненты  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  не могут быть глубже средней части нижней мантии, хотя растворение глинозема в фазе D несколько расширяет поле их стабильности [Xu, Inoue, 2019]. При этом отмечено различие в продуктах трансформаций хлорита с 14 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе изменений  $P, T$ -условий, соответствующих холодной и горячей литосферной плите [Xu, et al., 2021]. В первом случае в интервале давления 16–22 ГПа идентифицирована суперводная фаза В вместе с фазами Е и D, а во втором — в интервале давления 18–25 ГПа, охватывающем верхнюю часть нижней мантии, зафиксирована ассоциация лишь суперводной фазы В и фазы D.

Кроме того установлено, что фаза D при давлении  $> 48 \text{ ГПа}$  трансформируется в фазу Н  $\text{MgSi}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , устойчивую вплоть до давления 60 ГПа и температуры  $\sim 1300^\circ\text{C}$  и стишовит. В отличие от большинства

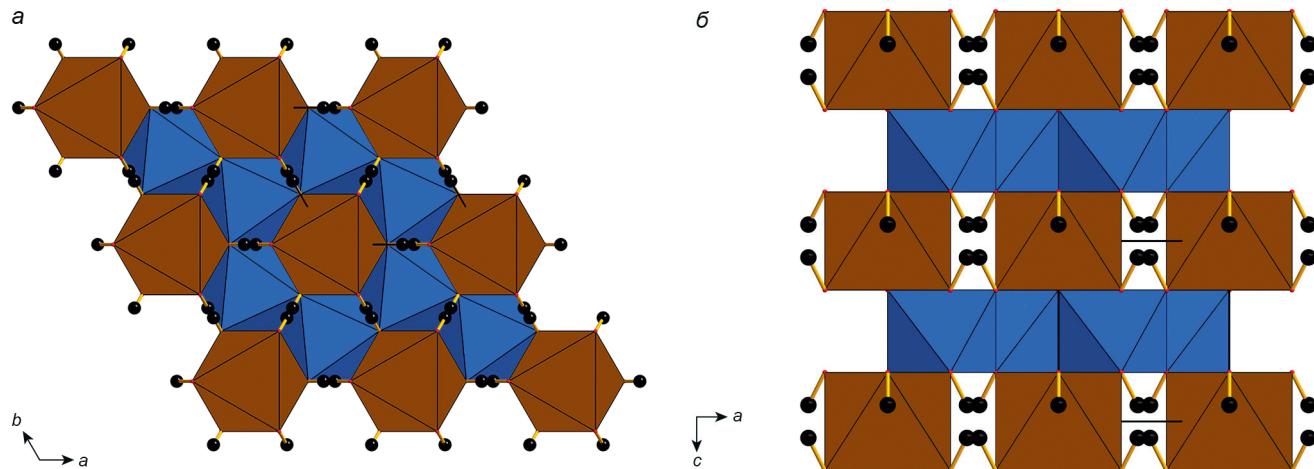


Рис. 12. Структура фазы  $D\ MgSi_2O_6H_2$ . Использованы структурные данные из [Yang, et al., 1997]. Слои (001) из октаэдров  $SiO_6$  выделены синим цветом. Над и под слоями в этих местах расположены октаэдры  $MgO_6$  (коричневый цвет). Мелкие шарики — атомы H в группах OH (а). Чередование октаэдрических силикатных слоев (синий цвет) и прерывистых ( $MgO$ ) слоев (коричневый цвет) (б)

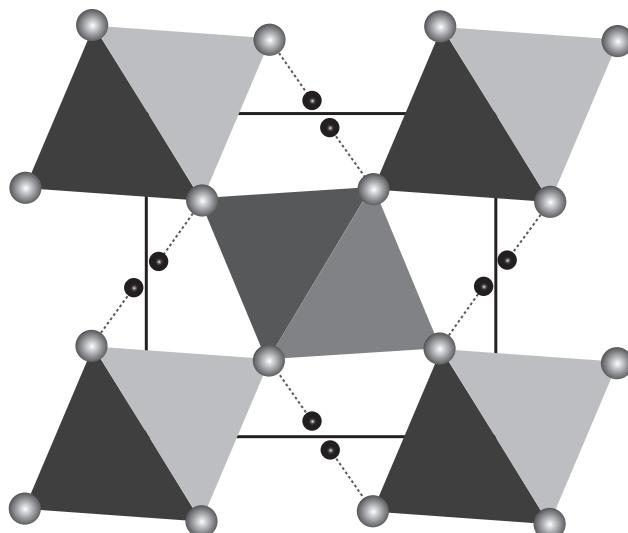


Рис. 13. Структура  $MgSiO_4H_2$  (фаза H) в проекции вдоль [001], по [Bindi, et al., 2014]). Белые шарики — атомы O, черные — атомы H, связанные с атомами O и занимающие свои позиции с частичной заселенностью

упомянутых выше соединений, неустойчивых в условиях нижнемантийных давлений [Kaminsky, 2017], фаза H стала третьим представителем DHMS (наряду с супервоздушной фазой B и фазой D), присутствие которой допускается в нижней мантии [Nishi, et al., 2014; Ohtani, et al., 2014]. Ромбическая структура фазы H (рис. 13) характеризуется разупорядочением атомов Mg и Si в связанных по вершинам октаэдрах, образующих каркас типа  $CaCl_2$  [Bindi, et al., 2014].

Алфавитные DHMS соединения образуются при различном давлении и температуре. Водный транспорт в мантии с их участием можно представить следующим образом. В погружаемых литосферных плитах вода в основном содержится в амфиболах, хлорите и антигорите, а затем в 10 Å фазе (ТАР). Далее в верхней мантии вода может переноситься фазой A и фиксироваться в фазе E после обезвоживания фазы A, а в дальнейшем в переходной зоне

и частично в нижней мантии — в супервоздушной фазе B. В более глубоких горизонтах нижней мантии основными водными резервуарами становятся фазы D и H [Frost, Fei 1998; Ohtani, 2021; Ohtani, Ishii, 2024].

Хлорит — один из основных минералов верхней части погружающейся в процессе субдукции литосферной плиты. При его распаде в условиях повышенного давления и температуры выделяется значительное количество воды, которая фиксируется в других водных алюмо-силикатных соединениях. С этими представлениями связан интерес к фазообразованию в системе MASH ( $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ). Сравнительно недавно в ней идентифицированы четыре новых, водосодержащих Mg-силикатов алюминия и алюмосиликатных фаз: HAPY (hydrated Al-bearing pyroxene)  $Mg_{2.1}Al_{0.9}(OH)_2Al_{0.9}Si_{1.1}O_6$  [Gemmi, et al., 2011]; 11,5 Å фаза  $Mg_6Al(OH)_7(SiO_4)_2$ ; Hyso (водный соросиликат) фаза  $Mg_3Al(OH)_3Si_2O_7$  [Gemmi, et al., 2016] и 23 Å фаза  $Mg_{11}Al_2Si_4O_{16}(OH)_{12}$  [Cai, et al., 2015]. Все они были синтезированы в диапазоне давлений и температур, соответствующих глубинам 150–250 км, т. е. глубже поля стабильности хлорита. Результаты их исследования позволили заключить, что связанный с субдукцией процесс дегидратации достаточно сложный и протекает ступенчато с участием указанных слоистых алюмосиликатов.

Структуры этих фаз во многом подобны и содержат два типа модулей. Модули первого типа представляют собой двойные диоктаэдрические слои, в которых Mg-октаэдры соседних слоев связаны по граням. Второй тип модулей образован гетерослоями T-O-T, в которых центральный O-слой также состоящий из Mg-октаэдров — триоктаэдрический, тогда как разорванный T-слой содержит изолированные  $SiO_4$  тетраэдры. Примером их объединения в единый комплекс служит структура 11,5 Å фазы  $Mg_6Al(OH)_7(SiO_4)_2$ , представленная на рис. 14.

Следует отметить, что уточненный состав и структурные характеристики 23-Å фазы  $Mg_{12}Al_2(OH)_{14}$

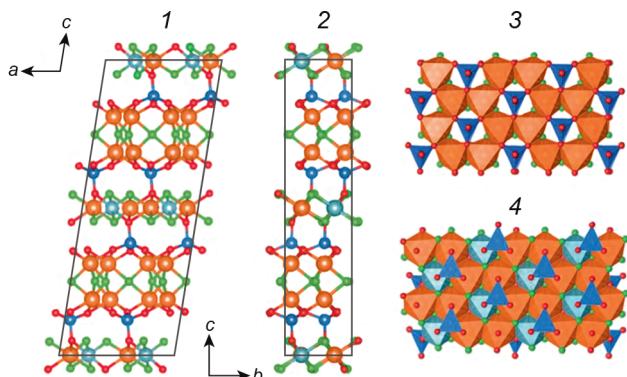


Рис. 14. Структура 11-Å фазы  $Mg_6Al(OH)_7(SiO_4)_2$ : чередование сдвоенных октаэдрических O-O и гетерослоев T-O-T вдоль оси  $c=23$  Å (1 и 2); диоктаэдрический слой из Mg-октаэдров (оранжевый цвет); тетраэдры  $SiO_4$  — синий цвет (3); триоктаэдрический слой из Mg- и Al-октаэдров (оранжевый и голубой цвета, соответственно) (4); по [Gemmi, et al., 2016]

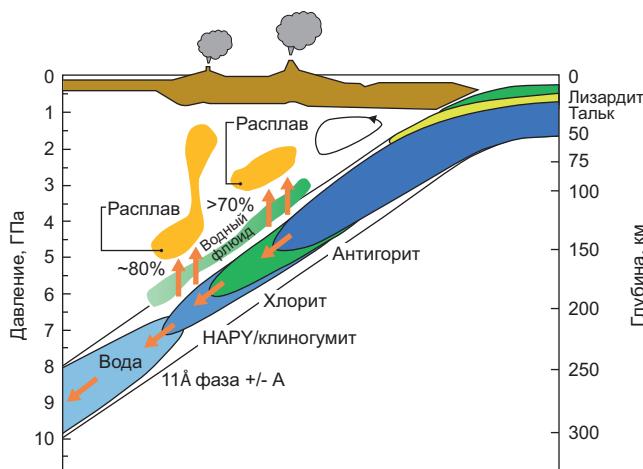


Рис. 15. Погружение разогретой океанической коры и связанные с ней минеральные трансформации (модифицировано на основе [Cai, Inoue, 2019]). Под термином «расплав» следует понимать «область магмагенерации», поскольку на этих глубинах нет магматических очагов. Аббревиатура НАРЫ (hydrous Al-bearing pyroxene) соответствует водной Al-содержащей фазе с составом  $Mg_{2.1}Al_{0.9}(OH)_2Al_{0.9}Si_{1.1}O_6$

$(SiO_4)_4$  [Cai, Inoue, 2019] оказались идентичны 11,5-Å фазе  $Mg_6Al(OH)_7(SiO_4)_2$  [Gemmi, et al., 2016], что дало основание рассматривать их как одно соединение. В обеих структурах практически одинаковый параметр элементарной ячейки  $c = 23$  Å [Cai, et al., 2015], и именно перпендикулярно ему идет чередование основных структурных элементов. По сравнению с хлоритом эта 11,5-Å фаза характеризуется более высоким отношением Mg/Si и содержит 13 масс. % воды.

Рассмотренные фазы могут существовать в субдукционных плитах литосферной мантии (рис. 5), образуя следующий тренд структурных трансформаций: антигорит  $\rightarrow$  хлорит  $\rightarrow$  НАРЫ / клиногумит  $\rightarrow$  (11 Å = 23 Å фаза) / фаза А (рис. 15). В процессе погружения в интервале указанных глубин происходит дезинтеграция слоистых алюмосиликатов и освобождается водный флюид, который локально

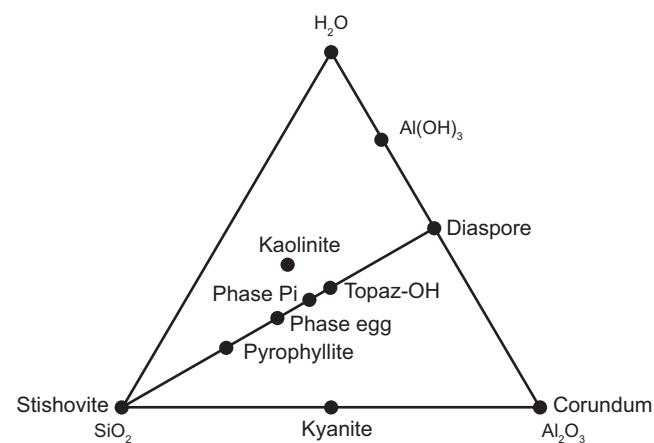


Рис. 16. Основные фазы в системе  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  [Schmidt, et al., 1998]

снижает температуру плавления мантийных перидотитов.

В следующем разделе рассматриваются основные водосодержащие высокобарические Al-соединения, устойчивые при давлении, соответствующем нижним горизонтам переходной зоны и в верхней части нижней мантии.

**Al-содержащие НР-фазы.** В предыдущем разделе основное внимание было уделено DHMS фазам, полученным в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$ . Наряду с ними содержащиеся в погружаемых литосферных блоках гидратированные алюмосиликаты — флогопит, фенгит, лавсонит, пирофиллит и др., считаются возможными источниками воды, поступающей в мантию Земли. В связи с этим ряд соединений, относящихся к системе  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (рис. 16), также рассматриваются как модельные аналоги водосодержащих мантийных фаз [Nishi, et al., 2014; Pamato, et al., 2015]. Среди них важное значение имеют три соединения:  $AlSiO_3OH$  — фаза Egg (названа по имени исследователя R.A. Eggleton, впервые синтезированного ее в 1978 г. [Eggleton, et al., 1978]),  $\delta-AlOOH$  [Simonova, et al., 2020] и OH-топаз  $Al_2SiO_4(OH)_2$  [Kaminsky, 2017].

Первоначально предполагалось, что эти три фазы устойчивы при давлении 5–21 ГПа и температуре  $<1500$  °C [Wunder, et al., 1993; Ono, 1999], т. е. в условиях верхней мантии и переходной зоны. В дальнейшем экспериментально была подтверждена устойчивость некоторых из них на значительно больших глубинах, соответствующих условиям нижней мантии [Kaminsky, 2017].

Содержащий гидроксильные группы топаз  $Al_2SiO_4(OH)_2$  синтезирован при давлении 6–10 ГПа из смеси диаспора  $\alpha-AlOOH$  и фазы  $\pi-Al_3Si_2O_7(OH)_3$  в процессе их взаимодействия с кремнеземом  $SiO_2$ . Установлено, что полученные синтетические кристаллы устойчивы при повышении давления вплоть до 13 ГПа и температуры до 1500 °C [Wunder, et al., 1993], что позволяет рассматривать топаз в качестве одного из важнейших транспортеров воды в условиях верхней мантии. Природный OH-топаз

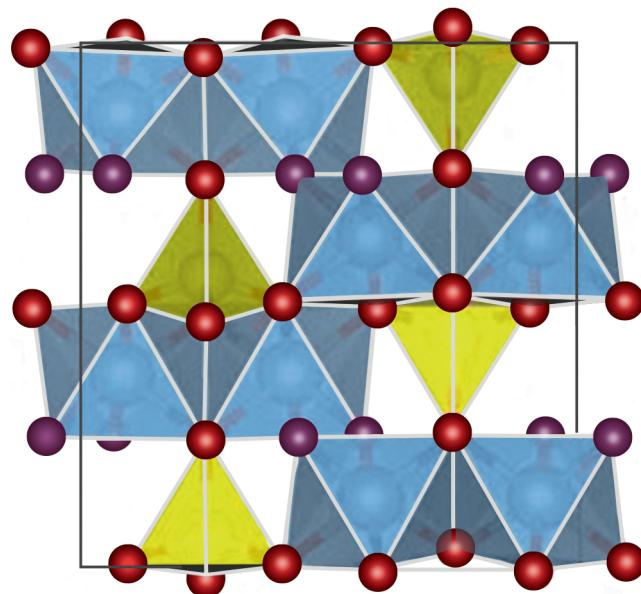


Рис. 17. Проекция структуры топаза на плоскость (100). Се-рым цветом выделены Al-октаэдры, а желтым цветом — SiO<sub>4</sub> тетраэдры

обладает широким полем стабильности вплоть до давления 12 ГПа и температуры 1100 °C [Huang, et al., 2020]. Наряду с фазой A топаз оказывается продуктом трансформации лавсонита при давлении >9 ГПа. При дальнейшем повышении давления и температуры происходит взаимодействие топаза-OH с кремнеземом SiO<sub>2</sub> с образованием фазы Egg AlSiO<sub>3</sub>OH, а далее при повышении температуры происходит дегидратация топаза и образование кианита Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

Структура топаза известна с конца 1920-х годов. Ее основу составляет 4-слойная плотнейшая упаковка ABAC из чередующихся слоев, образованных анионами кислорода и химически разнородных, содержащих одновременно OH и O и имеющих состав (OH)<sub>2</sub>O (рис. 17). Важнейший структурный элемент топаза — ступенчатые колонки из попарно связанных по ребрам AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> октаэдров, по форме напоминающие коленчатый вал. Связи между соседними колонками укрепляются с помощью SiO<sub>4</sub> тетраэдров, и в результате формируется полиздрический каркас.

В наиболее глубоких частях переходной зоны фаза Egg AlSiO<sub>3</sub>OH, найденная во включениях внутри глубинных природных алмазов из алмазоносной провинции Жуина (Juina), штат Мату-Гросу, Бразилия [Wirth, et al., 2007; Kaminsky, 2012], является одним из основных транспортеров воды в глубинных геосферах. Эта функция фазы Egg особенно может проявиться в породах, не содержащих рингвудит в нижней половине переходной зоны, минералы которой наиболее богаты водой [Pearson, et al., 2014; Smith, et al., 2016]. В то же время эксперименты при высоких давлениях и температурах подтверждают, что топаз-OH и фаза Egg образуются в гидрослюдистой составляющей осадочных пород в верхней мантии начиная с глубин >150 км [Ono, 1998].

Для ряда DHMS соединений — фазы D [Pamato, et al., 2015], фазы H [Liu, et al., 2018] и суперводной фазы B [Kakizawa, et al., 2021] характерно изоморфное замещение Mg на Al. Однако состав фазы Egg соответствует беспримесной формуле AlSiO<sub>3</sub>OH и лишь в результате экспериментов при высоком давлении удалось синтезировать ее аналог с частичным замещением Al на Mg.

Как отмечено выше, в Al-содержащей системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (рис. 16) в условиях земной коры наиболее устойчивы содержащие анионы OH<sup>-</sup> слоистые силикаты каолинит и пирофиллит. При повышении давления в этой системе зафиксировано образование сначала фазы Pi Al<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>, а затем — гидроксилсодержащего топаза Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>. При более высоком давлении 11 ГПа и температуре 700 °C получена фаза Egg AlSiO<sub>3</sub>(OH) с отношением Al:Si = 1:1 [Eggleton, et al., 1978]. Дальнейшие исследования подтвердили ее устойчивость при давлении 17,7 ГПа и температуре 1300 °C [Schmidt, et al., 1998]. В связи с этими результатами предполагается, что фаза Egg может заместить OH-топаз и кианит в субдукционных литосферных блоках внутри переходной зоны.

Фаза Egg обладает плотной структурой, подобной стишиовиту (рис. 18, а), и устойчива вплоть до давления 22 ГПа и температуры 1500 °C [Fukuyma, et al., 2017]. В ее Ga,Ge-аналоге GaGeO<sub>3</sub>OH возможные структурные трансформации установлены при 4 и 14 ГПа [Spivak, et al., 2025]. Эксперименты, связанные с изучением субсолидусного взаимодействия между основными компонентами субдукционных блоков (перидотитом, базальтом срединно-океанических хребтов (MORB) и океаническими осадками) при давлении 24 ГПа и температуре 1400 °C, недавно позволили синтезировать Mg-содержащую фазу Egg с 35 % замещением Al на Mg [Bindi, et al., 2020] (рис. 18, б). Ее состав соответствует формуле (Al<sub>0.65</sub>Mg<sub>0.35</sub>)SiO<sub>2.65</sub>(OH)<sub>1.35</sub> в результате изоморфного замещения по схеме: <sup>VI</sup>Al<sup>3+</sup> → <sup>VI</sup>Mg<sup>2+</sup> + H<sup>+</sup>. Полное замещение Al по этой схеме гипотетически должно привести к кристаллизации Mg-фазы Egg MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Это соединение представляет собой полиморф фазы H, представителя Mg-содержащих «алфавитных» фаз, и может оказаться не только переносчиком, но и главным концентрирователем воды в переходной зоне [Welch, 2023]. Структура этой моноклинной фазы с молярным объемом, близким фазе H, была теоретически смоделирована. В отличие от фазы H, устойчивой в чрезвычайно широком интервале глубин, она может оказаться стабильной лишь в определенных химических обстановках внутри нижней мантии [Solomatova, et al., 2022].

Фаза Egg (AlSiO<sub>3</sub>OH) [Eggleton, et al., 1978; Schmidt, et al., 1998] может присутствовать во всем диапазоне глубин мантийной переходной зоны и несколько ниже, но уже в верхней части нижней мантии при давлении 25–30 ГПа она распадается на δ-AlOOH и стишиовит [Wang, et al., 2022; Sano, et al.,

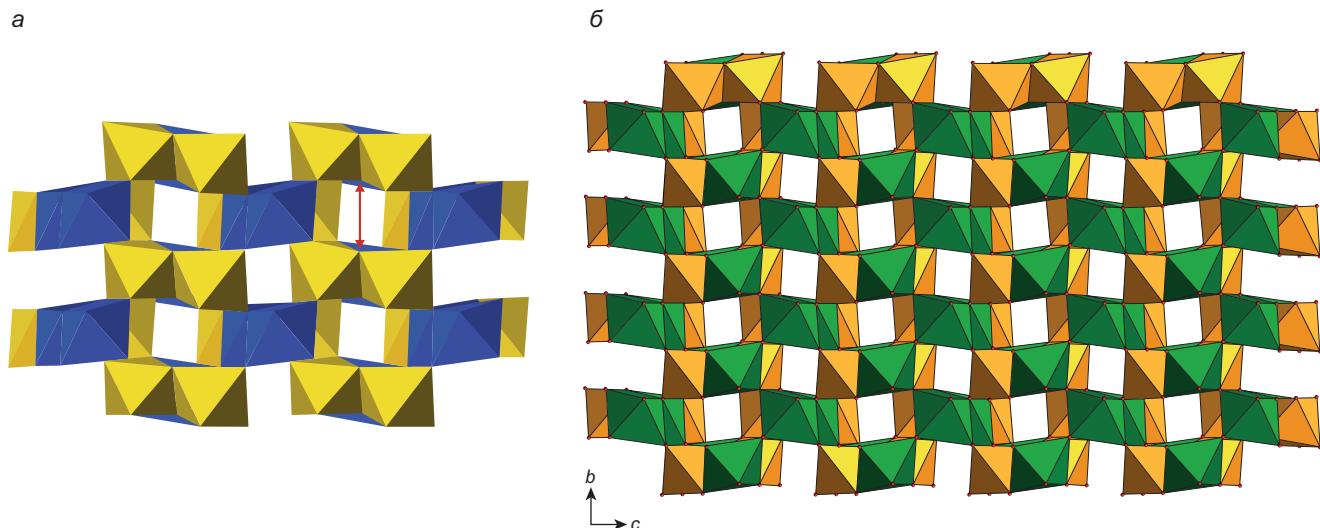


Рис. 18. Структура фазы Egg  $\text{AlSiO}_3(\text{OH})$ :  $\text{AlO}_6$  октаэдры — желтый цвет и  $\text{SiO}_6$  октаэдры — синий цвет. Красной стрелкой обозначена водородная связь  $\text{O}(\text{H})\dots\text{O}$  внутри каналов октаэдрического каркаса (а) [Welch, 2023]. Структура Mg-содержащей фазы Egg с колонками из связанных по ребрам октаэдров  $(\text{Al},\text{Mg})\text{O}_6$  (желтый цвет) и  $\text{SiO}_6$  октаэдров (зеленый цвет) (б), по [Bindi, et al., 2020]

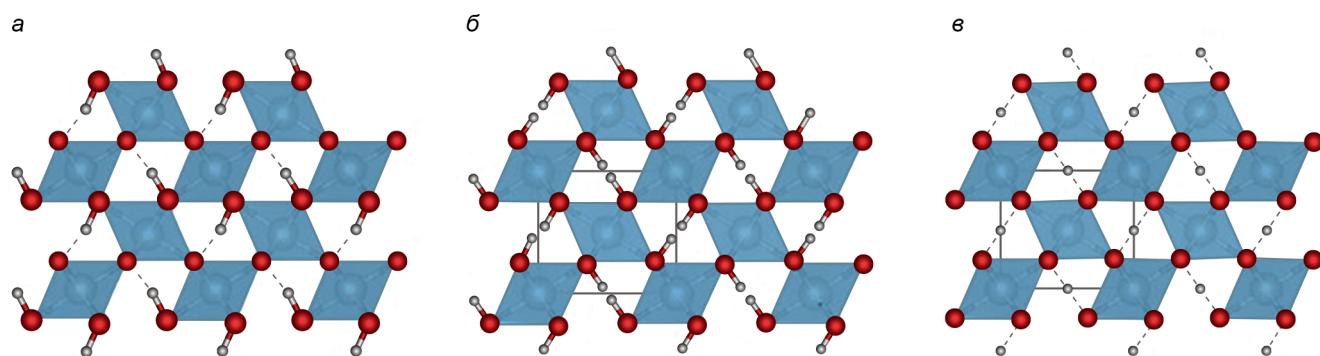


Рис. 19. Структура  $\delta\text{-AlOOH}$  при атмосферном давлении, пространственная группа  $P2_1nm$  (а) и при высоком давлении, пространственная группа  $Pnmm$ : с разупорядоченными Н-связями в интервале  $P=9\text{--}18$  ГПа (б), а также при  $P>18$  ГПа с симметричными Н-связями (в); по [Simonova, et al., 2020]

2004; Abe, et al., 2018]. Эта модификация  $\delta\text{-AlOOH}$  была получена в результате реакции пиропа и воды при давлении 21 ГПа и температуре 1000 °C [Suzuki, et al., 2000]. В качестве сопутствующих ей соединений установлены мейджорит и фаза Egg. Плотность  $\delta\text{-AlOOH}$  3,533 г/см<sup>3</sup> оказалась на 4,48 и 15,04 % выше, чем у  $\alpha\text{-AlOOH}$  (диаспора) и  $\gamma\text{-AlOOH}$  (бемита), соответственно.

Фаза  $\delta\text{-AlOOH}$  имеет широкое поле стабильности и считается из одним из основных транспортеров воды в нижнюю мантию вплоть до ее основания [Duan, et al., 2018]. В результате реакции между глиноземсодержащим бриджманитом и водой образуется обедненный глиноземом бриджманит со структурами типа перовскита и постперовскита, а также твердый раствор с участием  $\delta\text{-AlOOH}$  и фазы Н ( $\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$ ), который обозначается как  $\delta\text{-H}$  [Ohira, et al., 2014]. Между обоими компонентами этого твердого раствора есть очевидная структурная близость, определяемая их подобием со структурным типом  $\text{CaCl}_2$  — ромбически искаженного рутила (рис. 19). При давлении 68 ГПа и температуре 1730 °C фаза  $\delta\text{-H}$  твердый раствор содержит

56 мол. %  $\delta\text{-AlOOH}$  и 44 мол. % фазы Н  $\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$ . Эти результаты имеют существенное значение, поскольку твердый раствор  $\delta\text{-H}$  может существовать с обедненным Al перовскитом и постперовскитом, способствуя водному транспорту непосредственно в основание нижней мантии. В дальнейшем было показано, что движение  $\delta\text{-AlOOH}$  вместе с пирито-подобным  $\text{FeOOH}_x$  возможно еще глубже при  $P, T$ -параметрах 104–126 ГПа и 1750–2500 K в случае  $\delta\text{-AlOOH}$ , а также 112–123 ГПа и 1750–2300 K в случае  $\text{FeOOH}_x$ , т. е. фактически на границе мантии — ядро [Yuan, et al., 2019].

**Водосодержащие минералы переходной зоны.** Мантия остается громадным резервуаром воды внутри Земли. Водород в форме  $\text{H}_2\text{O}$  и гидроксил-иона ( $\text{OH}^-$ ) входит в состав многих минералов земной коры. Однако существенная часть воды в глубинах Земли содержится в виде  $\text{OH}^-$ -групп, участвующих в структурах номинально безводных минералов. Это прежде всего обычные силикатные минералы (оливин, гранат и пироксены), слагающие глубинные породы, с аналогичным гидротермальным замещением в кристаллической структуре кремнекислородных

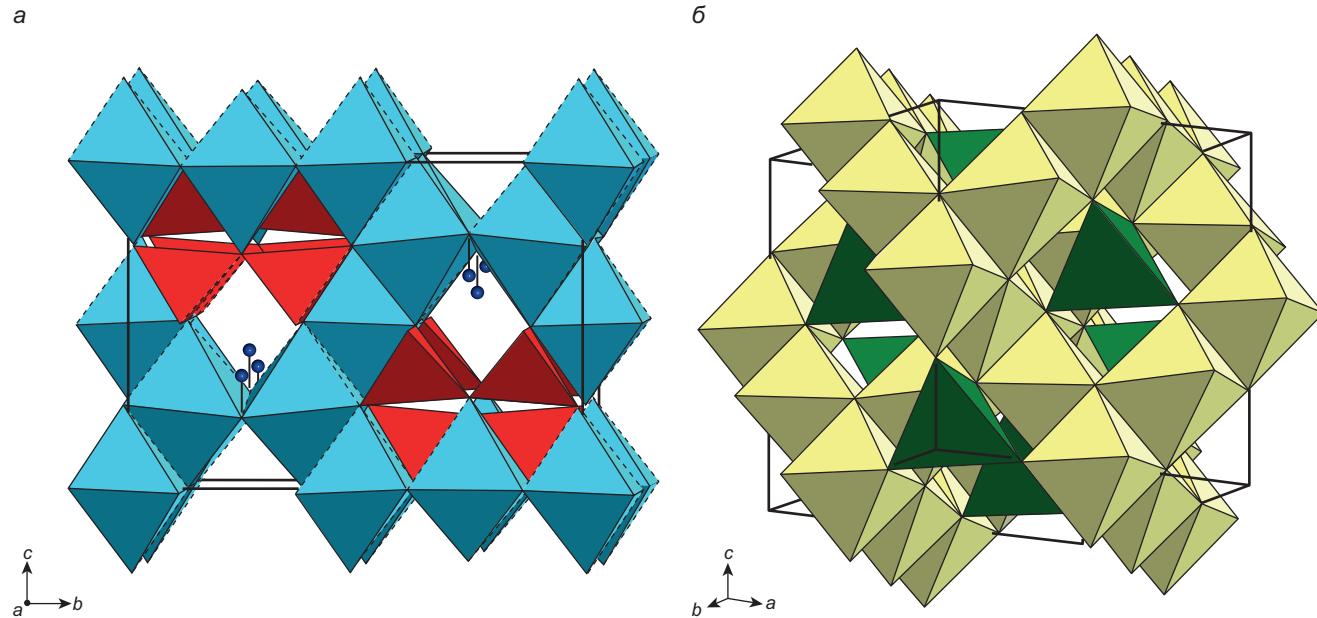


Рис. 20. Структура вадслеита  $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  (а). Красным цветом выделены группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  из связанных по вершинам тетраэдров, голубым цветом показаны Mg-октаэдры. Маленькие синие шары — протоны, дополняющие валентными усилиями анионы кислорода, не участвующие в  $\text{SiO}_4$  тетраэдрах. Структурный тип шпинели (б)

тетраэдров  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  на несколько большие по размеру тетраэдры  $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$  [Sclar, 1970; Рагозин и др., 2014; Pearson, et al., 2014]. Практически все номинально безводные минералы (NAM), включая основные мантийные минералы — оливин, пироксен, гранат, могут содержать водород, связанный с атомами кислорода в вершинах координационных полиэдров [Churakov, et al., 2003].

Учитывая огромную массу мантии Земли, даже минимальное количество воды, сосредоточенное в номинально безводных фазах в таком состоянии, может в несколько раз превышать количество воды в современной гидросфере, несмотря на дегазацию мантии в результате вулканической деятельности, происходившей особенно интенсивно в первые 500 млн лет формирования планеты [Allegre, et al., 1987].

Полученные при высоких давлениях рентгенографические данные позволяют заключить, что структура оливина оказывается устойчивой вплоть до давлений 13,8 ГПа, соответствующих глубинам ~410 км, ниже которых допускается образование вадслеита ( $\beta$ -фазы с оливиновым составом  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) с объединенными в диортогруппы Si-тетраэдрами (рис. 20, а). При этом в структуре вадслеита образованные исключительно октаэдрами слои чередуются со слоями из октаэдров и диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Эта особенность полидрического каркаса вадслеита послужила основанием для первого названия его синтетического аналога — «модифицированная шпинель».

Соответствующий ракурс структуры шпинели представлен на рис. 20, б. Вадслеит рассматривается как важнейший компонент переходной зоны. Хотя вадслеит не содержит воду, его структурное исследо-

вание выявило недостаток в сумме валентных усилий у аниона  $\text{O}^{2-}$ , не участвующего в Si-тетраэдрах и координированного лишь пятью атомами Mg [Kudoh, et al., 1996]. Это позволило допустить вхождение в структуру некоторого количества протонов, образование групп  $\text{OH}^-$  и объяснить присутствие в минерале до 3 масс. % воды.

На больших глубинах внутри переходной зоны (520 км) происходит трансформация  $\beta$ -фазы в шпинелеподобную  $\gamma$ -модификацию оливина, рингвудит, характеризующуюся правильными Si-тетраэдрами и почти неискаженными катионными октаэдрами. Структурная преемственность в процессе этих переходов становится особенно понятной благодаря общим для оливина и для шпинели октаэдрическим колонкам из октаэдров. До недавнего времени не было реальных подтверждений присутствия воды, растворенной в глубинных силикатах. Однако в работе [Pearson, et al., 2014] было описано включение рингвудита в сверхглубинном алмазе из переходной зоны с содержанием воды более 1 %.

Помимо оливина, в последние годы было установлено, что в структурах некоторых других формально безводных минералов, таких как гранат, вадслеит и рингвудит, могут также содержаться гидроксильные группы  $\text{OH}$ . По ряду оценок в вадслеите и рингвудите ( $\beta$ -и  $\gamma$ - $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , соответственно) содержание воды достигает 1–2 масс. %. Поэтому они обычно упоминаются среди главных аккумуляторов воды в переходной зоне (410–660 км), запасы которой превышают объем мирового океана. При этом даже незначительное содержание воды (0,1 масс. %) в переходной зоне эквивалентно покрывающей всю поверхность Земли водной оболочке мощностью в 1 км. С кристаллохимической точки зрения эта осо-

бенность состава формально безводных вадслеита и рингвудита определяется заменой в их структурах части анионов  $O^{2-}$  на гидроксильные группы  $OH^-$ . Предпосылками для этого в структуре вадслеита служит присутствие атома О, который не участвует в  $SiO_4$  тетраэдрах, а координирован лишь пятью атомами Mg и возможностью изоморфизма по схеме:  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + H^+$  [Smith, 1994]. Наряду с ней, согласно [Wang, et al., 2025] в водосодержащих алюмосиликатах из погружаемых в мантийную переходную зону вместе с литосферными плитами осадочных пород возможны замещения и по другим схемам:  $Si^{4+} \rightarrow$  вакансия +  $4H^+$ ;  $Al^{3+} \rightarrow$  вакансия +  $3H^+$ , допускаемые, в частности, в топазе-ОН при давлении 17 ГПа и температуре 1800 °C.

**Минералы нижней мантии.** Детальный анализ источников воды и ее главных аккумуляторов в нижней мантии представлен в работе [Каминский, 2018]. При этом отмечено, что среди минералов нижней мантии преобладают номинально безводные бриджманит, ферропериклаз, дейвмаит и стишовит [Lin, et al., 2020], присутствие которых подтверждено их находками в кристаллах алмаза. Однако современные спектроскопические данные указывают на вхождение в их структуры гидроксильных групп  $OH^-$  и, таким образом, присутствие воды в бриджманите оценено в 0,14–0,18 масс. %, а в ферропериклазе и стишовите — на 1–2 порядка меньше. Среднее содержание воды в нижней мантии составляет всего ~0,15 масс. % [Каминский, 2018]. Тем не менее, учитывая более, чем 2000 км мощность нижней мантии количество запасенной в ней воды в разы превышает массу океанов на поверхности Земли.

Как отмечено выше, некоторое количество воды поставляется в нижнюю мантию погружающимися литосферными плитами. Вода, выделяющаяся при распаде антигорита, минералов группы гумита и других фаз, в холодных зонах субдукционных плит с температурой обычно ~550 °C и давлением ~5,1 ГПа становится не только компонентом состава более плотных гидратированных магниевых силикатных фаз (DHMS), таких как фазы A, E, D, суперводная фаза B и H, но и может быть перенесена ниже сейсмического разрыва 660 км [Frost, 1999; Komabayashi, et al., 2005].

Однако эти Mg,Si-соединения разрушаются при температурах ниже, чем типичные мантийные геотермы (рис. 21), и, как следствие, они не могут становиться долгосрочными резервуарами воды в нижней мантии. Поэтому возникает важный вопрос, могут ли они образовать твердые растворы, которые способны повысить их термическую стабильность в нижнемантийных условиях. Оказалось, что одним из потенциальных стабилизирующих компонентов водосодержащих фаз при нижнемантийных давлениях является Al. Например, Al-содержащая Mg-фаза D разрушается при температуре ~1 600 °C, что примерно на 200 °C выше, по сравнению с беспримесной Mg-фазой D. Одна из наиболее высо-

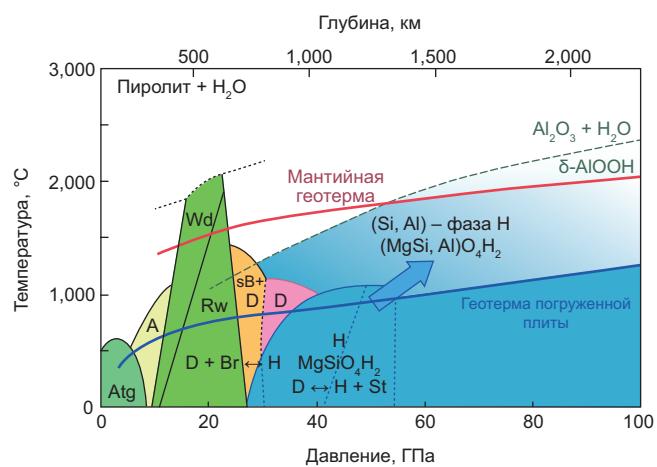


Рис. 21. Поля устойчивости основных водосодержащих фаз в системе пиролит + 2%  $H_2O$  внутри погружаемых в процессе субдукции плит вплоть до глубинных частей нижней мантии, по [Nishi, et al., 2014]. Геотермы рассчитаны для внутренних частей более холодных погруженных литосферных плит; их наружные верхние области сильно гидратированы в результате взаимодействия с морской водой. А, D, H — «алфавитные» фазы, sB — суперводная фаза B, Atg — антигорит, Br — бриджманит, Wd — вадслеит, Rw — рингвудит, St — стишовит

кобарических «алфавитных» фаз H, характерная в первую очередь для нижней мантии, также может содержать Al, образуя более термостойкий твердый раствор с изоструктурной ей фазой  $\delta$ -AlOOH.

Фаза D содержит более 10 масс. %  $H_2O$ , но как компонент нижней мантии она стабильна только в погруженных холодных плитах на глубинах менее 1200 км. Кроме того, экспериментально подтверждено, что синтетические аналоги важнейших компонентов нижней мантии (формально безводного перовскитоподобного бриджманита  $MgSiO_3$  и магнезиовюстита  $(Mg,Fe)O$ ) содержат около 0,2 масс. %  $H_2O$ , а в синтетическом аналоге дейвмаита  $CaSiO_3$  это количество возрастает до 0,4 масс. % [Murakami, et al., 2002]. Полосы поглощения гидроксильных групп OH в этих кристаллах с составами, соответствующими Mg-перовскиту и магнезиовюститу были подтверждены данными инфракрасных микроспектроскопических исследований. Таким образом, в нижней мантии Земли может храниться примерно в пять раз больше воды, чем в современных поверхностных океанах. Поля устойчивости главных водосодержащих соединений внутри большей части нижней мантии приведены на рис. 21.

Результаты изучения устойчивости при высоких давлениях и температурах водосодержащих минералов осадочных пород и базальтов срединно-океанических хребтов (MORB) указывают на возможность связанных с ними фазовых трансформаций. В подверженных этим воздействиям гидратированных осадочных породах стабильной водосодержащей фазой при давлении 15 ГПа является фаза Egg ( $AlSiO_3OH$ ) [Ono, 1998]. Проведенное исследование методом рентгеновской дифракции *in situ* с использованием синхротронного рентгено-

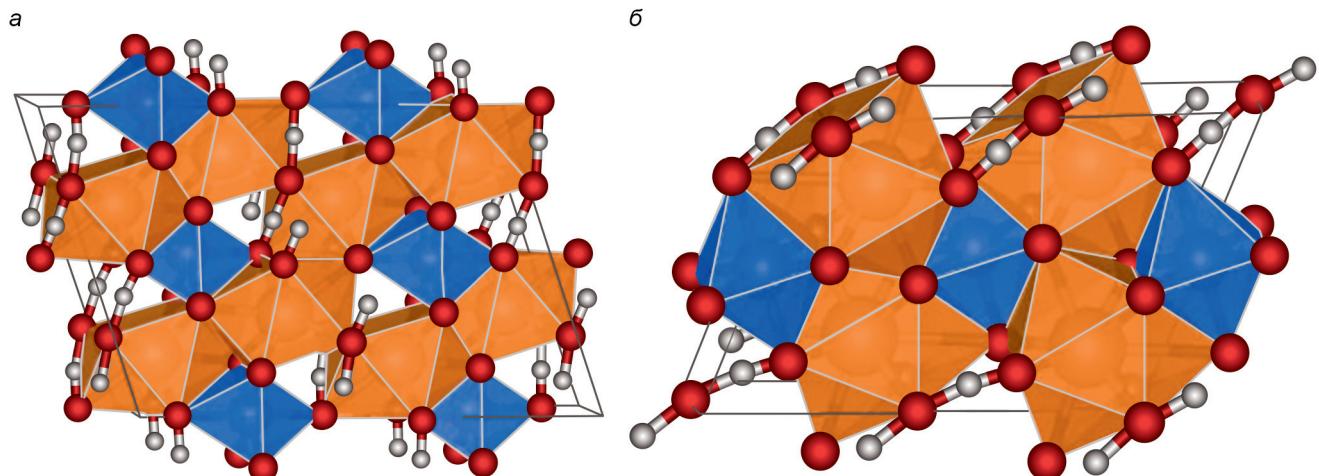


Рис. 22. Структуры полиморфов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$ : *а* —  $\alpha$ , *б* —  $\beta$  (с разрешения издателя [Li, et al., 2022])

новского излучения обнаружило, что фаза Egg стабильна, по крайней мере, до 31 ГПа и далее в верхних горизонтах нижней мантии распадается на  $\delta$ -АлOОН и стишовит при еще более высоком давлении [Abe, et al., 2018; Suzuki, 2022].

Следует напомнить, что верхняя мантия по сравнению с переходной зоной рассматривается как относительно сухая [Litasov, Ohtani, 2003]. Переходная зона, наоборот, считается основным аккумулятором воды благодаря ее высокому содержанию (2–3 масс. %) в вадслейте и рингвудите  $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$  [Kohlstedt, et al., 1996]. Однако способность нижней мантии накапливать воду остается предметом дискуссионным. Ее содержание в перидотитах этой оболочки оценивается в 0,12 масс. % или максимально  $3,62 \times 10^{24}$  г в нижней мантии [Litasov, Ohtani, 2003]. Это количество в 2,6 раза больше современной массы океанов и сопоставимо с содержанием воды, потенциально сосредоточенной в переходной зоне.

Состав перидотита нижней мантии включает ~80 масс. % Mg-перовскита (бриджманита), ~15 масс. % ферропериклаза и ~5 масс. % Ca-перовскита (дейвмаоита) [Frost, Myhill, 2016]. Среди этих минералов наибольшее содержание воды допускается в Ca-перовските, за которым следуют Mg-перовскит и ферропериклаз. В частности содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в Al-содержащем аналоге Ca-перовскита, синтезированном при давлении 25 ГПа и температуре 1900 °C, составляет около 0,51 масс. %, а в Mg-перовските оно лежит в интервале 0,14–0,18 масс. %. Хотя содержание воды в ферропериклазе ~ в 10 раз меньше по сравнению с перовскитом, отмечено, что оно также растет с увеличением примеси Al и при повышении температуры. Примесь Al в этих образцах неслучайна, поскольку замена Si и Mg на Al или  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно в перовските и в периклазе может привести к образованию кислородных дефектов, которые потенциально способны поглощать водород. Поэтому растворимость  $\text{H}_2\text{O}$  увеличивается с ростом содержания  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  [Litasov, Ohtani, 2003].

Согласно [Каминский, 2018], одним из возможных источников воды в нижней мантии может быть первичная вода, сохранившаяся в ней, начиная с ранней стадии развития Земли. Модельные представления о связанном с этим заключением процессе представлены ниже.

**Водосодержащие минералоподобные фазы ранней Земли.** Изучение водосодержащих фаз, возможных в самых глубоких геосферах, расширяет представления о геологической истории Земли. Как отмечено выше, близкое отношение дейтерия к водороду (D/H) у воды на Земле и у водосодержащих минералов хондрических метеоритов указывает на вероятность ее космического происхождения. Однако разогрев Земли в процессе ее аккреции должен был привести к испарению воды из таких минералов, а сохраниться она могла лишь на самой ранней стадии ее геологической истории в глубинных геосферах. При этом в качестве возможных водных резервуаров рассматриваются водосодержащие Mg-силикаты, поскольку Mg, Si и O являются наиболее распространенными химическими элементами в мантии Земли.

Согласно результатам теоретического моделирования [Li, et al., 2022], в раннюю эпоху эволюции Земли могли сформироваться два полиморфа  $\text{Mg}_2\text{SiO}_5\text{H}_2$  ( $\alpha$ - и  $\beta$ -), содержащие 11 %  $\text{H}_2\text{O}$  и стабильные при очень высоких давлениях 262–338 ГПа и >338 ГПа, соответственно. Они также могли накапливать значительные количества воды, и их структуры, содержащие восьмивершинные  $(\text{Mg},\text{O})$ -полиэдры (двухшапочные тригональные призмы в  $\alpha$ -полиморфе), девятивершинные  $(\text{Mg},\text{O})$ -полиэдры (сдвоенные квадратные антипризмы в  $\beta$ -полиморфе) и октаэдры  $\text{SiO}_6$ , показаны на рис. 22.

Соответствующая модель образования воды в недрах Земли, связанной с этими силикатами, может быть кратко изложена следующим образом (рис. 23). В первые десятки миллионов лет истории Земли, когда расплавленное железо опускалось в центр

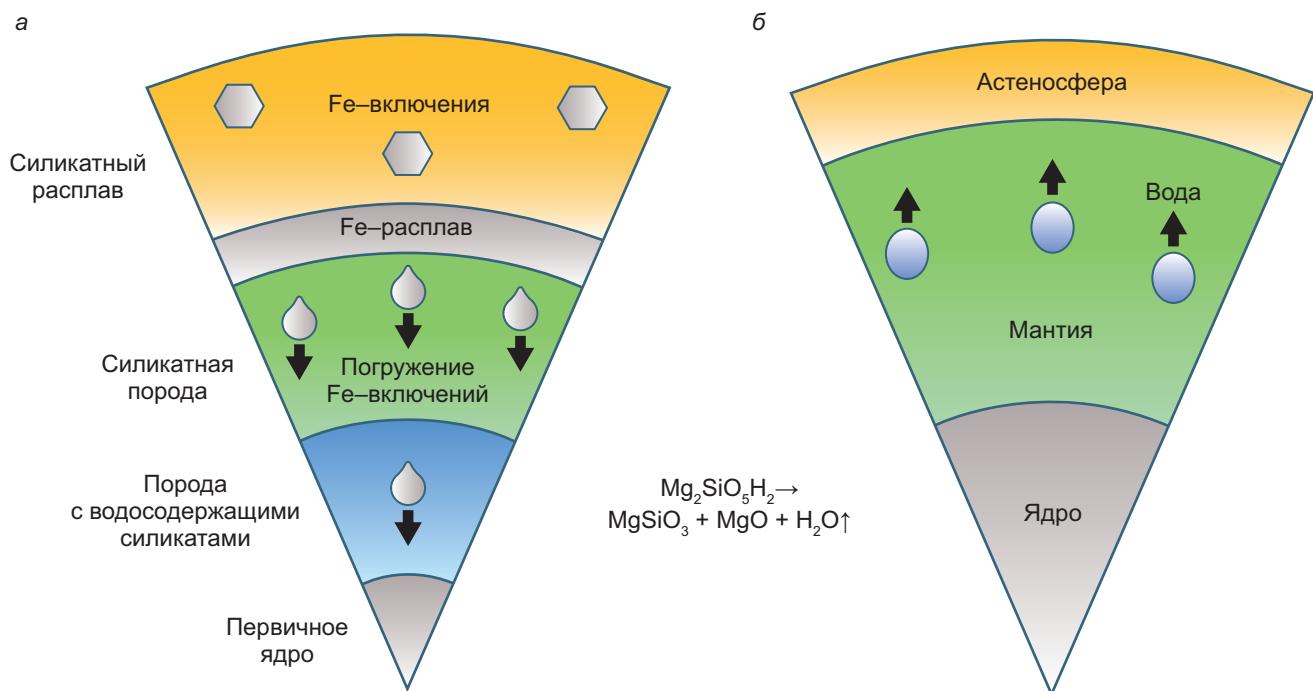


Рис. 23. Модель образования воды с участием полиморфов  $Mg_2SiO_5H_2$  (с разрешения издателя [Li, et al., 2022]). Ранняя Земля: высокотемпературная стадия дифференциации вещества с формированием первичного ядра (а) и после формирования ядра (б)

планеты, а более легкие силикаты перемещались в область меньших глубин, предсказанное соединение  $Mg_2SiO_5H_2$  было вытеснено в менее плотные зоны и постепенно начало разлагаться. Давление в мантии, куда оно переместилось из прото-ядра, было слишком низким для его существования. Бриджманит, периклаз и вода — наиболее вероятные продукты его распада.

Через 100 миллионов лет вода вышла на поверхность Земли. В этом случае вода сохранилась под ударами астероидов, так как в эту эпоху она еще не достигла поверхности. Стоит добавить, что Марс слишком мал, чтобы создать высокое давление, необходимое для стабильности таких водных высокобарических  $Mg$ -силикатов.

Поскольку  $Mg$ ,  $Si$  и  $O$  являются одними из наиболее распространенных химических элементов в мантии Земли, водоносные  $Mg$ -силикаты рассматриваются как возможные резервуары  $H_2O$  на разных этапах геологической истории.

**Содержание воды в ядре Земли.** Присутствие воды в глубинных оболочках существенно влияет на геодинамику нашей планеты, во многом определяя упругие и электропроводящие свойства мантийных пород. Современные оценки бюджета и распределения воды на Земле имеют большие неопределенности, большая часть которых связана с недостатком информации о глубинах Земли. Последние исследования показывают, что Земля могла получить значительное количество воды на ранних этапах своей эволюции из богатой водородом солнечной туманности и что значительная часть присутствующей в Земле воды могла попасть в ее ядро [Li, et al., 2020]. Тем самым оно может выступать в качестве основного водного резервуара.

Приведенные в [Li, et al., 2020] расчеты распределения воды между железом, главным компонентом ядра Земли, и силикатным расплавом при давлении 20–135 ГПа и температуре 2 800–5 000 К указывают на ее сидерофильную природу. Железо — наиболее распространенный химический элемент в ядре Земли, в составе которого он имеет ~85,5 масс. % [Пущаровский, 2019]. Соответственно 95 масс. % воды, присутствующей в ядре, должно быть сосредоточено в форме закаленных соединений с общей формулой  $FeHx$ . Конечно, это значение зависит от количества воды, растворенной в силикатном расплаве при формировании ядра, что в свою очередь связано с процессами аккреции Земли и мантийной дифференциацией. Это означает, что если один водный океан, который мы видим на поверхности Земли, выделился из мантии во время или сразу после формирования ядра, то ядро должно содержать минимум пять водных океанов.

Присутствие большого количества водорода в ядре может изменить его сейсмические, электрические и тепловые свойства. В настоящее время состав ядра остается дискуссионным, поскольку у него наблюдается дефицит значений плотности и пониженные скорости сейсмических волн. Вместе с тем, при содержании водорода ~1 масс. % во внешнем ядре достигается соответствие между расчетными и измеренными величинами сейсмических скоростей и плотности [Umemoto, Hirose, 2015]. Таким образом, подтверждается заключение о том, что водород может быть основным легким элементом в ядре. Значения плотности ядра могут быть получены на основе его предполагаемого химического состава, а также исходя из закона Ф. Бёрча, устанавливающего линейную зависимость между скоростью

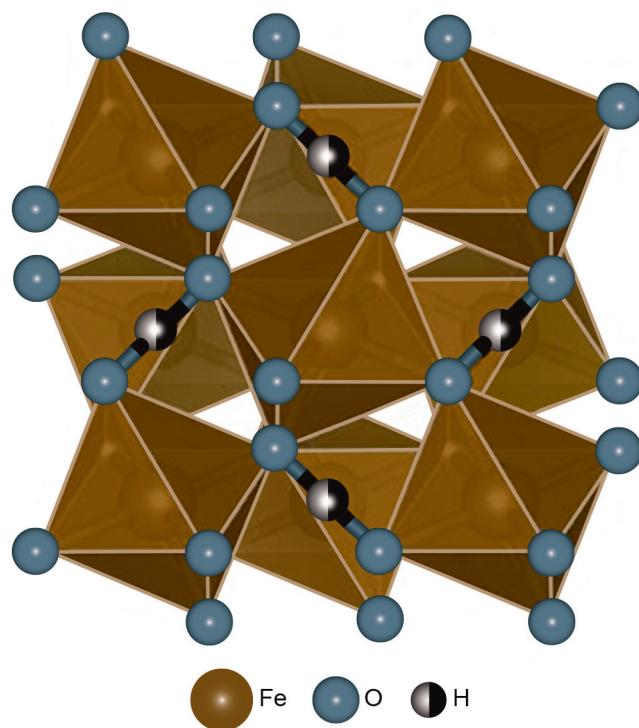


Рис. 24. Структурный тип пирита, в котором может кристаллизоваться  $\text{FeO}_2$  — продукт трансформации гематита, наиболее распространенного оксида железа, и воды на поверхности Земли. В данном случае структура соответствует химической формуле  $\text{FeO}_2\text{H}_{0.5}$  с коэффициентом заселенности 0,5 у атомов водорода, показанных наполовину закрашенными черном цветом маленькими шариками, по [Hu, Liu, 2021]

продольных сейсмических волн в горных породах и их плотностью. Приведенное выше допущение сопровождается несколько неожиданными выводами, поскольку присутствие 1 масс. % водорода в ядре эквивалентно содержанию водорода в  $\sim 130$  океанах воды. Используя приведенные в [Li, et al., 2020] коэффициенты распределения водорода между железом и магматическим расплавом при 50 ГПа и 3 500 К, получается, что содержание воды в мантии равно  $\sim 23$  океанам воды. Учитывая, что сейчас на поверхности находится один океан, это означает, что в нынешней мантии должно быть 22 океана воды, что превышает даже самые оптимистичные пределы насыщения водой мантии, если только бриджманит не способен включить в себя гораздо больше воды, чем предполагается в настоящее время.

Возможные источники воды в ядре, а это могут быть не только молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , но также катионы  $\text{H}^+$  и группы  $\text{OH}^-$ , в последние годы рассматриваются в ряде публикаций. Результаты проведенных экспериментов позволили заключить, что соединения с основными пордообразующими элементами, такими как Fe и O, обладают весьма необычной стехиометрией при повышении давления до нескольких десятков ГПа [Lavina, et al., 2011]. Первоначально предсказанная в бинарной системе Fe — O пиритоподобная фаза  $\text{FeO}_2$  была в дальнейшем получена экспериментально в соответствии с реакцией  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{FeO}_2$  при давлениях выше 75 ГПа,

которые эквивалентны глубинам 1800–2900 км [Hu, et al., 2016], т. е. глубоким горизонтам внутри нижней мантии.

Первый этап образования этого соединения в мантии может быть связан с формированием гетита  $\text{FeOOH}$  в результате реакции гематита, наиболее распространенного оксида железа, и воды на поверхности Земли. Далее в процессе субдукции гетит вместе с погружающейся плитой переносится в мантию, где на глубине более 1800 км образуется богатый кислородом плотный оксид железа  $\text{FeO}_2$ , со структурой пирита (рис. 24) и водород:  $2\text{FeOOH} = 2\text{FeO}_2 + \text{H}_2$ . Тяжелый оксид  $\text{FeO}_2$  погружается дальше, до уровня  $\text{D}''$ , т. е. до границы мантия–ядро, а освободившийся водород движется вверх, в сторону поверхности (рис. 25). Необычным свойством оксида  $\text{FeO}_2$  является его способность принимать в своей плотной структуре такие легкие элементы, как H и He с образованием тройных соединений  $\text{FeO}_2\text{H}$  [Hu, et al., 2017; Nishi, et al., 2017] и  $\text{FeO}_2\text{He}$  [Zhang, et al., 2018]. В результате, по прогнозам, эти фазы являются кандидатами на сохранение легких летучих элементов в глубоких недрах Земли.

Вместе с тем несколько позже трансформация гетита была рассмотрена на основе иного процесса [Nishi, et al., 2017]. При этом экспериментально была установлена возможность образования полиморфа  $\text{FeOOH}$  также с пиритовой структурой (рис. 24) в интервале давлений 120–130 ГПа и температур 1400–1500 К, т. е. в условиях нижней мантии. В основании мантии этот пиритоподобный диоксид трансформируется в  $\eta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со структурой постперовского, освобождая молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс, протекающий на границе мантия–ядро, может способствовать присутствию водорода во внешнем ядре и образованию гидрида железа  $\text{FeH}_x$  со структурой, построенной по принципу двойной гексагональной плотнейшей упаковки [Nishi, et al., 2017]. При взаимодействии железа и воды при меньшем давлении 78 ГПа и температуре 2 000 К образуется смесь этого гидрида  $\text{FeH}_x$  с  $\text{FeO}_2\text{H}_x$  со структурой пирита [Yuan, et al., 2019].

Эти результаты можно связать с геохимией водорода. Согласно современным геохимическим данным, содержание водорода в Земле оценивается в 0,03 масс. %. При этом в мантии, составляющей большую часть объема планеты, эта величина не превышает 0,01 масс. %, тогда как в ядре она увеличивается до 0,06 масс. %. Соответственно, по некоторым оценкам, количество водорода в ядре должно быть в 10 000 раз больше по сравнению с гидросферой [Nishi, et al., 2017].

**Заключение.** Очевидно, что формы концентрации водорода в глубинных оболочках Земли, по-прежнему, остаются предметом для будущих дискуссий. Вместе с тем сейчас рассмотренные результаты изучения этой проблемы расширяют представления о процессах, связанных с землетрясениями, вулканической активностью, поддержанием

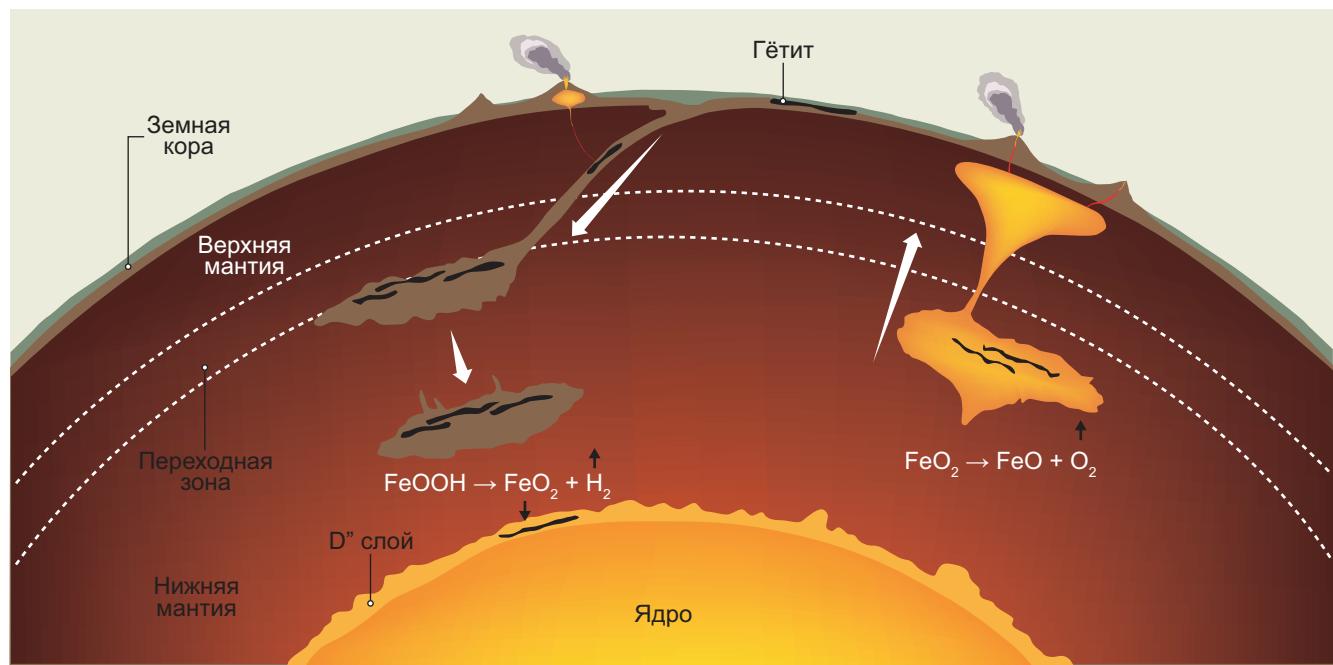


Рис. 25. Формализованное представление трансформации гетита в условиях нижней мантии с образованием  $\text{FeO}_2$  (структурный тип пириита), по [Hu, et al., 2016; Yagi, 2016]

Таблица 1

Основные аккумуляторы воды в глубинных геосферах

| Земная оболочка                                  | Минерал   | Формула  | Содержание воды (масс. %)  | Давление(ГПа)/Температура, К   |
|--|---|--|--|--|
| Кора и верхняя мантия                            | Антигорит<br>Хлорит<br>Тальк  | $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$<br>$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$<br>$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  | 12<br>13<br>4,8  | 0 — 6/900<br>0 ~5/ ~1100<br>0 ~6/ ~1100  |
| 200 км   | 10 Å фаза (ТАР)<br>Mg-сурсассит<br>Лавсонит<br>НАРЫ (водный Al-пироксен)<br>Фенгит<br>11,5 Å (23 Å) фаза<br>Фаза Hyso (водный соросиликат)<br>Хондродит<br>Клиногумит | $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_6$<br>$\text{Mg}_5\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$<br>$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}_{2,1}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{1,1}\text{O}_6(\text{OH})_2$<br>$\text{K}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{OH})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$<br>$\text{Mg}_6\text{Al}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_7$<br>$\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_7(\text{OH})_3$<br>$\text{Mg}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$<br>$\text{Mg}_9\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ | 13<br>7,2<br>11,5<br>8,4<br>4,5–5<br>13<br>7,1<br>5,3<br>2,9     | 4 ~7/ ~1000<br>5 ~10/ ~1000<br>8/1070<br>5,4/720<br>11/1170<br>6,5~12/700~1000<br>6,5/700<br>9~13/1000~1400<br>4~12/ ~1300 |
| Глубинная часть верхней мантии и переходная зона | Фаза А<br>Фаза В<br>Суперводная фаза В<br>Фаза D<br>Фаза Е<br>Фаза Egg<br>Вадслеит<br>Рингвудит   | $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$<br>$\text{Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$<br>$\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_4$<br>$\text{Mg}_{1,14}\text{Si}_{1,73}\text{H}_{2,81}\text{O}_6$<br>$\text{Mg}_{2,3}\text{Si}_{1,25}\text{H}_{2,4}\text{O}_6$<br>$\text{AlSi}_3\text{OH}$<br>$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$<br>$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  | 12<br>2,4<br>5,1<br>17<br>11<br>7,5<br>1,8–2,3<br>1,0–1,25       | 6 ~14/1100<br>11 ~16/1300<br>20/1300<br>15 ~40/1300<br>15/1200<br>13 ~30/ ~1900<br>16,5/1673<br>16,5/1673                  |
| Нижняя мантия                                    | Фаза $\delta$ -AlOOH<br>Фаза Н<br>Твердый р-р Н- $\delta$<br>Бриджманит<br>Пост-перовският<br>Ферропериклиаз<br>Дейвмаоит<br>Стишовит                                 | $\text{AlOOH}$<br>$\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$<br>$(\text{Mg}_{0,07}\text{Si}_{0,07}\text{Al}_{0,86})\text{OOH}$<br>$\text{MgSiO}_3$<br>$\text{MgSiO}_3$<br>$(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$<br>$\text{CaSiO}_3$<br>$\text{SiO}_2$   | 15<br>10<br>15<br>0,14–0,18<br>1–2<br>0,2<br>0,4–0,51<br>$<0,18$ | 15 ~142/ ~2500<br>40 ~60/ ~1600<br>15 ~128/2200<br>25/1673<br>125/2500<br>25,5/1973<br>25,5/ ~1900<br><75–80/ ~2500        |

Примечание. При составлении таблицы использованы данные из работ [Ohtani, 2021; Ohtani, Ishii, 2024; Litasov, Ohtani, 2003; Каминский, 2018; Townsend, et al., 2016].

водного баланса планеты и о других актуальных вопросах современной геологии.

Представленные выше данные о главных аккумуляторах воды глубинных геосфер в несколько формализованной форме можно обобщить в виде таблицы.

В мало-глубинных частях верхней мантии (глубина <100 км) вода хранится в основном в водосодержащих минералах со слоистыми структурами. В более глубоких ее частях (>200 км) транспорт воды осуществляется преимущественно с их участием, например, фенгитом (максимальное давление и температура ~11 ГПа/900 °C), а также лавсонитом ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ~8 ГПа/800 °C [Schmidt, 1995]), фазой A ( $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$ , 14 ГПа/800 °C), 10 Å фазой ТАР ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ , 6,7 ГПа/700 °C) и 11,5 Å фазой.

Верхнемантийные перидотиты в составе погружаемых плит внутри переходной зоны могут сохранять  $\text{H}_2\text{O}$  на больших глубинах в таких соединениях, как «алфавитные» DHMS фазы (суперводная фаза B, фаза D ( $\text{Mg}_{1.14}\text{Si}_{1.73}\text{H}_{2.81}\text{O}_6$ , 14 ГПа/800 °C), фаза E (15 ГПа/930 °C), фаза Egg ( $\text{AlSiO}_3(\text{OH})$ ), максимальное давление и температура ~30 ГПа/1600 °C) [Ohtani, 2021]. Однако в фиксации воды в переходной зоне важная роль принадлежит номинально безводным минералам NAMs (вадслеит, рингвудит), поскольку фазы DHMS оказываются неустойчивыми при высоких мантийных температурах 1300–1500 °C [Bolzan-Casanova, et al., 2000].

Мантийная переходная зона, благодаря способности накапливать воду номинально безводными ми-

нералами (NAMs) представляет собой ее важнейший резервуар, особенно в сравнении с верхней мантией, а также с континентальной или океанической корой. Вместе с тем количество воды в нижней мантии остается весьма дискуссионным. Согласно [Peslier, et al., 2017] верхняя мантия содержит ~0,1 океанической массы ( $1,2 \times 10^{23}$  г  $\text{H}_2\text{O}$ ), мантийная переходная зона — 0,9–1,4 океанической массы ( $(12,6–20) \times 10^{23}$  г  $\text{H}_2\text{O}$ ), а по отношению к нижней мантии эта оценка выглядит еще менее определенно: 0,2–4,5 океанической массы ( $(3,0–61) \times 10^{23}$  г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Эта характеристика нижней мантии в целом совпадает с данными работы [Каминский, 2018] —  $45,45 \times 10^{23}$  г  $\text{H}_2\text{O}$ , что эквивалентно ~3,3 современной массы океанов. При сравнении этих величин для оценки уровня насыщения водой следует принимать во внимание мощность соответствующих глубинных геосфер.

Очевидно, что присутствие и транспорт воды в глубинных земных оболочках, являющихся ее крупным потенциальным резервуаром, представляется крайне важным для оценки водного баланса и изменений уровня мирового океана, как в современной, так и в докембрийской геологической истории Земли.

**Благодарности.** Автор благодарен членам-корреспондентам РАН Ф.В. Каминскому и Н.Н. Еремину, профессорам А.Л. Перчуку и Н.В. Зубковой за советы и обсуждение этой работы.

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Геологическая эволюция Земли: от космической пыли до обители человечества / Отв. ред.: М.И. Кузьмин, В.В. Ярмолюк. Новосибирск: Гео, 2021. 327 с.

Каминский Ф.В. Вода в нижней мантии // Геохимия. 2018. № 12. С. 1099–1117.

Пущаровский Д.Ю. Железо и его соединения в ядре Земли: новые данные и идеи // Геохимия. 2019. Т. 64, № 9. С. 936–947.

Пущаровский Д.Ю. Минералогическая кристаллография. М.: ГЕОКАРТ; ГЕОС, 2020. 342 с.

Пущаровский Д.Ю. Новые высокобарические полиморфные модификации магнетита, ильменита, оливина, пироксенов и полевых шпатов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 3. С. 3–12.

Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д. и др. Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 4. С. 549–567.

Ращенко С.В.  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (10 Å фаза) как резервуар  $\text{H}_2\text{O}$  в мантийных условиях: образование, структура и стабильность по данным экспериментов *in situ*: Автореф. канд. дисс. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2015.

Хейзен Р. История Земли. От звездной пыли к живой планете. Первые 4 500 000 000 лет. М.: Альпина нон-фикшн, 2016. 346 с.

Хисина Н.Р., Вирт Р. Нановключения высокобарного гидросиликата  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  (10 Å-фаза) в мантийных оливинах: механизмы образования и трансформации // Геохимия. 2008. № 4. С. 355–363.

Abe Y., Matsui T. Early evolution of the Earth: accretion, atmosphere formation, and thermal history // J. Geophys. Res. 1986. Vol. 91(B13). P. 291–302.

Abe R., Shibasaki Y., Ozawa S., et al. In situ X-ray diffraction studies of hydrous aluminosilicate at high pressure and high temperature // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2018. Vol. 113. P. 106–111.

Alexander C.M.O'D., Bowden R., Fogel M.L., et al. The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets // Science. 2012. Vol. 337. N 6095. P. 721–723.

Allegre C.J., Hamelin B., Provost A., Dupre B. Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities // Earth Planet. Sci. Lett. 1987. Vol. 81. P. 319–337.

Bindi L., Bendeliani A., Bobrov A., et al. Incorporation of Mg in phase Egg,  $\text{AlSiO}_3\text{OH}$ : Toward a new polymorph of phase H,  $\text{MgSiH}_2\text{O}_4$ , a carrier of water in the deep mantle // Amer. Mineral. 2020. Vol. 105. P. 132–135.

Bindi L., Nishi M., Tsuchiya J., Iriyama T. Crystal chemistry of dense hydrous magnesium silicates: The structure of phase

- H,  $\text{MgSiH}_2\text{O}_4$ , synthesized at 45 GPa and 1000 °C // Amer. Mineral. 2014. Vol. 99(8–9). P. 1802–1805.
- Bolfan-Casanova N., Keppler H., Rubie D. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the  $\text{MgO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2000. Vol. 182. P. 209–221.
- Cai N., Inoue T. High-pressure and high-temperature stability of chlorite and 23-Å phase in the natural chlorite and synthetic MASH system // C. R. Geoscience. 2019. Vol. 351. P. 104–112. .
- Cai N., Inoue T., Fujino K., et al. A possible new Al-bearing hydrous Mg-silicate (23 angstrom phase) in the deep upper mantle // Amer. Mineral. 2015. Vol. 100. P. 2330–2335.
- Churakov S., Khisina N., Urusov V., Wirth R. First-principles study of  $(\text{MgH}_2\text{SiO}_4)\cdot n(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$  hydrous olivine structures. I. Crystal structure modelling of hydrous olivine  $\text{Hy-2a}$  ( $\text{MgH}_2\text{SiO}_4\cdot 3(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$  // Phys. Chem. Miner. 2003. Vol. 30. P. 1–11.
- Domnik K.J., Holloway J.R. The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 Gpa: Implications for deeply subducted sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. P. 4133–4150.
- Drake M.J. Origin of water in the terrestrial planets // Meteoritics & Planetary Science. 2005. Vol. 40, No. 4. P. 1–9.
- Duan Y., Sun N., Wang S., et al. Phase stability and thermal equation of state of  $\delta\text{-AlOOH}$ : implication for water transportation to the Deep Lower Mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2018. Vol. 494. P. 92–98.
- Eggleton R.A., Boland J.N., Ringwood A.E. High pressure synthesis of a new aluminium silicate:  $\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{17}(\text{OH})$  // Geochim. J. 1978. Vol. 12. P. 191–194.
- Finger L.W., Hazen R.M., Prewitt C.T. Crystal structures of  $\text{Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$  (phase B) and  $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$  (phase AnhB) // Amer. Mineral. 1991. Vol. 76(1). P. 1–7.
- Finger L.W., Ko J., Hazen R.M., et al. Crystal chemistry of phase B and an anhydrous analogue: implications for water storage in the upper mantle // Nature. 1989. Vol. 341. P. 140–142.
- Frost D.J. The stability of dense hydrous magnesium silicates in Earth's transition zone and lower mantle. Mantle petrology: field observations and high pressure experimentation: a tribute to Francis R. (Joe) Boyd // Geochem. Soc. 1999. Spec. Issue. P. 283–296.
- Frost D.J., Fei Y. Stability of phase D at high pressure and high temperature // J. Geophys. Res. 1998. Vol. 103. P. 7463–7474.
- Frost D.J., Myhill R. Chemistry of the Lower Mantle // Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core. Eds.: Terasaki H. and Fischer RA. Ch. 18. American Geophysical Union. John Wiley & Sons, Inc. 2016. P. 225–240.
- Fukuyama K., Ohtani E., Shibasaki Y., et al. Stability field of phase Egg,  $\text{AlSiO}_3\text{OH}$  at high pressure and high temperature: possible water reservoir in mantle transition zone // J. Mineral. Petrol. Sci. 2017. Vol. 112. P. 31–35.
- Fumagalli P., Stixrude L., Poli S., Snyder D. The 10 Å phase: a high-pressure expandable sheet silicate during subduction of hydrated lithosphere // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. Vol. 186. P. 125–141.
- Gasparik T. (1990) Phase relations in the transition zone // J. Geophys. Res. 1990. Vol. 95. P. 15751–15769.
- Gemmi M., Fischer J., Merlini M., et al. A new hydrous Al-bearing pyroxene as a water carrier in subduction zones // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. Vol. 310. P. 422–428.
- Gemmi M., Merlini M., Palatinus L., et al. Electron diffraction determination of 11.5 Å and HySo structures: candidate water carriers to the Upper Mantle // Amer. Mineral. 2016. Vol. 101. P. 2645–2654.
- Goes S., Agrusta R., van Hunen J., Garel F. Subduction-Transition Zone Interaction: A Review // Geosphere. 2017. Vol. 13 (3). P. 644–664.
- Grevel K.D., Navrotsky A., Kahl W., et al. Thermodynamic data of the high-pressure phase  $\text{Mg}_5\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$  (Mg-surasite) // Phys. Chem. Min. 2001. Vol. 28. P. 475–487.
- Hatert F., Fransolet A.-M., Wouters J., Bernhardt H.-J. The crystal structure of sursassite from the Lienne Valley, Stavelot Massif, Belgium // Eur. J. Mineral. 2008. Vol. 20. P. 993–998.
- Hayashi C., Nakazawa K., Mizuno H. Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett. 1979. Vol. 43. P. 22–28.
- Horiuchi H., Morimoto N., Yamamoto K., Akimoto S. Crystal structure of  $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4\cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a new high-pressure structure type // Amer. Mineral. 1979. Vol. 64. P. 593–598.
- Hu Q., Kim D.Y., Liu J., et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2017. Vol. 114. N. 7. P. 1498–1501.
- Hu Q., Kim D.Y., Yang W., et al.  $\text{FeO}_2$  and  $\text{FeOOH}$  under deep lower mantle conditions and Earth's oxygen–hydrogen cycles // Nature. 2016. Vol. 534. P. 241–244.
- Hu Q., Liu J. Deep mantle hydrogen in the pyrite-type  $\text{FeO}_2\text{-FeO}_2\text{H}$  system // Geoscience Frontiers. 2021. Vol. 12. P. 975–981.
- Huang S., Xu J., Chen C., et al. Topaz, a Potential Volatile-Carrier in Cold Subduction Zone: Constraint from Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy at High Temperature and High Pressure // Minerals. 2020. Vol. 10(9). P. 780.
- Kakizawa S., Inoue T., Kuribayashi T. Single-crystal X-ray structure refinement of Al-bearing superhydrous phase B // Phys. Chem. Miner. 2021. Vol. 48. N 29(8).
- Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // Earth-Science Reviews. 2012. Vol. 110. P. 127–147.
- Kaminsky F.V. The Earth's lower mantle. Composition and Structure. Springer. 2017. 331 p.
- Kanzaki M. Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone // Phys. Earth Planet. Inter. 1991. Vol. 66. P. 307–312.
- Kato T., Kumazawa M. Melting experiment on natural lherzolite at 20 GPa: formation of phase B coexisting with garnet // Geophys. Res. Lett. 1986. Vol. 13. P. 181–184.
- Khisina N.R., Wirth R., Andrus M., Ukhonov A.V. Extrinsic and intrinsic mode of hydrogen occurrence in natural olivines: FTIR and TEM investigation // Phys. Chem. Miner. 2001. Vol. 28. P. 291–301.
- Kohlstedt D.L., Keppler H., Rubie D.C. Solubility of water in the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  phases of  $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$  // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. Vol. 123. P. 345–357.

- Komabayashi T., Hirose K., Funakoshi K.-I., Takafuji N.* Stability of phase A in antigorite (serpentine) composition determined by in situ X-ray pressure observations // *Phys. Earth Planet Inter.* 2005. Vol. 151. P. 276–289.
- Krivovichev S.V.* High-pressure silicates: crystal chemistry and systematic // *Proceedings of the Russian Mineralogical Society.* 2021. Vol. 150. № 5. C. 1–78.
- Kudoh Y., Finger L.W., Hazen R.M., et al.* Phase E: A High Pressure Hydrous Silicate with Unique Crystal Chemistry // *Phys. Chem. Miner.* 1993. Vol. 19. P. 357–360.
- Kudoh Y., Inoue T., Arashi H.* Structure and crystal chemistry of hydrous wadsleyite,  $Mg_{1.75}SiH_{0.5}O_4$ : possible hydrous magnesium silicate in the mantle transition zone // *Phys. Chem. Miner.* 1996. Vol. 23(7). P. 461–469.
- Kudoh Y., Kuribayashi T., Kagi H., et al.* High-pressure structural study of phase-A,  $Mg_7Si_2H_6O_{14}$  using synchrotron radiation // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14. P. 10491–10495.
- Lavina B., Dera P., Kim E., et al.* Discovery of the recoverable high-pressure iron oxide  $Fe_4O_5$  // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2011. Vol. 108. P. 17281–17285.
- Li H-F., Oganov A.R., Cui H., et al.* Ultrahigh-Pressure Magnesium Hydrosilicates as Reservoirs of Water in Early Earth // *Phys. Rev. Lett.* 2022. Vol. 128. P. 035703.
- Li Y., Vočadlo L., Sun T., Brodholt J.P.* The Earth's core as a reservoir of water // *Nature Geoscience.* 2020. Vol. 13(6). P. 453–458.
- Libowitzky E., Armbruster T.* Low-temperature phase transitions and role of hydrogen bonds in lawsonite // *Amer. Mineral.* 1995. Vol. 80(11–12). P. 1277–1285.
- Lin Y., Hu Q., Meng Y., et al.* Evidence for the stability of ultrahydrous stishovite in Earth's lower mantle // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2020. Vol. 117. P. 184–189.
- Litasov K.D., Ohtani E.* Hydrous lower mantle: the water source for wet plumes? In: 8th International Kimberlite Conference, FLA030, Victoria, BC: Elsevier. 2003. <https://doi.org/10.29173/ikc2994>
- Liu L.* Effects of  $H_2O$  in the phase behavior of the forsterite-enstatite system at high pressures and temperatures and implications for the Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1987. Vol. 49. P. 142–167.
- Liu G., Liu L., Yang L., et al.* Crystal structure and elasticity of Al-bearing phase H under high pressure // *AIP Advances.* 2018. Vol. 8. P. 055219.
- Marty B.* The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth // *Earth and Planetary Science Letters.* 2012. Vol. 313–314. P. 56–66.
- Marty B., Yokouchi R.* Water in the early Earth // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2006. Vol. 62. P. 421–450.
- McDonough W.F.* Compositional model for the Earth's core // *Treatise Geochem.* 2003. Vol. 2. P. 547–568.
- Mellini M., Merlino S., Pasero M.* X-ray and HRTEM study of sursassite: Crystal structure, stacking disorder, and sursassite-pumpellyite intergrowth // *Phys. Chem. Miner.* 1984. Vol. 10. P. 99–105.
- Morbidelli A., Lunine J.I., O'Brien D.P., et al.* Building terrestrial planets // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2012. Vol. 40. P. 251–275.
- Murakami M., Hirose K., Yurimoto H., et al.* Water in Earth's Lower Mantle // *Science.* 2002. Vol. 295. P. 1885–1887.
- Nagashima M., Rahmoun N-S., Alekseev E.V., et al.* Crystal chemistry of macfallite: Relationships to sursassite and pumpellyite // *Amer. Mineral.* 2008. Vol. 93(11–12). P. 1851–1857.
- Nishi M., Irifune T., Tsuchita J., et al.* Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle // *Nat. Geoscience.* 2014. Vol. 7. P. 224–227.
- Nishi M., Kuwayama Y., Tsuchiya J., Tsuchiya T.* The pyrite-type high-pressure form of  $FeOOH$  // *Nature.* 2017. Vol. 547. P. 205–208.
- Ohira I., Ohtani E., Sakai T., et al.* Stability of a hydrous  $\delta$ -phase,  $AlOOH \cdot MgSiO_2(OH)_2$ , and a mechanism of water transport into the base of lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. Vol. 401. P. 12–17.
- Ohtani E.* Hydration and Dehydration in Earth's Interior // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 2021. Vol. 49. P. 253–278.
- Ohtani E., Amaike Y., Kamada S., et al.* Stability of hydrous phase  $H \cdot MgSiO_4H_2$  under lower mantle conditions // *Geophys. Res. Lett.* 2014. Vol. 41. P. 8283–8287.
- Ohtani E., Ishii T.* Role of water in dynamics of slabs and surrounding mantle // *Progress in Earth and Planetary Science.* 2024. Vol. 11. Article Number 65. <https://doi.org/10.1186/s40645-024-00670-7>
- Ohtani E., Litasov K.D., Hosoya T., et al.* Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. Vol. 143–144. P. 255–269.
- Okamoto K., Maruyama S.* The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB- $H_2O$  system // *Amer. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 362–373.
- Olsen P., Sharp Z.D.* Nebular atmosphere to magma ocean: a model for volatile capture during Earth accretion // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2019. Vol. 294. P. 106294
- Ono S.* High temperature stability limit of phase egg,  $Al \cdot SiO_3(OH)$  // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. Vol. 137. P. 83–89.
- Ono S.* Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones // *J. Geophys. Res. Space Phys.* 1998. Vol. 103. N B8. P. 18253–18267.
- Pacalo R.E.G., Parise J.B.* Crystal structure of superhydrous B, a hydrous magnesium silicate synthesized at 1400 °C and 20 GPa // *Amer. Mineral.* 1992. Vol. 77. P. 681–684.
- Pamato M.G., Myhill B., Ballaran T.B., et al.* Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate // *Nature Geoscience.* 2015. Vol. 8. P. 75–79.
- Pawley A.R.* The pressure and temperature stability limits of lawsonite: implications for  $H_2O$  recycling in subduction zones // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. Vol. 118. P. 99–108.
- Pawley A.R., Chinnery N.J., Clark S.M., Walter M.J.* Experimental study of the dehydration of 10-Å phase, with implications for its  $H_2O$  content and stability in subducted lithosphere // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. Vol. 162(6). P. 1279–1289.
- Pawley A., Wood B.* The low-pressure stability of phase A,  $Mg_7Si_2O_8(OH)_6$  // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. Vol. 124. P. 90–97.
- Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., et al.* Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // *Nature.* 2014. Vol. 507(7491). P. 221–224.
- Perchuk A.L., Zakharov V.S., Gerya T.V., Stern R.J.* Shallow vs. Deep subduction in Earth history: Contrasting regimes

- of water recycling into the mantle // *Precambrian Research*. 2025. Vol. 418. 107690.
- Peslier A.H., Schönbächler M., Busemann H.K., Karato S.-I.* Water in the Earth's Interior: Distribution and Origin // *Space Sci. Rev.* 2017. Vol. 212. P. 743–810.
- Purevjav N., Okuchi T., Hoffmann Ch.* Strong hydrogen bonding in a dense hydrous magnesium silicate discovered by neutron Laue diffraction // *IUCrJ, Neutron/Synchrotron*. 2020. Vol. 7. N 3. P. 370–374.
- Pushcharovsky D.Yu., Bindi L.* Secrets from the Depths of Space and Earth: Unraveling Newly Discovered High-pressure polymorphs in meteorites and diamond inclusions // *Minerals*. 2025. Vol. 15. № 2. 144. Doi: 10.3390/min15020144
- Reinecke T.* Phase relationships of sursassite and other Mn-silicates in highly oxidized low-grade, high-pressure metamorphic rocks from Evvia and Andros Islands, Greece // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. Vol. 94. P. 110–126.
- Ringwood A.E., Major A.* High pressure reconnaissance investigations in the system  $Mg_2SiO_4$ – $MgO$ – $H_2O$  // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1967. Vol. 2. P. 130–133.
- Rubie D.C., Jacobson S.A., Morbidelli A., et al.* Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water // *Icarus*. 2015. Vol. 248. P. 89–108.
- Rüpk L., Morgan J.P., Hort M., Connolly J.A.D.* Serpentine and the subduction zone water cycle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2004. Vol. 223(1–2). P. 17–34.
- Sano A., Ohtani E., Kubo T., Funakoshi K.-I.* In situ X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate  $AlSiO_3OH$  and aluminum oxide hydroxide  $\delta$ - $AlOOH$  at high pressure and temperature // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004. Vol. 65. P. 1547–1554.
- Schmidt M.W.* Lawsonite: upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases // *Amer. Mineral.* 1995. Vol. 80. P. 1286–1292.
- Schmidt M.W., Finger L.W., Angel R.J., Dinnebier R.E.* Synthesis, crystal structure, and phase relations of  $AlSiO_3OH$ , a high-pressure hydrous phase // *Amer. Mineral.* 1998. Vol. 83. P. 881–888.
- Schmidt M.W., Poli S.* Devolatilization during subduction // Invited chapter for *Treatise of Geochemistry*, 4, The Crust. 2<sup>nd</sup> edition. 2014. P. 669–701.
- Schmidt M.W., Poli S.* Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. Vol. 163. P. 361–379.
- Scalar C.B.* High pressure studies in the system  $MgO$ – $SiO_2$ – $H_2O$  // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1970. Vol. 3. P. 333.
- Sharp Z.D.* Nebular ingassing as a source of volatiles to the terrestrial planets // *Chem. Geol.* 2017. Vol. 448. P. 137–150.
- Simonova D., Bykova E., Bykov M., et al.* Structural Study of  $\delta$ - $AlOOH$  Up to 29 GPa // *Minerals*. 2020. Vol. 10(12). 1055. doi: 10.3390/min10121055
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., et al.* Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science*. 2016. Vol. 354. P. 1403–1405.
- Smyth J.R.* A crystallographic model for hydrous wadsleyite: an ocean in the Earth's interior? // *Amer. Mineral.* 1994. Vol. 79 (9–10). P. 1021–1024.
- Solomatova N.V., Caracas R., Bindi L., Asimow P.D.* Ab initio study of the structure and relative stability of  $MgSiO_4H_2$  polymorphs at high pressures and temperatures // *Amer. Mineral.* 2022. Vol. 107. P. 781–789.
- Spivak A.V., Iskrina A.V., Setkova A.V., et al.* Synthesis and high pressure stability of novel  $GaGeO_3OH$  compound — Analog of phase egg  $AlSiO_3OH$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2025. Vol. 203. 112740
- Suzuki A.* In situ X-ray diffraction study of the phase boundary between diaspore and  $\delta$ - $AlOOH$  // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2022. Vol. 117. N1. Article number 211215.
- Suzuki A., Ohtani E., Kamada T.* A new hydrous phase  $\delta$ - $AlOOH$  synthesized at 21 GPa and 1000°C // *Phys. Chem. Miner.* 2000. Vol. 27. P. 689–693.
- Townsend J.P., Tsuchiya J., Bina C.R., Jacobsen S.D.* Water partitioning between bridgmanite and postperovskite in the lowermost mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2016. Vol. 454. P. 20–27.
- Thompson A.B.* Water in the Earth's upper mantle // *Nature*. 1992. Vol. 358. P. 295–302.
- Tsutsumi Y., Sakamoto N., Hirose K., et al.* Retention of water in subducted slabs under core–mantle boundary conditions // *Nature Geoscience*. 2024. Vol. 17. P. 697–704.
- Umemoto K., Hirose K.* Liquid iron-hydrogen alloys at outer core conditions by first-principles calculations // *Geophys. Res. Lett.* 2015. Vol. 42. P. 7513–7520.
- Wang B., Liu J., Zhang Y., et al.* High-temperature structural disorders stabilize hydrous aluminosilicates in the mantle transition zone // *Nature Communications*. 2025. Vol. 16. 1038. Doi: 10.1038/s41467-025-56312-z
- Wang B., Zhang Y., Fu S., et al.* Single-crystal elasticity of phase Egg  $AlSiO_3OH$  and  $\delta$ - $AlOOH$  by Brillouin spectroscopy // *Amer. Mineral.* 2022. Vol. 107(1). P. 147–152.
- Weber S.-U., Grodzicki M., Geiger C.A., et al.*  $^{57}Fe$  Mössbauer measurements and electronic structure calculations on natural lawsonites // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2007. Vol. 34(1). P. 1–9.
- Welch M.D.* Structural Mechanisms Stabilizing Hydrous Silicates at Deep-Earth Conditions. Celebrating the International Year of Mineralogy / Eds. L. Bindi and G. Cruciani // *Springer Mineralogy*. 2023. Ch. 7. P. 153–167.
- Williams Q., Hemley R.J.* Hydrogen in the Deep Earth // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2001. Vol. 9. P. 365–418.
- Wirth R., Vollmer C., Brenker F., et al.* Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate "Phase Egg" in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. Vol. 259. P. 384–399.
- Wu J., Desch S.J., Schaefer L., et al.* Origin of Earth's water: chondritic inheritance plus nebular ingassing and storage of hydrogen in the core // *J. Geophys. Res. Planets*. 2018. Vol. 123. P. 2691–2712.
- Wunder B., Medenbach O., Daniels P., Schreyer W.* First synthesis of the hydroxyl endmember of humite,  $Mg_7Si_3O_{12}(OH)_2$  // *Amer. Mineral.* 1995. Vol. 80. P. 638–640.
- Wunder B., Rubie D.C., Ross C.R., et al.* Synthesis, stability and properties of  $Al_2SiO_4(OH)_2$ : a fully hydrated analogue of topaz // *Amer. Mineral.* 1993. Vol. 78. P. 285–297.
- Xu C., Inoue T.* Melting of Al-rich phase D up to the uppermost lower mantle and transportation of  $H_2O$  to the deep Earth // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2019. Vol. 20. P. 4382–4389.

Xu C., Inoue T., Kakizawa S., et al. Efect of Al on the stability of dense hydrous magnesium silicate phases to the uppermost lower mantle: implications for water transportation into the deep mantle // Physics and Chemistry of Minerals. 2021. Vol. 48. Art. number 31.

Yagi T. Hydrogen and oxygen in the deep Earth // Nature. 2016. Vol. 534. Art. Number 183. Doi: 10.1038/534183a

Yamamoto K., Akimoto S. High pressure and high temperature investigations in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O // Journal of Solid State Communications. 1974. Vol. 9. P. 187–195.

Yang H., Prewitt C.T., Frost D.J. Crystal structure of the dense hydrous magnesium silicate, phase D // Amer. Mineral. 1997. Vol. 80. P. 998–1003.

Yuan H., Zhang L., Ohtani E., et al. Stability of Fe-bearing hydrous phases and element partitioning in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in Earth's lowermost mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2019. Vol. 524:115714.

Zhang J., Lv J., Li H., et al. Rare helium-bearing compound FeO<sub>2</sub>He stabilized at deep-Earth conditions // Phys. Rev. Lett. 2018. Vol. 121; 255703. Doi: 10.1103/PhysRevLett.121.255703

Статья поступила в редакцию 25.04.2025,  
одобрена после рецензирования 23.05.2025,  
принята к публикации 30.10.2025