

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Искрина Анастасия Витальевна

**ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ
ОКСИДНЫХ ФАЗ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ
МАНТИИ ЗЕМЛИ**

Специальность 1.6.3. - петрология, вулканология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук».

Научный руководитель

Бобров Андрей Викторович - доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН

Официальные оппоненты

Шацкий Антон Фарисович - доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, главный научный сотрудник

Дорогокупец Петр Иванович - доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт земной коры СО РАН, главный научный сотрудник

Жимулев Егор Игоревич - доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «22» декабря 2023 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, сектор «А», аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/016.5/2769>

Автореферат разослан «20» ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5
доктор химических наук



Белоконева Е.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. Реконструкция строения и состава глубинных оболочек Земли в течение многих десятилетий продолжает оставаться актуальной проблемой в геологии (Пушаровский, 2002, 2004; Пушаровский, Оганов, 2006; Oganov et al., 2005; Kaminsky, 2017). В отличие от ксенолитов с глубин 150–250 км, которые предоставляют информацию о составе верхней мантии, пока нет достоверных данных о поступлении на поверхность материала из переходной зоны и нижней мантии Земли (Collerson et al., 2000; Stachel et al., 2005).

Основываясь на изохимической модели первичного мантийного материала на различных глубинах (Litasov, Ohtani, 2005; Akaogi, 2007), мы можем изучать минералогию мантии путем экспериментальных исследований субсолидусных превращений пиролита или гранатового лерцолита при РТ-условиях переходной зоны и нижней мантии. В доминирующей модели (Walter et al., 2008; Stachel, Harris, 2008; Shatsky et al., 2008; Harte, Richardson, 2012) рассматривается субдукция океанических базальтов (MORB) на мантийные горизонты с последующим корово-мантийным взаимодействием, в том числе, сопровождающимся частичным плавлением. В качестве подтверждения этой версии рассматриваются результаты экспериментов по субсолидусным превращениям океанического базальта в эклогит и далее в гранатит (Irifune, Ringwood, 1993; Hirose et al., 1999; Ono et al., 2001; Aoki, Takahashi, 2004; Litasov et al., 2004; Akaogi, 2007).

Стоит отметить, что базальт, по сравнению с пиролитом, содержит более высокие концентрации некоторых компонентов, например, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , Na_2O , K_2O . В переходной зоне пироксен превращается в гранат с образованием мэйджоритового компонента, а коэсит превращается в стишовит. На глубине ~600 км к мэйджориту и стишовиту добавляется дэйвмаоит (Tschauer et al., 2021). При дальнейшем увеличении давления, на глубине нижней мантии образуется ассоциация стишовита, бриджманита, дэйвмаоита и *фаз, богатых Al* (Hirose et al., 1999; Ono et al., 2001). "Фазы, богатые Al" – это обобщенное название фазового поля на диаграмме минерального состава вещества мантии для состава MORB. На данный момент известно, что в это поле входят безводные фазы, такие как новая гексагональная глиноземистая фаза NAL (Kojitani et al., 2011; Miyajima et al., 2001; Guignot, Andrault, 2004), силикат Ca-Al CAS (Irifune et al., 1994; Hirose, Fei, 2002; Litasov, Ohtani, 2005), а также водные алюминиевые фазы, такие как фаза Egg (AlSiO_3OH) (Eggelton et al., 1978; Fukuyama et al., 2017), $\delta\text{-AlOOH}$ и $\epsilon\text{-FeOOH}$ (Suzuki et al., 2000; Otte et al., 2009) и топаз-ОН (Wunder et al., 1993; Xue et al., 2006).

Кроме того, в ряду высокоглиноземистых соединений важнейшую роль играют так называемые *постшпинелевые фазы*, которые потенциально стабильны в глубинных оболочках Земли. В экспериментальных работах часто рассматривается оксидная глиноземистая фаза со структурой кальциоферрита (CF) (Irifune, Ringwood 1993; Kesson et al. 1994; Ono et al. 2001). К числу постшпинелевых фаз относятся также соединения со структурами типа титаната кальция (CT) и марокита (Decker, Kasper, 1957, Rogge et al., 1998, Giesber et al., 2001; Искрина и др., 2022).

В настоящее время постшпинелевые фазы, их свойства и способность образовывать ряды твердых растворов, к сожалению, изучены недостаточно. Необходимо расширить область экспериментального исследования этих фаз, их состава, парагенетических особенностей и структурных характеристик.

Для определения роли оксидных фаз с постшпинелевыми структурами в мантии Земли, а также установления возможности рассмотрения их в качестве концентраторов алюминия (и других трехвалентных катионов) в настоящей работе было проведено экспериментальное исследование систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при давлениях и температурах, соответствующих диапазону условий переходной зоны и нижней мантии Земли.

Цель и задачи работы. Главной целью данной работы является установление условий и механизма образования, выявление особенностей структуры и состава постшпинелевых фаз в широком диапазоне давлений (12–22 ГПа) при постоянной температуре (1600°C) в модельных системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, а также выявление механизмов перераспределения трехвалентных ионов алюминия и железа между мантийными фазами CaCr_2O_4 и MgCr_2O_4 с помощью метода полуэмпирического моделирования при давлениях 18–25 ГПа и температурах 1600–1950°C.

В связи с этим, в рамках работы были поставлены следующие задачи:

(1) анализ существующих экспериментальных данных о постшпинелевых фазах различного состава с целью установления стабильности каждого из типов постшпинелевых структур и выявления петрологически значимых составов для последующего экспериментального изучения;

(2) изучение структурных особенностей постшпинелевых фаз в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, установление полей их стабильности;

(3) изучение железосодержащих фаз до экстремально высоких давлений, определение фазовых переходов, и структурных изменений

(4) исследование свойств смешения твердых растворов постшпинелевых фаз состава $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ и $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ при давлениях 18–25 ГПа и температурах 1600–1950°C.

Фактический материал. В основу работы положен материал, полученный автором в период с 2018–2022 гг. на Геологическом факультете МГУ, эксперименты по синтезу проводились на многопуансонных аппаратах в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия). Выполнено 22 опыта при $P = 12\text{--}22$ ГПа и $T = 1600^\circ\text{C}$ в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Эксперименты в ячейках с алмазными наковальнями (DAC) были проведены автором в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка) и в Баварском Геоинституте (г. Байройт). В работе также использовались рентгеноструктурные данные по синтетическим кристаллам постшпинелевых фаз высокого качества, полученные в результате совместных исследований с Институтом физики твердого тела РАН (г. Черноголовка) и с Баварским Геоинститутом (г. Байройт). Фазы $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ были изучены в ячейке с алмазными наковальнями (DAC) до 30 ГПа в Инстиуте

экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка). Фаза $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ была изучена в ячейке с алмазными наковальнями (DAC) с использованием синхротронного излучения в ESRF (г. Гренобль). Также для фазы $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ были проведены кристаллохимические расчеты и установлена природа изменения объема при давлении ~ 50 ГПа, исследования проводились совместно с Институтом физики твердого тела РАН (г. Черноголовка). Все фазы исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния и методом электронно-зондового анализа на Геологическом факультете МГУ и в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка). Результаты исследования свойств смешения твердых растворов постшпинелевых фаз состава $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ и $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgFe}_2\text{O}_4$ методом полуэмпирического моделирования в диапазоне давлений 18–25 ГПа и температурах 1600–1950°C были получены в ходе совместных исследований с сотрудниками кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ.

Личный вклад автора. Автор выполнял экспериментальную часть, отбирал образцы для дальнейших исследований, под наблюдением коллег лично проводил изучение методом монокристаллической рентгеновской дифракции, расшифровку и уточнение структур, участвовал в изучении кристаллов в ячейках с алмазными наковальнями, в том числе с использованием синхротронного излучения. Кроме того, диссертант проводил изучение синтезированных фаз методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-зондового анализа. Обработка и интерпретация результатов, подготовка публикаций и тезисов докладов проводилась автором при консультативном участии научного руководителя и коллег.

Научная новизна работы. В работе впервые изучены системы $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ в диапазоне давлений 12–25 ГПа, установлены наиболее вероятные структуры для оксидных фаз в мантии Земли. Синтезированы новые фазы: $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$. Впервые получено уравнение состояния для фазы $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ и зарегистрирован спиновый переход железа в ней. Установлена схема вхождения алюминия в постшпинелевые фазы и его влияние на их сжимаемость. Определен наиболее вероятный диапазон образования твердых растворов между $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ и постшпинелевыми фазами с другим составом. Выявлено обратимое изменение цвета в диапазоне 12–16 ГПа для фаз $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$, которое характеризует вхождение d -элемента Cr^{3+} в структуру в позицию вместе с Al^{3+} . Методом полуэмпирического моделирования исследованы свойства смешения твердых растворов $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$.

Защищаемые положения:

1. Синтезированные в диапазоне давлений 12–25 ГПа фазы CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ отражают разнообразие состава и наиболее вероятных структур для оксидных постшпинелевых фаз, являющихся одними из главных концентраторов Al и Cr в условиях переходной зоны и нижней мантии. Для $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ переход между фазами со структурными типами кальциферрита и титаната кальция с повышением отношения Cr/Al

происходит через трехфазное поле $Mg(Cr,Al)_2O_4$ (структура кальциферрита) + $Mg_2Cr_2O_5$ (модифицированная структура лодвигита) + Cr_2O_3 (эсколаит).

2. Впервые полученное для фазы $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$ P–V уравнение состояния в диапазоне давлений до 61 ГПа демонстрирует резкое уменьшение объема на ~7% при давлении около 50 ГПа, связанное с изменением спинового состояния Fe(III) по механизму изоструктурного фазового перехода. Близкое расположение кривых сжимаемости для $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$, Fe_3O_4 и $MgFe_2O_4$, особенно в области наиболее высоких давлений, предполагает преимущественное образование твердых растворов между Fe_3O_4 и постшпинелевыми железосодержащими фазами при давлении выше 50 ГПа.

3. Согласно результатам полуэмпирического моделирования в системе $(Ca,Mg)(Fe^{3+},Al,Cr)_2O_4$ образуются непрерывные твердые растворы, однако вхождение иона Fe^{3+} в постшпинелевые фазы $MgCr_2O_4$ и $CaCr_2O_4$ менее выгодно по энергии, чем вхождение иона Al^{3+} в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные о составе и условиях стабильности постшпинелевых фаз имеют непосредственное приложение к решению проблемы состава глубинных оболочек Земли, перераспределения элементов и фазовых отношений в мантии. Изученные постшпинелевые минеральные фазы могут рассматриваться как потенциальный геохимический резервуар для типично коровых компонентов (кальция, алюминия, щелочей и других катионов) в условиях мантии Земли, а потому могут иметь значение при разработке, усовершенствовании моделей корово-мантийного взаимодействия на значительных глубинах.

Публикации и апробация работы. По теме работы опубликованы 3 статьи в российских и зарубежных реферируемых журналах, 12 статей в сборниках и 18 тезисов международных и российских конференций. Основные результаты были представлены на следующих научных мероприятиях: Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии в ГЕОХИ РАН (Москва, 2018; 2019; 2020; 2021; 2022; 2023); IX, X, XI и XII Всероссийских школах молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2018, 2019, 2020, 2021); XXXV и XXXVI Международных конференциях "Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits" (Москва, 2018; Санкт-Петербург, 2019); IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2018); Гольдшмидтовской конференции (Барселона, 2019); IUCr High-Pressure Workshop 2021 (Новосибирск, 2021, онлайн); 17 Международном симпозиуме по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии EMPG – XVII (Потсдам, 2021, онлайн); Ломоносовских чтениях 2021, 2022 (Москва, 2021, онлайн; Москва, 2022); Второй Международной Конференции «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, 2021); 4th and 5th International Seminars “High-Pressure Mineralogy: Theory and Experiment” (Москва, 2022, 2023 онлайн).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения общим объёмом 96 страниц, содержит 25 таблиц и 33 рисунка. Список литературы включает 169 наименований.

Благодарности. Автор благодарит научного руководителя д.г.-м.н. проф. Боброва А.В. за понимание и терпение, советы и консультации, за поддержку и помощь, которую он оказал автору при выполнении научной работы.

Автор выражает особую благодарность д.г.-м.н. и.о. зав. лаб. Спивак А.В. (ИЭМ РАН), д.г.-м.н в. н. с. Баварского Геоинститута (г. Байройт, Германия) Дубровинскому Л.С., д.х.н. член-корр. РАН, и.о. декана геологического факультета МГУ Ерёмину Н.Н., д.г.-м.н. директору ИЭМ РАН (г. Черноголовка) д.г.-м.н. проф. РАН Сафонову О.Г., к.ф.н. Кузьмину А.В., к.х.н. Марченко Е.И., м.н.с. ИЭМ РАН Захарченко Е.С., к.г.-м.н. Матросовой Е.А., геологу ООО «Арамко инновейшенз» PhD Исмаиловой Л.С. за помощь в проведении исследований, советы и ценные научные рекомендации. Также выражаю благодарность к.г.-м.н. Чаритон С., к.г.-м.н. Федотенко Т., Симоновой Д. А., Селютиной Н. Е. и Ковалеву В. Н. за помощь в проведении экспериментов.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д.г.-м.н. проф. А.Л. Перчуку, д.г.-м.н. проф. Арискину А.А., д.г.-м.н. проф. Плечову П.Ю. и всему профессорско-преподавательскому составу отделения геохимии за полученные ценные знания и умения, поддержку и чуткое отношение на всем протяжении обучения на Геологическом факультете МГУ.

Автор выражает благодарность коллегам д.х.н. Литвину Ю.А., к.г.-м.н. Кузюре А.В., к.г.-м.н. и.о. зав. лаб. Сетковой Т.В., к.г.-м.н. Костюк А.В., к.т.н. Вирус А.А., к.г.-м.н. Ковальской Т.Н., а также всему коллективу Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук за поддержку, участие и внимательное отношение в процессе рабочих будней.

Проведенные автором работы получили финансовую поддержку РФФИ (гранты 17-17-01169 и 21-17-00147) и РФФИ (грант 20-35-90095).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи, защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Глава 1. ОБЗОР СВЕДЕНИЙ О ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗАХ В ПРИРОДЕ И ЭКСПЕРИМЕНТЕ

В главе подробно рассмотрены природные постшпинелевые фазы высокого давления, приводится краткая характеристика экспериментально изученных систем, и обсуждаются особенности твердых растворов постшпинелевых фаз, потенциально устойчивых в переходной зоне и нижней мантии Земли.

В зонах субдукции происходит обогащение мантийного субстрата коровым веществом. В своей работе Ringwood (1975) предположил существование структуры типа кальциоферрита CaFe_2O_4 (CF) (Becker and Kasper, 1957), а также структуры типа CaTi_2O_4 (CT) для фаз, способных стать концентраторами щелочей,

алюминия, железа, кальция и других элементов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Представители минералов группы шпинели $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ ($A^{2+}_2B^{4+}O_4$) широко распространены в природе и встречаются в породах различных геологических формаций. Стабильность структуры шпинели ограничена, и уже в условиях переходной зоны происходит фазовое превращение. Группа образующихся при этом структур (типа кальциоферрита (CF), титаната кальция (CT) и марокита (Decker, Kasper, 1957, Rogge et al., 1998, Giesber et al., 2001)), была названа структурами постшпинелевого типа.

В природе постшпинелевые фазы могут образовываться в условиях различных давлений. Постшпинелевые фазы высокого давления были обнаружены в качестве включений в алмазах, в метеоритах и в импактных кратерах. Так, в алмазе из района Juina, Бразилия описано многофазное минеральное включение (Kaminsky et al., 2015), содержащее агрегат карбида железа, богатый Fe периклаз, графит, ромбический $Mg(Cr,Fe)_2O_4$ оксид и ромбический оксид $CaCr_2O_4$. В работе (Walter et al., 2011) было описано несколько высокобарных фаз: фаза со структурой CF, новая гексагональная алюмосодержащая фаза (NAL), Al, Ti и Fe-содержащий Mg-перовскит; и Ca-перовскит, богатый Ti. В метеоритах и импактитах были обнаружены маохокит $MgFe_2O_4$, постшпинелевый полиморф магнетиоферрита со структурой CF (*Pnma*) (Chen et al., 2019), ксицит ($FeCr_2O_4$) – природный ромбический полиморф хромита со структурой кальциоферрита (Chen et al., 2008), ченмингит ($FeCr_2O_4$) – минерал высокого давления со структурой CF (*Pnma*) (Ma et al., 2019), щаунерит ($Fe^{2+}(Fe^{2+}Ti^{4+})O_4$) – высокобарный полиморф ульвошпинели со структурой CT (Ma, Prakashenka, 2018).

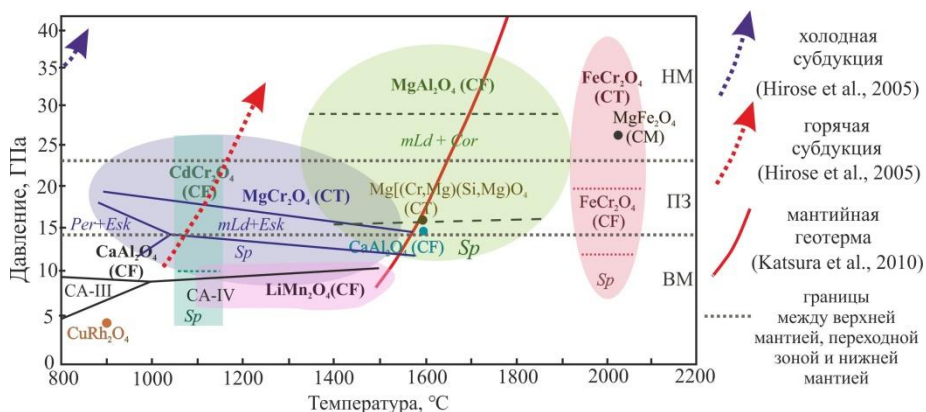


Рис. 1. Сводная P–T диаграмма стабильности и фазовых переходов постшпинелевых фаз с нанесенными линиями P–T профилей мантийной геотермы, горячей и холодной субдукции. Сплошные и пунктирные линии – границы фазовых переходов, цветные области – поля стабильности соответствующих фаз, точки – P–T параметры образования отдельных фаз.

В экспериментальных исследованиях определены условия образования, границы фазовых переходов и изменение физических свойств постшпинелевых фаз в различных химических системах в широком диапазоне давлений и температур. Сводная P–T диаграмма стабильности и фазовых переходов соединений с постшпинелевыми структурами представлена на рис. 1. Изученные фазы можно подразделить на несколько групп: $A^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, $A^{2+}Cr^{3+}_2O_4$, $A^{2+}Al^{3+}_2O_4$ и $A^{2+}Mn^{3+}_2O_4$, где позицию A^{2+} занимают различные катионы, например, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Co и др. Также выделяется группа с отличной стехиометрией $A^{2+}B^{4+}O_4$, где позицию B^{4+} занимает Ti, а в позиции A^{2+} могут располагаться Fe, Zn, Co (Искрина и др., 2022 и ссылки в этой работе).

Кроме того, в опытах изучены некоторые твердые растворы постшпинелевых фаз: $MgAl_2O_4$ – Mg_2SiO_4 (Kojitani et al., 2007); $MgAl_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ (Akaogi et al., 1999); $NaAlSiO_4$ – $MgAl_2O_4$ (Ono et al., 2009); Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ (Bindi et al., 2018).

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальные исследования систем CaO – Al_2O_3 ; CaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3 и MgO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 в условиях переходной зоны и нижней мантии выполнялись на многопуансонных аппаратах Naumag (1000-t) и Sumitomo (1200-t) в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия). Ячейка в сборке состоит из $LaCrO_3$ нагревателя в виде трубочки, который помещался в MgO октаэдр с длиной ребра от 7 до 10 мм. Пирофиллитовые прокладки толщиной ~4 мм использовали в качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объём. Стартовые смеси помещали в платиновые ампулы (капсулы), отделённые от нагревателя MgO втулкой. Температура в опытах контролировалась с помощью калибровочных графиков, построенных по данным экспериментов, проведенных с использованием термопары. Точность определения температуры составляет $\pm 50^\circ C$. Также в серии экспериментов в системе MgO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 использовалась термопара 0,08 мм с составом: 3%W–97%Re и 25%W–75%Re. Для определения необходимого усилия пресса также использовали калибровки, построенные на основе полиморфных превращений в Bi I–II и III–V при 2.52 ± 0.05 ГПа и 7.7 ГПа при комнатной температуре, соответственно (Getting, 1998), в ZnS при 15.5 ± 0.7 ГПа, в GaAs при 18.8 ± 0.8 ГПа (Onodera, Ohtani, 1980), а также в $MgSiO_3$ и Mg_2SiO_4 для высоких температур (Keppler, Frost, 2005). Точность определения давления в эксперименте составила ~1 ГПа. Стартовыми веществами в экспериментах при P–T-условиях переходной зоны и нижней мантии служили гомогенизированные смеси оксидов CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 в стехиометрических пропорциях.

Оксиды отжигались при температуре $1000^\circ C$ в течение 24 часов. Затем необходимые количества смешивались и растирались до гомогенного состояния в этиловом спирте. После этого смеси высушивались при $100^\circ C$, также в течение 24 часов. Далее стартовые смеси помещались в подготовленную ампулу из платиновой фольги толщиной 0,25 мм, которая закладывалась в ячейку. Производилась нагрузка ячейки и её нагрев. Выдержка экспериментов составляла 1 час. По окончании эксперимента происходила закалка образцов путем резкого

снижения мощности аппарата, после чего установка разгрузалась в течение примерно 18–20 часов.

Полученные экспериментально образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (геол. ф-т МГУ, ИЭМ РАН), монокристалльной рентгеновской дифракции (ун-т Байройта, ИФТТ РАН) и комбинационной спектроскопии (ИЭМ РАН). Тщательно отобранные монокристаллы $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_2(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_5$ и $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ были изучены в ячейках с алмазными наковальнями (DAC) методами монокристалльной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения в исследовательском ускорительном комплексе ESRF в г. Гренобль, Франция, а также методом КР-спектроскопии при высоких давлениях в ИЭМ РАН. Расчеты энергий точечных дефектов и свободных энергий смешения твердых растворов постшпинелевых фаз осуществлялись методами полуэмпирического моделирования с использованием программы GULP (Gale, Rohl, 2003). Устойчивость различных спиновых состояний атома железа (III) в искаженных октаэдрах " FeO_6 " для фазы $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ при низком и высоком давлении проанализирована квантово-химическими методами с использованием теории DFT, функционала B3LYP (Becke, 1988) и программного обеспечения ORCA (Neese, 2012).

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1 Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В наших экспериментах был получен поликристаллический агрегат светлого серого цвета, состоящий из трех фаз: CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ и незначительного количества CaO . Для фаз CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ была определена структура и параметры решетки.

Фаза CaAl_2O_4 имеет ромбическую сингонию и пространственную группу $Pnma$. Параметры ячейки: $a=8.86 \text{ \AA}$, $b=2.86 \text{ \AA}$, $c=10.25 \text{ \AA}$, $V=259.6 \text{ \AA}^3$, $Z=8$. Два независимых атома Al1 и Al2 находятся в октаэдрической координации, катионы Ca характеризуются координацией 8 и расположены в тоннелях, образованных связанными двойными цепочками октаэдров AlO_6 .

Фаза $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ имеет тетрагональную сингонию и пространственную группу $P4_2/mnm$. Данная фаза ранее была неизвестна. Параметры ячейки: $a=11.17 \text{ \AA}$, $b=11.17 \text{ \AA}$, $c=2.83 \text{ \AA}$, $V=353.2 \text{ \AA}^3$, $Z=2$. Два независимые позиции атомов Al1 и Al2 имеют октаэдрическую координацию. В отличие от фазы CaAl_2O_4 , октаэдры AlO_6 формируют 2 типа тоннелей в структуре. Катионы Ca имеют 8-ю координацию и заселяют только один из типов пустот в тоннелях

Был получен спектр комбинационного рассеяния для новой фазы $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, проведено сравнение со спектром для CaAl_2O_4 (CF). В соответствии с расчетами, выполненными в работе Kojitani et al. (2003) для CaAl_2O_4 (CF), предполагается, что пики с рамановским сдвигом менее 250 см^{-1} вызваны трансляционной модой двухвалентного катиона Ca^{2+} . В то же время, пики между 250 и 550 см^{-1} соответствуют модам колебания связей в полиэдрах AlO_6 и трансляционным модам трехвалентных катионов Al^{3+} , а пики выше 550 см^{-1} обусловлены модами

растяжения AlO_6 . Поскольку структура новой фазы $Ca_2Al_6O_{11}$ также содержит полиэдры AlO_6 и двухвалентные катионы Ca^{2+} , мы можем применить объяснения, приведенные для $CaAl_2O_4$, и к новой фазе. Для этих двух фаз большинство положений пиков одинаковы, но интенсивность различается. Кроме того, в спектре комбинационного рассеяния новой фазы есть несколько дополнительных пиков (например, 267 и 328 cm^{-1}). Это объясняется разной симметрией и различиями в структурах.

3.2 Система $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$

В экспериментах был получен поликристаллический агрегат светло-серого цвета, состоящий из фазы $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$ и незначительного количества Al_2O_3 .

Фаза $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$ имеет ромбическую сингонию и пространственную группу $Pnma$, как и фаза $CaAl_2O_4$. Параметры ячейки: $a=8,98 \text{ \AA}$, $b=2,92 \text{ \AA}$, $c=10,43 \text{ \AA}$, $V=285,85 \text{ \AA}^3$, $Z=8$. Атомы Fe1 и Al1 и Fe2 и Al2 совместно занимают октаэдрическую позицию, образуя два типа октаэдров. Катионы Ca характеризуются координацией 8 и расположены в тоннелях, образованных связанными двойными цепочками октаэдров $(Fe,Al)O_6$.

Уравнение состояния фазы $Ca(Fe,Al)_2O_4$

Зависимость объема от давления, полученная для фазы $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$ в диапазоне давлений до 61 ГПа, может быть описана двумя кривыми, показывающими четкий разрыв в изменении объема при давлениях от 48 до 50 ГПа (рис. 2). Уменьшение объема в диапазоне от 30 до 40 ГПа составляет $\sim 3\%$, в то время как между 48 и 50 ГПа оно составляет $\sim 7\%$. Несмотря на явный скачок объема ячейки, структурные переходы не были обнаружены, исследуемая фаза сохраняет ромбическую симметрию во всем изученном диапазоне давлений.

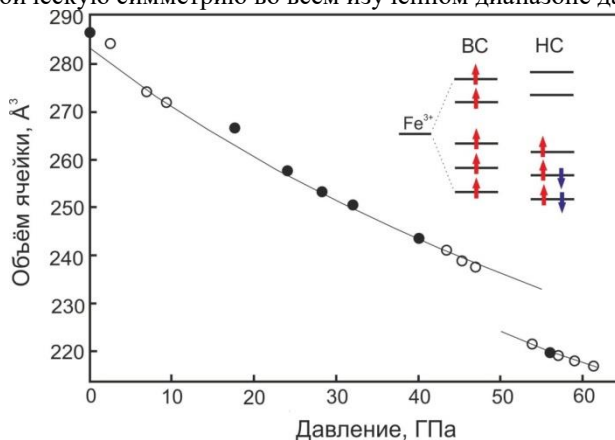


Рис. 2. Зависимость объема от давления для фазы $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$. Белые (черные) кружки обозначают данные, полученные при исследованиях при повышении (понижении) давления. ВС – высокоспиновое состояние, НС – низкоспиновое состояние.

Изучение сжимаемости проводилось при постоянной температуре 25°C, поэтому рассчитывались, соответственно, изотермический модуль объёмного

сжатия $K_{0,T}$ и изотермический коэффициент объёмного сжатия β_T . Объёмные модули сжатия K_T при атмосферном давлении, полученные в нашем исследовании для $\text{CaFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ (195,35 ГПа), систематически выше, чем у чистого CaFe_2O_4 (165(5) ГПа, $K' = 4,1(3)$) из работы Merlini et al. (2010). Производная от объёмного модуля сжатия по давлению (K') в нашем уточнении равна 3,22. Объём элементарной ячейки для фазы $\text{CaFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ (285,85 Å³) существенно ниже, чем для чистого CaFe_2O_4 (298,0(7) Å³).

3.3 Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

В настоящей работе проведено изучение части системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$. В качестве крайних членов оксидной системы были взяты MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 .

В экспериментах 2112-50 и 7330a исходный состав представлял собой взятые в соотношении Al/Cr 50/50 и 70/30 рассматриваемые крайние члены, соответственно. В результате были получены однородные раскристаллизованные мономинеральные образцы (рис. 3а). Структура в данных образцах отличается и зависит от давления.

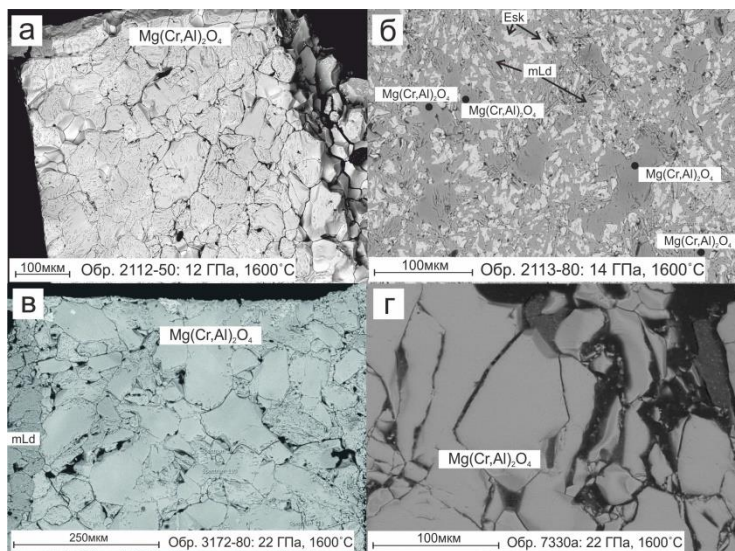


Рис. 3. Изображения в отраженных электронах фазовых ассоциаций в образцах, синтезированных в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ при 12-22 ГПа и 1600°C: мономинеральные (а,г) и в сочетании с $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (*mLd*) и эсколаитом (*Esk*) (б,в).

В экспериментах 2113-80 и 3172-80 (рис. 3 б, г, соответственно) количество хрома по отношению к алюминию в системе составляло 80/20. В результате эксперимента были получены следующие фазовые ассоциации: $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4 + \text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (*mLd*) с модифицированной структурой людвигита + эсколаит Cr_2O_3 при

14 ГПа и $Mg(Cr,Al)_2O_4 + Mg_2Cr_2O_5$ (*mLd*) при 22 ГПа. При повышении давления в системе до 22 ГПа исчезает эсколаит.

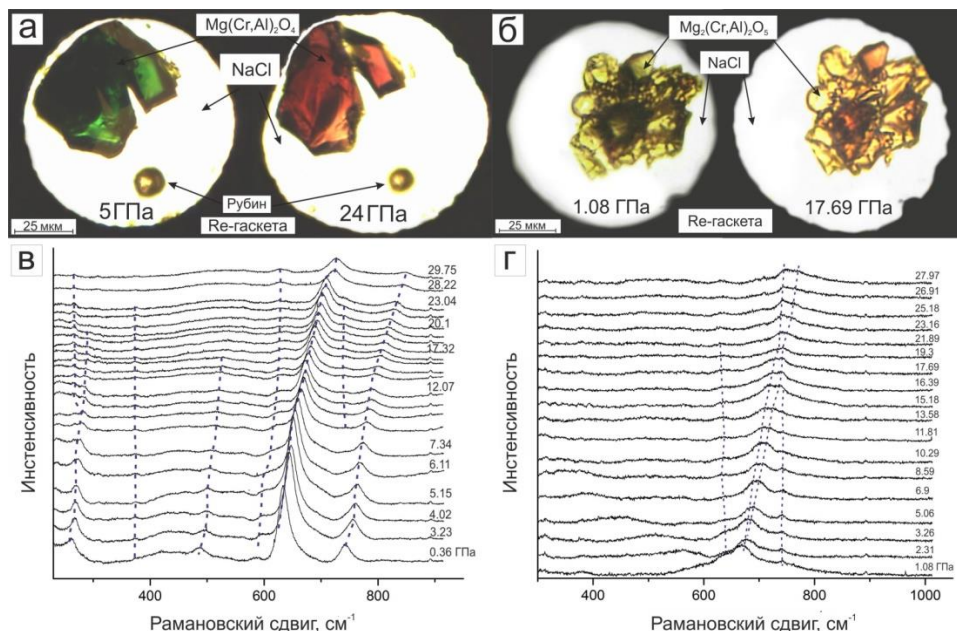


Рис. 4. Фотографии кристаллов фаз $Mg(Cr,Al)_2O_4$ (а) (7330а) и $Mg_2(Cr,Al)_2O_5$ (б) (7330б) в ячейке с алмазными наковальнями при низком (слева) и высоком (справа) давлениях, соответственно. КР-спектры фаз $Mg(Cr,Al)_2O_4$ (в) и $Mg_2(Cr,Al)_2O_5$ (г) при высоком давлении и температуре 25°C.

Во второй серии экспериментов при давлении 22 ГПа были синтезированы фазы состава $Mg_{1.926}Al_{1.22}Cr_{0.791}O_5$ и $Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O_4$. В результате проведённых исследований было выяснено, что фаза $Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O_4$ имеет ромбическую сингонию, пространственную группу *Smm* и структуру титаната кальция (СТ). Параметры ячейки: $a=2,83 \text{ \AA}$, $b=9,39 \text{ \AA}$, $c=9,59 \text{ \AA}$, $V=255,18 \text{ \AA}^3$, $Z=4$. Атомы Cr1 и Al1 совместно занимают октаэдрическую позицию. Катионы Mg характеризуются восьмерной координацией и расположены в туннелях, образованных связанными цепочками октаэдров $(Cr,Al)O_6$.

Фаза $Mg_{1.926}Al_{1.22}Cr_{0.791}O_5$ имеет модифицированную структуру людвигита (*mLd*), ромбическую сингонию и пространственную группу *Pbam*. Параметры ячейки: $a=12,34 \text{ \AA}$, $b=9,49 \text{ \AA}$, $c=2,82 \text{ \AA}$; $V=331,74 \text{ \AA}^3$, $Z=4$. Плотность фазы в данном исследовании не измерялась, однако, следует предположить, что она соотносится с плотностью для фазы $Mg_2Cr_2O_5$ и по данным Ishii et al. (2015) составляет $4,507 \text{ г/см}^3$.

Фазы $Mg_2(Cr,Al)_2O_5$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$ были изучены до 30 ГПа в ячейке с алмазными наковальнями (DAC). В результате было установлено, что при достижении 12–16 ГПа происходит смена цвета кристалла с зеленого на красный, что сохраняется и при дальнейшем повышении давления (рис. 4 а, б). Это изменение является нестабильным, и при снижении давления кристалл снова становится зеленым. Оно обусловлено вхождением *d*-элемента хрома в позицию алюминия. На данном рисунке хорошо видно, что у фазы $Mg_{0,997}Cr_{1,434}Al_{0,569}O_4$, содержащей в составе больше хрома, как зеленый, так и красный цвета более насыщенные (рис. 4а), чем у фазы с большим количеством алюминия $Mg_{1,926}Al_{1,22}Cr_{0,791}O_5$ (рис. 4б).

Данный эффект связан с вкладом тригонального поля в октаэдрическую структуру $(Cr,Al)O_6$, в результате чего меняется параметр $-3/2K$. Ниже давления 6 ГПа сжатие в основном изотропно, но выше этой величины тригональное искажение быстро увеличивается с давлением (Sugano et al., 1958). То есть при $P \geq 6$ ГПа некоторые направления в структуре становятся более сжимаемыми, чем другие. Под воздействием давления электронные уровни иона начинают расщепляться, образуя новые уровни. Соответственно, появляются дополнительные электронные переходы, и оптический спектр меняется. Такой же эффект наблюдался в корунде при замещении иона алюминия на хром (Sugano et al., 1958).

Спектры комбинационного рассеяния для монокристаллов $Mg(Cr,Al)_2O_4$ и $Mg_2(Cr,Al)_2O_5$ при давлениях до 30 ГПа показаны на рис. 4 в и г, соответственно. Также был проведен фактор-групповой анализ для этих фаз.

3.4 Кристаллохимическое моделирование бинарных твердых растворов постшпинелевых фаз

Были исследованы энергии смешения и дефектообразования в бинарных твердых растворах составов $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ в диапазоне давлений 18–25 ГПа и температур 1600–1950°C с использованием полуэмпирического метода моделирования кристаллических структур с целью понять механизмы перераспределения трехвалентных ионов алюминия и железа в мантийных фазах $CaCr_2O_4$ и $MgCr_2O_4$.

Бинарные системы $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ рассматривались согласно модели субрегулярного разупорядоченного твердого раствора. Рассчитанные значения параметра взаимодействия для каждой бинарной системы снижаются по мере увеличения концентрации алюминия, что говорит о том, при заданных условиях ион алюминия с большей вероятностью, чем ион железа будет встраиваться в структуру фаз $CaCr_2O_4$ и $MgCr_2O_4$.

Для твердых растворов $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ и $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1600–1950°C показано (рис. 5 а, б, соответственно), что свободная энергия смешения отрицательна, описывается параболой со значимой асимметрией в сторону обогащенных по алюминию составов, как для Ca-, так и для Mg-твердых растворов

(в диапазоне от 0.6 до 0.8). Для фазы MgCr_2O_4 энергия замещения 1 иона Cr^{3+} на Fe^{3+} на 0.005 эВ менее выгодна, чем замещение Cr^{3+} на Al^{3+} . Значения рассчитанных энергий точечных дефектов являются отрицательными, что означает возможность существования бинарных непрерывных твердых растворов CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 , CaCr_2O_4 – CaFe_2O_4 , MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 – MgFe_2O_4 .

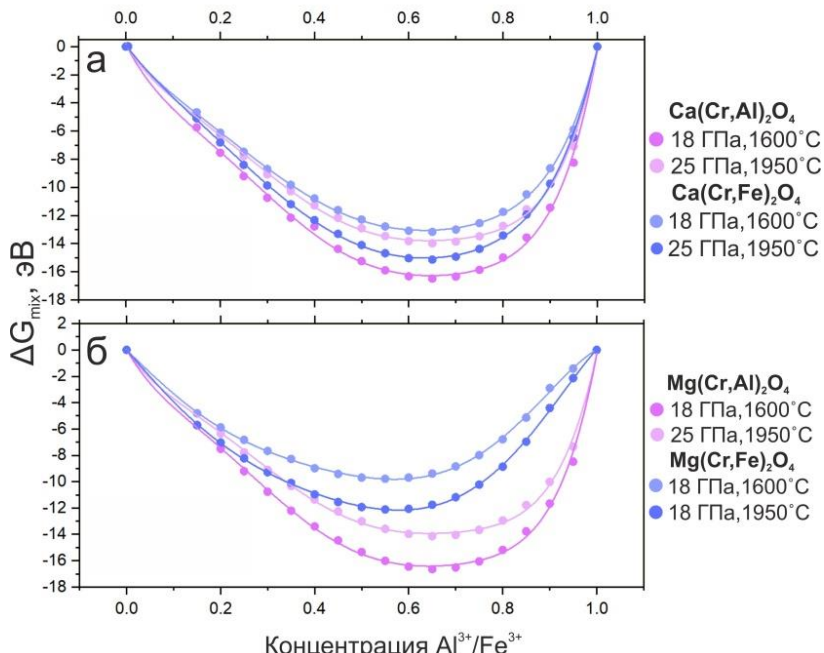


Рис. 5. Свободная энергия смешения ΔG_{mix} для составов (а) CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 и CaCr_2O_4 – CaFe_2O_4 и (б) MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 – MgFe_2O_4 в приближении субрегулярной модели твердых растворов при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1600 и 1950°C соответственно.

Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, полученные в настоящей работе, указывают на широкий диапазон составов фаз с постшпинелевыми типами структур, их стабильность при высоких P–T параметрах, а также позволяют рассматривать их в качестве концентраторов алюминия в переходной зоне и нижней мантии Земли. В последующих разделах анализируются основные экспериментальные результаты.

4.1 Распределение Al между фазами нижней мантии: роль постшпинелевых фаз

В пиrolитовой мантийной модели минералами, слагающими нижнюю мантию, являются бриджманит $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Si})\text{O}_3$ -Pv (75 об.%), ферропериклаз

(Mg,Fe)O (17 об.%) и дэйвмаоит CaSiO₃-Pv (~8 об.%) (Ringwood, 1975; Kaminsky et al., 2017). В процессе субдукции в мантийном веществе повышается концентрация коровых компонентов, которые могут, как перераспределяться между уже существующими фазами, так и образовывать новые. Предполагается, что повышенные содержания алюминия перераспределяются в нижней мантии между бриджманитом и дэйвмаоитом.

В среднем, содержание Al₂O₃ в природных бриджманитах составляет 1–3 мас.%, но в некоторых случаях это значение может превышать 12 мас.%, как, например, в некоторых алмазах из Sao Luiz в Бразилии. При этом содержание Al₂O₃ в бриджманитах, синтезированных в модельной системе MgSiO₃-Al₂O₃ при давлениях до 52 ГПа и 2000 К оказывается существенно выше, увеличиваясь с 14,4 мол.% при 27 ГПа до 34,8 мол.% при 52 ГПа (Liu et al., 2016).

Дэйвмаоит CaSiO₃, обнаруженный в трубке Juina-5 (Бразилия) в качестве включения в алмазе, имеет очень низкие концентрации Al₂O₃ (0,14–0,20 мас.%; Thomson et al., 2014). Как и в случае с бриджманитом, экспериментально полученный дэйвмаоит содержит гораздо больше алюминия: 0,89–4,49 мас.% Al₂O₃ (в среднем 2,49 мас.%) для стартового состава MORB (Kaminsky et al., 2017).

Различными научными группами было проведено множество экспериментальных исследований по изучению фазовых отношений для безводного состава MORB от 3 до 100 ГПа и выше (например, Kesson et al., 1994; Hirose et al., 1999; Ono et al., 2001; Hirose, Fei, 2002 и другие). При параметрах нижней мантии в данных работах выделяется следующая фазовая ассоциация: бриджманит, дэйвмаоит, стишовит и алюмосодержащие фазы. При этом бриджманит содержит 13–17 мас.% Al₂O₃, дэйвмаоит 2–4 мас.% Al₂O₃, стишовит до 4 мас.% Al₂O₃. Среди фаз, богатых Al, в экспериментах установлены NAL, CAS и CF. По данным (Hirose, Fei, 2002) фаза CF стабильна только в ассоциации с бриджманитом и фазой NAL. Общее содержание Al₂O₃ в фазах NAL, CAS и CF, полученных в этих опытах, варьирует от 32 до 45 мас.% Al₂O₃.

Система водосодержащего MORB также была изучена в различных работах (Okamoto, Maruyama, 2004; Litasov, Ohtani, 2005, 2007; Ishii et al., 2022). По данным различных исследователей, в водосодержащей системе бриджманит не способен вмещать значительные концентрации Al₂O₃ (Litasov et al., 2003; Nakatsuka et al., 2021, 2022). В работах Wolfan-Casanova et al. (2000, 2003) показано незначительное количество воды (<2 ppm) в бриджманите с 1–4 мас.% FeO и 2–6 мас.% Al₂O₃, полученные в экспериментах при 24 ГПа. Также недавно были проведены исследования по перераспределению алюминия в системе MgSiO₃-Al₂O₃-H₂O при параметрах верхней части нижней мантии Земли (Ishii et al., 2022). В работе показано, что при 25–28 ГПа и 1000–1100°C в ассоциации с бриджманитом присутствуют две водосодержащие глиноземистые фазы – D и δ-H. При повышении температуры выше 1200°C в том же диапазоне давлений в паре с бриджманитом остается только фаза δ-H. При этом алюминий перераспределяется не в бриджманит, а в водную фазу δ-H. Обеднение бриджманита по алюминию в насыщенной H₂O системе влияет на границы переходов гранат→бриджманит и бриджманит→пост-перовскит, сдвигая их в область более низких давлений. В

таких условиях погружающийся водонасыщенный слэб становится плотнее окружающей водоненасыщенной мантии, что способствует его проникновению в глубинные мантийные области.

Как видно из вышеприведенных данных, кроме бриджманита и дэйвмаита в качестве фаз-концентраторов Al, в нижней мантии, несомненно, будут присутствовать и другие фазы, главным образом, NAL и постшпинелевая CF-фаза.

Фаза NAL является преобладающей в результате разложения граната при давлениях переходной зоны и исчезающей при более высоком давлении из-за увеличения растворимости Al в бриджманите и CF-фазе (Miyajima et al., 2001; Ricolleau et al., 2010).

Фаза типа CF первоначально была предложена в качестве концентратора алюминия для состава MORB при высоких давлениях (Irifune, Ringwood, 1993). Между тем, Liu (1976) предложил фазу типа CF в качестве потенциального Al- и Na-содержащего минерала с конечным членом NaAlSiO_4 . Эти фазы были обнаружены в ассоциации состава MORB при давлениях до 130 ГПа (Hirose et al., 2005; Ono et al., 2005).

В системе MORB алюминий (16,1 мас. % Al_2O_3), поступающий на мантийные глубины в процессе субдукции перераспределяется в нижней мантии, главным образом, между бриджманитом и алюмосодержащими постшпинелевыми фазами. Ввиду обеднения бриджманита алюминием в водонасыщенных системах, более высокие концентрации Al_2O_3 будут способствовать образованию собственных глиноземистых фаз, в том числе водных. При их разложении с отделением воды в переходную зону и верхнюю мантию, на месте водных фаз будут образовываться безводные Al-насыщенные твердые растворы постшпинелевых фаз. Обогащение Al-бриджманита с повышением давления является результатом растворения NAL фазы, в то время как концентрация Al в CF-фазе, которая замещает NAL фазу при давлениях 40–50 ГПа, остается постоянной.

4.2 Особенности состава и условия стабильности фаз в системе CaO–MgO– Al_2O_3 – Cr_2O_3

Система CaO– Al_2O_3

Результаты экспериментального исследования фазовых соотношений соединений с формулой CaAl_2O_4 (Акаоги et al., 1999) показаны на рис. 6 (серые линии). Вплоть до давлений 9–10 ГПа сосуществуют области двух фаз (низкотемпературной фазы CA-III и высокотемпературной CA-IV), описанные Ito et al. (1980). При 9–10 ГПа обе фазы превращаются в фазу со структурой типа кальциоферрита (CF).

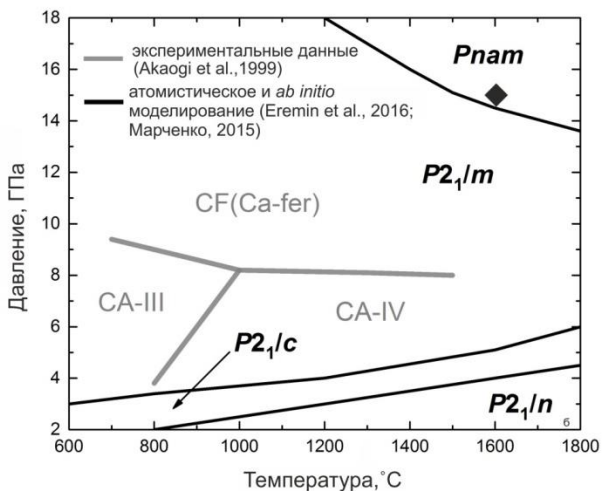


Рис. 6. Фазовая диаграмма CaAl₂O₄ до 18 ГПа. Серые линии – экспериментальные соотношения фаз в системе CaAl₂O₄ (Akaogi et al., 1999). Черные линии – границы фаз, основанные на моделировании *ab initio* (Eremin et al., 2016, Марченко, 2015). Черный ромб – экспериментальная точка, показывающая условия синтеза фазы, полученной в данной работе.

Сравнение фазы, полученной в нашем исследовании, и CF-фазы, описанной Akaogi et al. (1999) ($a=8.9231(15)$, $b=10.3063(18)$, $c=2.8717(6)$ Å, $264.09(8)$ Å³) показывает, что все параметры нашей фазы CaAl₂O₄ немного меньше. Это соотносится с более низкой плотностью для CF-фазы ($\rho=3,975$ г/см³), описанной Akaogi et al. (1999). Использование различных методов дифракции может объяснить различия в параметрах ячейки одной и той же фазы CaAl₂O₄ со структурой кальциоферрита (CF).

В работе Eremin et al. (2016) была описана фаза CaAl₂O₄ с пространственной группой *Pnma*. Согласно результатам атомистического и *ab initio* моделирования, при 15 ГПа эта фаза имеет следующие параметры решетки: $a=8,7258$, $b=2,8055$, $c=10,957$ Å, $V=249,60$ Å³, $\rho = 4,21$ г/см³. Эти значения хорошо согласуются с данными для фазы CaAl₂O₄, полученными в нашем исследовании. На диаграмме (рис. 7, черные линии) показаны фазовые переходы между полиморфами CaAl₂O₄ в диапазоне давлений от 0 до 25 ГПа. Фаза CaAl₂O₄, синтезированная при 15 ГПа и 1600°C, находится вблизи границы P₂₁/m → *Pnma* и должна быть стабильной в условиях нижней мантии.

Рис. 6 представляет собой обобщение экспериментальных данных (Akaogi et al., 1999) и данных моделирования *ab initio* (Eremin et al., 2016; Марченко, 2015). Согласно Akaogi et al. (1999), существуют две фазы (CA-III и CA-IV) в области до 8–9 ГПа. Структура первой фазы неизвестна, а вторая фаза имеет ромбическую симметрию (*Pnma*); однако в работах Eremin et al. (2016) и Марченко (2015) для

этого поля давления была предсказана моноклинная структура $P2_1/m$. То же противоречие возникает для CF-фазы при более высоких давлениях: структура $Pnma$ из экспериментальных данных и структура $P2_1/m$ из результатов атомистического и *ab initio* моделирования. При этом наши данные удовлетворяют и первому, и второму вариантам. Точка с условиями синтеза наших фаз расположена вблизи границы перехода $P2_1/m \rightarrow Pnma$ (по сравнению с Eremin et al., (2016) и Марченко (2015)), в то время как, согласно экспериментальным данным, структура типа кальциферрита ($Pnma$) должна преобладать при давлении выше 9 ГПа.

В работе Марченко (2019) были проведены кристаллохимические расчеты и эволюционный поиск наиболее выгодных кристаллических структур для состава CaAl_2O_4 . Среди них присутствуют разновидности структур с «марокитовым» каналом (пространственные группы $Pnma$ и $Cmcm$) и «слоистая» модификация ($P2_1/m$), упомянутая выше. Так, структура CF ($Pnma$) является наиболее энергетически выгодной в диапазоне давлений 100–150 ГПа, что, как и в случае с работами Eremin et al., (2016) и Марченко (2015), не соотносится с нашими данными. Структура $P2_1/m$ менее предпочтительна по энергии и, по данным авторов, стабильна при 20–40 ГПа и 900–1400°C. При давлениях 50–80 ГПа, согласно расчетам, стабильна ромбическая модификация $Pnma$, схожая со структурами CF, CT и марокита наличием каналов, образованных цепочками октаэдров, однако, в данном случае каналы sdвоенные, и атомы Al занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. Переход от гипотетической структуры со sdвоенными каналами к структурам CF, CT и марокита происходит при давлении 60 ГПа (Марченко, 2019). Данная структура схожа с ромбической структурой фазы MgFe_2O_4 ($Pnma$), недавно синтезированной при 21–27 ГПа и 1000–1200°C, в которой октаэдры FeO_6 образуют Z-образный каркас (Ishii et al., 2020). Также в этой системе авторами была обнаружена структура $C2/m$, упомянутая и в работе (Марченко, 2019) и, согласно моделированию, стабильная в диапазоне 60–80 ГПа и 100–650°C. Несмотря на единую пространственную группу этих соединений, говорить об их схожести по имеющимся в настоящий момент данным мы не можем.

Также в работе Марченко (2019) был проведен поиск структур с переменной стехиометрией для системы Ca–Al–O. В результате расчетов в диапазоне до 100 ГПа, кроме CaAl_2O_4 , вероятно образование фаз $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ ($C2/m$), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ($Cmcm$), $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$ ($C2/m$), $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ ($P1$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($C2/c$). Обнаруженная впервые в нашей работе новая фаза $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ имеет аналогичную стехиометрию с одной из рассчитанных фаз, но обладает тетрагональной сингонией и пространственной группой $P4_2/mnm$, а не группой $C2/m$.

Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

В целом ряде работ было проведено изучение систем $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ (Wang et al., 2002a; Yong et al., 2012; Bindi et al., 2014; Ishii et al., 2014, 2015; Sirotkina et al., 2018 и др.) и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Yutani et al., 1997; Akaogi et al., 1999; Enomoto et al., 2009; Ono et al., 2006; Kojitani et al., 2007 и др.). Вместе с тем, система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-}$

Cr_2O_3 была исследована в работе (Oka et al., 1984) только для фазы со структурой шпинели до давления 2,5 ГПа.

Установлено, что фаза MgCr_2O_4 со структурой шпинели при давлениях 14–19 ГПа и температуре 1000–1600°C распадается на фазу со структурой *mLd* $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ и эсколаит Cr_2O_3 (Ishii et al., 2015). При давлении 23 ГПа и 1600°C происходит образование фазы с постшпинелевой структурой СТ (*Cmcm*) (Sirotkina et al., 2018; Bindi et al., 2014).

В работах по изучению системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показано, что при повышении давления шпинель MgAl_2O_4 разлагается на $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (*mLd*) и Al_2O_3 примерно при 20 ГПа и 2000°C (Enomoto et al., 2009; Kojitani et al., 2007). Фаза MgAl_2O_4 со структурой CF становится стабильной при давлениях выше ≥ 23 ГПа (Akaogi et al., 1999; Kojitani et al., 2007).

Таким образом, в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ также следует ожидать распад фазы со структурой шпинели на оксид и фазу со структурой *mLd*, а затем, при повышении давления, переход в фазу с постшпинелевой структурой (CF или СТ). Также нельзя исключать влияние состава на структуру кристалла. Скорее всего, именно поэтому постшпинелевая фаза MgCr_2O_4 кристаллизуется со структурой СТ (*Cmcm*), а постшпинелевая фаза MgAl_2O_4 имеет структуру CF (*Pnma*).

Полученные в нашей работе фазы $\text{Mg}_{1,926}\text{Al}_{1,22}\text{Cr}_{0,791}\text{O}_5$ и $\text{Mg}_{0,997}\text{Cr}_{1,434}\text{Al}_{0,569}\text{O}_4$ синтезированы при давлении 22 ГПа и 1600°C. Соотношение крайних членов MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 в них составляет 70/30 и 30/70, соответственно.

При избытке MgCr_2O_4 -составляющей кристаллизуется фаза $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ со структурой СТ (*Cmcm*), как в случае с фазой MgCr_2O_4 (Sirotkina et al., 2018; Bindi et al., 2014). Наоборот, при недостатке MgCr_2O_4 -составляющей (или избытке MgAl_2O_4) мы получаем фазу с модифицированной структурой людовигита (*mLd*). То есть, можно предположить, что фаза *mLd* может являться неким «переходным элементом» между структурами шпинели и постшпинелевыми фазами, либо, напрямую, между структурами CF и СТ.

По полученным в наших экспериментах данным мы видим, что при исходном составе $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{50}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{50}$ кристаллизуется одна фаза с переходной структурой (CF/СТ). Затем, при увеличении содержания в системе Cr_2O_3 (состав $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{20}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{80}$) появляются переходные фазы *mLd* и *Esk*. При увеличении давления остается фаза $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ (CF) вместе с *mLd*, то есть сначала исчезает *Esk*. И только потом пропадает фаза с модифицированной структурой людовигита *mLd*. Таким образом, можно сказать, что в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ переход от структуры CF к структуре СТ будет происходить по следующей схеме:

MgAl_2O_4 (CF) \rightarrow $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ (CF) + $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (*mLd*) + Cr_2O_3 (*Esk*) \rightarrow $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ (СТ)

4.3 Спиновый переход и сжимаемость различных мантийных фаз

Для природных мантийных железосодержащих минералов спиновый переход *d*-электронов железа под высоким давлением был предсказан более 55 лет назад (FuFe, 1960), но экспериментально изучен только в 2000-х годах, первоначально для ферропериклаза (Badro et al., 2003, 2004). В дальнейшем спиновый переход был

изучен при P–T условиях нижней мантии для основных железосодержащих минералов нижней мантии – ферропериклаза (Tsuchiya et al., 2006; Dubrovinsky et al., 2010) и бриджманита (McCammon et al., 2008; Solomatova et al., 2016).

Сравнение сжимаемости постшпинелевых фаз

Разница между сжимаемостью постшпинелевых фаз различного химического состава продемонстрирована на рис. 7. P–V зависимости для этих соединений имеют почти одинаковый наклон, что указывает на сходное поведение при сжатии. Структура типа CaTi_2O_4 имеет больший объем элементарной ячейки, чем рассмотренные CF-фазы, включая фазу $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$, изученную в нашей работе. Кривые сжимаемости для фаз CaFe_2O_4 (Merlini et al., 2010) и полученной нами $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ отличаются. Фаза, не содержащая Al, имеет больший объем элементарной ячейки. Стоит отметить, что барический диапазон спиновых переходов для этих соединений одинаков.

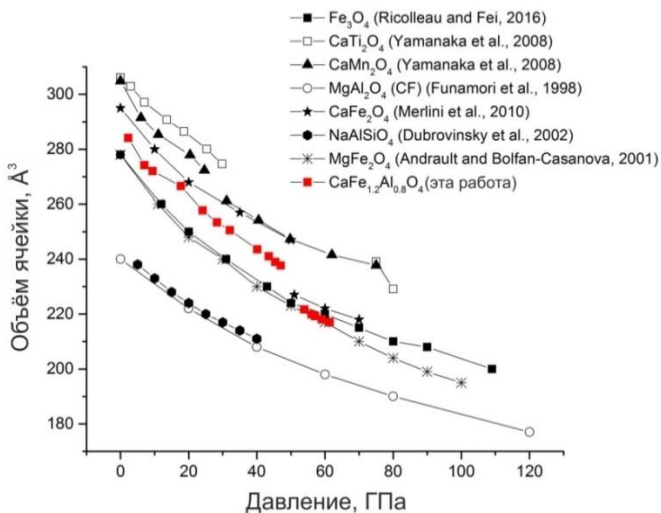


Рис. 7. Кривые сжимаемости для постшпинелевых фаз различного химического состава.

Предполагается, что в нижней мантии постшпинелевые фазы представляют собой твердые растворы сложного состава, которые содержат основные компоненты MORB, например Al (16,4 мас.%) и Fe (~7,8 мас.%) (White, Hofmann, 1980). Соответственно, в литературе представлены результаты изучения нескольких систем твердых растворов, таких как $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ (Kojitani et al., 2007); $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4$ (Akaogi et al., 1999); $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4$ (Bindi et al., 2018; Sirotkina et al., 2018) и $\text{NaAlSiO}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ (Ono et al., 2009). Образование последнего упомянутого твердого раствора иллюстрируется сближенным положением кривых сжимаемости NaAlSiO_4 и MgAl_2O_4 до 40 ГПа на рис. 7.

Данные о твердых растворах с участием железосодержащих постшпинелевых фаз до сих пор ограничены. Можно предположить образование твердого раствора

между фазами Fe_3O_4 и MgFe_2O_4 , поскольку они имеют очень близкие, почти идентичные тренды P – V при давлениях до 50 ГПа. Также вероятно образование твердого раствора между этими фазами с участием алюминия, на что указывает близкое расположение кривых сжимаемости для $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$, Fe_3O_4 и MgFe_2O_4 , особенно в области наиболее высоких давлений. При давлении ~ 50 ГПа происходит спиновый переход железа (III) в фазе $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$. При более высоких давлениях линия зависимости P – V для этой фазы сильно сближается с линиями для Fe_3O_4 и MgFe_2O_4 . Тем самым, наиболее вероятным при давлениях выше 50 ГПа, после спинового перехода железа, можно считать образование твердых растворов между фазой Fe_3O_4 и постшпинелевыми железосодержащими фазами (Iskrina et al., 2022).

Сжимаемость нижнемантийных фаз

Сравним наши данные с кривыми сжимаемости для других мантийных минералов при высоких давлениях (рис. 8).

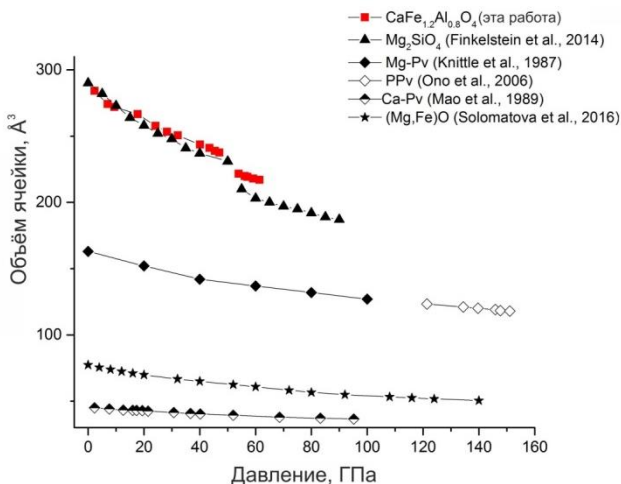


Рис. 8. Сравнение кривой сжимаемости для $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ с кривыми для некоторых других мантийных фаз: Mg_2SiO_4 (оливин); MgSiO_3 -перовскит, CaSiO_3 -перовскит, постперовскит и ферропериклаз $(\text{Mg,Fe})\text{O}$.

Линии зависимости P – V для $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ и Mg_2SiO_4 (оливин) имеют почти одинаковый наклон, что указывает на их сходную сжимаемость. Они имеют гораздо больший объем элементарной ячейки, чем рассматриваемые нижнемантийные фазы, такие как бриджманит, дэйвмаоит, постперовскит и ферропериклаз. В то же время, наклон кривых для фаз со структурами постшпинелевого типа более крутой, чем для остальных мантийных фаз, что указывает на их более высокую сжимаемость в том же диапазоне давлений.

4.4 Моделирование составов мантийных постшпинелевых фаз

Обнаружение материала нижней мантии на поверхности Земли практически исключается ввиду большой глубины (>670 км) и нестабильности подавляющего большинства нижнемантийных фаз в условиях малых давлений. Тем самым, единственной возможностью получения информации об ассоциациях нижней мантии является анализ минеральных включений в алмазе. На сегодняшний день минералы нижней мантии Земли обнаружены и описаны в кимберлитах Южной Африки, Южной Австралии, Бразилии, Канады, а также в россыпях Гвинеи, Бразилии и других районах (Scott Smith et al., 1984; Harte et al. 1999; Stachel et al., 2000; Tappert et al., 2005; Kaminsky, 2012, Harte, Hudson, 2013 и др.).

В работе Walter et al. (2011) представлены данные о шести алмазах из кимберлитов Juina-5, Бразилия, содержащих сложные полифазные включения, которые, предположительно, сформировались в переходной зоне и/или нижней мантии. Особенности состава этих включений (богатый железом и алюминием Mg,Si-Pv, Ti-содержащий Ca,Si-Pv и впервые обнаруженные природные образцы NAL- и CF-фаз) связаны с присутствием на глубине субдуцированной океанической коры. Полиминеральные включения интерпретируются как остатки первоначальных высокобарных минеральных фаз, которые не подверглись изменению во время подъема в мантии (Walter et al., 2008, 2011; Bulanova et al., 2010).

По данным Walter et al. (2011), минеральные включения в алмазах Juina-5 имеют состав, протолит для которого определенно был коровым («эклогитовым»). Включения $MgSiO_3$ -перовскита обогащены алюминием, титаном и железом, но обеднены хромом. Фазы NAL и CF являются важными компонентами «эклогитовой» ассоциации в условиях переходной зоны и нижней мантии (Ricolleau et al., 2010; Holland et al., 2013).

В работе Kaminsky et al. (2015) также было описано полифазное минеральное включение в алмазе из района Juina, Бразилия. В нем две ромбические постшпинелевые фазы Mg–Cr–Fe оксид и Ca–Cr оксид находятся в ассоциации с карбидом железа (Fe–N–Si–C), Fe-периклазом и графитом. Это включение формировалось в несколько этапов и его можно рассматривать как микрофрагмент нижнемантийной горной породы.

Чтобы определить механизмы перераспределения ионов Al^{3+} и Fe^{3+} в мантийных фазах $CaCr_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ было проведено изучение бинарных твердых растворах составов $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ при условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Установлено, что вхождение иона Al^{3+} в постшпинелевые фазы $MgCr_2O_4$ и $CaCr_2O_4$ в позицию Cr^{3+} более выгодно, чем вхождение ионов Fe^{3+} во всем диапазоне исследуемых давлений и температур.

Важно отметить, что, по результатам проведенного моделирования, наблюдается полная смесимость во всех исследованных бинарных твердых растворах.

Вместе с тем, на особенности состава постшпинелевых фаз, образующих включения в природных алмазах, накладываются явные парагенетические

ограничения, в том числе в плане реализации описанных выше изоморфных замещений. Так, проведенная в работе (Walter et al., 2011) реконструкция первичного состава высокоглиноземистых постшпинелевых фаз показывает, что, кроме $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, значительную роль в них играют компоненты MgFe_2O_4 (более 10 мол.%) и NaAlSiO_4 , которые также являются признаками корового вещества. Характерной особенностью этих включений является отсутствие в их составе хрома – элемента мантийных перидотитов.

Высокохромистые соединения упрощенных составов CaCr_2O_4 и $\text{Mg}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$, описанные в работе (Kaminsky et al., 2015) в составе многофазного включения в алмазе региона Juina (Бразилия), по аналогии с подразделением для верхнемантийных парагенезисов, могут быть отнесены к ультраосновной ассоциации. Реконструкция первичного состава данного включения позволяет рассматривать эту фазу как твердый раствор с участием компонентов CaCr_2O_4 , MgCr_2O_4 и MgFe_2O_4 лишь с незначительной примесью алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены постшпинелевые фазы в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, определены их составы и твердые растворы, структурные особенности и поля стабильности отдельных фаз при 12–25 ГПа и 1600°C. Установлена роль постшпинелевых фаз как концентраторов Al и Cr в глубинных оболочках Земли. Показано, что для составов $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ переход между структурными типами кальциоферрита и титаната кальция осуществляется через ассоциацию Al-Cr фаз с различными структурами. Расчетными методами показано, что вхождение иона Fe^{3+} в постшпинелевые фазы MgCr_2O_4 и CaCr_2O_4 менее выгодно по энергии по сравнению с Al^{3+} при нижнемантийных условиях. Для редких природных находок постшпинелевых фаз в алмазах связь с субстратом кристаллизации ограничивает диапазон их состава.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

(статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных АК МГУ)

1. **Iskrina A. V.**, Spivak A. V., Bobrov A. V., Eremin N. N., Marchenko E. I. and Dubrovinsky L. S. Synthesis and crystal structures of new high-pressure phases CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ // Lithos. 2020. V. 374–375. N. 105689. DOI: [10.1016/j.lithos.2020.105689](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105689) (0.72 авт.л.) [*Импакт-фактор JIF 3.5*] Доля участия 0.5.

2. **Искрина А.В.**, Бобров А.В., Спивак А.В. Постшпинелевые фазы в мантии Земли // Геохимия. 2022. Т. 67. № 4. С. 303–317. DOI: [10.31857/S0016752522040021](https://doi.org/10.31857/S0016752522040021) (1.62 авт.л.) [*Импакт-фактор RINC 1.02*] Доля участия 0.8.

Iskrina A. V., Bobrov A. V., Spivak A. V. Post-spinel phases in the Earth's mantle // Geochemistry International. 2022. V. 60. № 4. P. 311–324. DOI: [10.1134/s0016702922040024](https://doi.org/10.1134/s0016702922040024) (1.56 авт.л.) [*Импакт-фактор RINC 0.8*] Доля участия 0.8. *Переводная версия.*

3. **Iskrina A. V.**, Bobrov A. V., Spivak A. V., Kuzmin A.V., Chariton S., Fedotenko T., Dubrovinsky L. The new $\text{Ca}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$ phase with calcium ferrite-type

structure, a likely carrier of Al in the transition zone and lower mantle // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. № 171. N. 111031. DOI: [10.1016/j.jpics.2022.111031](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2022.111031) (1.13 авт.л.) [*Импакт-фактор JIF 4.0*] Доля участия 0.5.

(избранные тезисы докладов)

1. **Искрина А. В.**, Бобров А. В., Спивак А. В., Дубровинский Л. С., Еремин Н.Н., Марченко Е. И. Синтез и структурные особенности алюминатов кальция в условиях переходной зоны Земли // Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле, г. Новосибирск, 2018. С. 228–230.

2. **Iskrina A. V.**, Spivak A. V., Bobrov A. V., Dubrovinsky L. S., Eremin N. N., Marchenko E. I. Synthesis of the phases in the system Ca-Al-O at 15 GPa and 1600°C // XXXV International Conference "Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits", conference abstracts, Moscow, 2018. P. 114–116.

3. **Искрина А. В.**, Бобров А. В., Спивак А. В., Дубровинский Л. С., Еремин Н. Н., Марченко Е. И. Синтез и структура алюминатов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли // Материалы X Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», г. Черноголовка, 2019. С. 73-74.

4. **Iskrina A. V.**, Bobrov A. V., Spivak A. V., Eremin N. N., Marchenko E. I., Dubrovinsky L. S. Synthesis, structural features and isomorphism of oxide phases in the Ca-Al-O system // Goldschmidt Conference Abstracts, Barcelona, Spain, 2019.

5. **Искрина А. В.**, Бобров А. В., Спивак А. В., Еремин Н. Н., Марченко Е. И., Дубровинский Л. С. Экспериментальное исследование алюминатов кальция при параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли // Материалы XII Международной школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES-2020), г. Петропавловск-Камчатский, 2020. С. 27.

6. **Iskrina Anastasiia**, Bobrov Andrey, Spivak Anna, Eremin Nikolai, Marchenko Ekaterina, Dubrovinsky Leonid. Synthesis, structural features and isomorphism of oxide phases in the Ca-Al-O system at P–T parameters of the transition zone and lower mantle of the Earth // EMPG-XVII, Conference Abstracts, Potsdam, Germany, 2021. P. 6.

7. **Iskrina A. V.**, Bobrov A. V., Kuzmin A. V., Spivak A. V., Chariton S., Fedotenko T., Dubrovinsky L. P–V Equation of state of new phase Ca(Fe,Al)₂O₄ up to 61 GPa // IUCr High-Pressure Workshop, Book of abstracts, Novosibirsk, 2021. P. 83.

8. **Искрина А. В.**, Бобров А. В., Спивак А. В., Кузьмин А. В., Чаритон С., Федотенко Т., Дубровинский Л. С. Постшпинелевые фазы в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли // Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022), Москва, 2022. С. 35–38.

9. **Iskrina A. V.**, Bobrov A. V., Spivak A. V., Kuzmin A. V., Chariton S., Fedotenko T., Dubrovinsky L. S. Post-spinel phases in the Earth's mantle: natural and experimental data // 4th International Seminar "High-Pressure Mineralogy: Theory and Experiment": Book of Abstracts, 2022. N. 11.

10. **Искрина А. В.**, Бобров А. В., Спивак А. В., Захарченко Е. С., Хасанов С. С., Кузьмин А. В. Экспериментальное *in situ* исследование постшпинелевых фаз в

системе Mg–Al–Cr–O до 30 ГПа // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2023), Москва, 2023. С. 26-28.