

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С.  
Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: д.г.-м.н., доцент, профессор РАН

Бобров А. В.

**Москва - 2023**

## Содержание:

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ОБЗОР СВЕДЕНИЙ О ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗАХ В ПРИРОДЕ И ЭКСПЕРИМЕНТЕ.....	9
1.1 Природные постшпинелевые фазы.....	11
1.2 Экспериментальное изучение постшпинелевых фаз.....	15
1.3 Твердые растворы постшпинелевых фаз.....	23
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ.....	26
2.1. Эксперименты на многопуансонном аппарате высокого давления.....	26
2.2. Установка высокого давления: аппарат с алмазными наковальнями (DAC)...	30
2.3. Методика изучения экспериментальных образцов.....	32
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	39
3.1 Система CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
3.2 Система CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
3.3 Система MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
3.4 Кристаллохимическое моделирование бинарных твердых растворов постшпинелевых фаз.....	62
Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	67
4.1 Перераспределение Al между фазами нижней мантии: роль постшпинелевых фаз.....	67
4.2 Особенности состава и условия стабильности фаз в системе CaO–MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
4.3 Спиновый переход и сжимаемость различных мантийных фаз.....	77
4.4 Моделирование составов мантийных постшпинелевых фаз.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	83
Список литературы.....	84

## ВВЕДЕНИЕ

*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,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . 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 (Tschauner 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 ( $\text{AlSiO}_3\text{OH}$ ) (Egginton et al., 1978; Fukuyama et al., 2017),  $\delta\text{-AlOOH}$  и  $\varepsilon\text{-FeOOH}$  (Suzuki et al., 2000; Otte et al., 2009) и топаз-OH (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  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  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  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эксперименты в ячейках с алмазными наковальнями (ДАС) 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  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  были изучены в ячейке с алмазными наковальнями (ДАС) до 30 ГПа в Институте 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 (ДАС) 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  $\sim 50$  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  $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--}\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--}\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--}\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--}\text{MgFe}_2\text{O}_4$  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 монокристалльной 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  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}^{3+}$  в структуру в позицию вместе с  $\text{Al}^{3+}$ . 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  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  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  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  (структура кальциферрита) +  $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  (модифицированная структура людвигита) +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (эсколаит).

2. Впервые полученное для фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  P–V уравнение состояния в диапазоне давлений до 61 ГПа демонстрирует резкое уменьшение объёма на ~7% при давлении около 50 ГПа, связанное с изменением спинового состояния Fe(III) по механизму изоструктурного фазового перехода. Близкое расположение кривых сжимаемости для  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , особенно в области наиболее высоких давлений, предполагает преимущественное образование твердых растворов между  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и постшпинелевыми железосодержащими фазами при давлении выше 50 ГПа.

3. Согласно результатам полуэмпирического моделирования в системе  $(\text{Ca},\text{Mg})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$  образуются непрерывные твердые растворы, однако вхождение иона  $\text{Fe}^{3+}$  в постшпинелевые фазы  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  менее выгодно по энергии, чем вхождение иона  $\text{Al}^{3+}$  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. РАН 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.х.н. и.о. зав. лаб. Сетковой Т.В., к.г.-м.н. Костюк А.В., к.т.н. Вирюс 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).



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

Исследования фазовых превращений мантийных минералов при высоких P-T параметрах дают информацию для установления минералогических ассоциаций, природы сейсмических неоднородностей и процессов, характерных для глубинной мантии Земли. Для этих целей проводятся экспериментальные исследования в модельных системах при экстремальных условиях с использованием установок высокого давления.

Общепринятой для верхней мантии является пиrolитовая модель, согласно которой состав представлен оливином  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , ортопироксеном  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , клинопироксеном  $(\text{Ca,Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  и гранатом  $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Fe,Al,Si})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Ringwood, 1975). На нижней границе верхней мантии (ок. 410 км) оливин переходит в вадслеит, а пироксены вместе с гранатом преобразуются в мэйджорит. На глубине ~520 км вадслеит превращается в рингвудит. При повышении давления в нижней мантии основными составляющими минералами становятся бриджманит ( $\text{MgSiO}_3$  - перовскит), дэйвмаоит ( $\text{CaSiO}_3$  - перовскит) и ферропериклаз  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  (Akaogi, 2007).

Процесс субдукции плит создает химическую неоднородность в глубинной мантии из-за отличий в химическом составе базальтовой коры и пиrolита. Базальтовая кора содержит более высокие концентрации Al, Ca, Si, Fe и щелочей по сравнению с пиrolитом, поэтому для состава MORB на диаграмме появляется поле Al-содержащих фаз, которые находятся в ассоциации вместе с перовскитовыми фазами и стишовитом (Hirose et al., 1999, Ono et al., 2001 и др.).

В своей работе Ringwood (1975) предположил существование структуры типа кальциферрита  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (CF) (Decker, Kasper, 1957), а также структуры типа  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  (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. Однако, стабильность структуры шпинели ограничена, и уже в условиях переходной зоны происходит фазовый переход, а структура претерпевает изменения. Группа образующихся при этом структур (структуры типа феррита кальция (CF), титаната кальция (CT) и марокита (Decker, Kasper, 1957, Rogge et al., 1998, Giesber et al., 2001)), была названа структурами *постшпинелевого типа*.

Основной структуры постшпинелевых фаз являются угловые и краевые октаэдры с полыми каналами, расположенными параллельно осям a (структура CF) и b (структура CT).

В этих структурах присутствуют октаэдры  $\text{VO}_6$  и восьмивершинники  $\text{AO}_8$ . В структуре СТ присутствует один тип октаэдрической позиции  $\text{VO}_6$ , а в структуре CF – два таких типа. Среди этого семейства топологически схожих структур, особенностью которых является наличие «марокитового» канала, образованного шестью октаэдрами, можно выделить структуры с примитивными  $Pbcm$  ( $Pmab$ ),  $Pnma$  ( $Pmcs$ ) и центрированной  $Cmcm$  ( $Bbmm$ ) ячейкой.

Однако, высокобарические полиморфы существуют не для всех минералов группы шпинели. Появление структуры типа кальциоферрита определяется в том числе отношением ионных радиусов элементов В и А формулы шпинели ( $r_B/r_A$ ). Для  $r_B / r_A < 0,53$  оксидные фазы типа CF установлены не были (Müller-Buschbaum, 2003). В свою очередь, изучение соединений со структурами типа СТ ограничивается сравнительно высокими давлениями синтеза.

Природные фазы с постшпинелевыми структурами могут быть как высоко- так и низкобарическими. Находки высокобарических постшпинелевых фаз отмечены как включения в алмазах, а также в импактных образованиях и метеоритах.

Экспериментально установлены условия формирования, фазовых переходов и характер изменения физических свойств постшпинелевых фаз в широком диапазоне Р-Т параметров для различных химических систем. Среди изученных фаз выделяются группы:  $A^{2+}Al^{3+}_2O_4$ ;  $A^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ ;  $A^{2+}Cr^{3+}_2O_4$  и  $A^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ . В них позиция А занята различными катионами: Fe, Mg, Ca, Zn, Co, Mn и другие. Кроме этого, существует стехиометрически отличная группа:  $A^{2+}_2B^{4+}O_4$  с Ti на позиции  $B^{4+}$  и Fe, Co, Zn на позиции  $A^{2+}$  (Искрина и др., 2022 и ссылки в этой работе).

Наконец, для постшпинелевых фаз был изучен ряд систем твердых растворов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (Akaogi et al., 1999),  $\text{NaAlSiO}_4$  -  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Ono et al., 2009),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (Bindi et al., 2018) и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Kojitani et al., 2007).

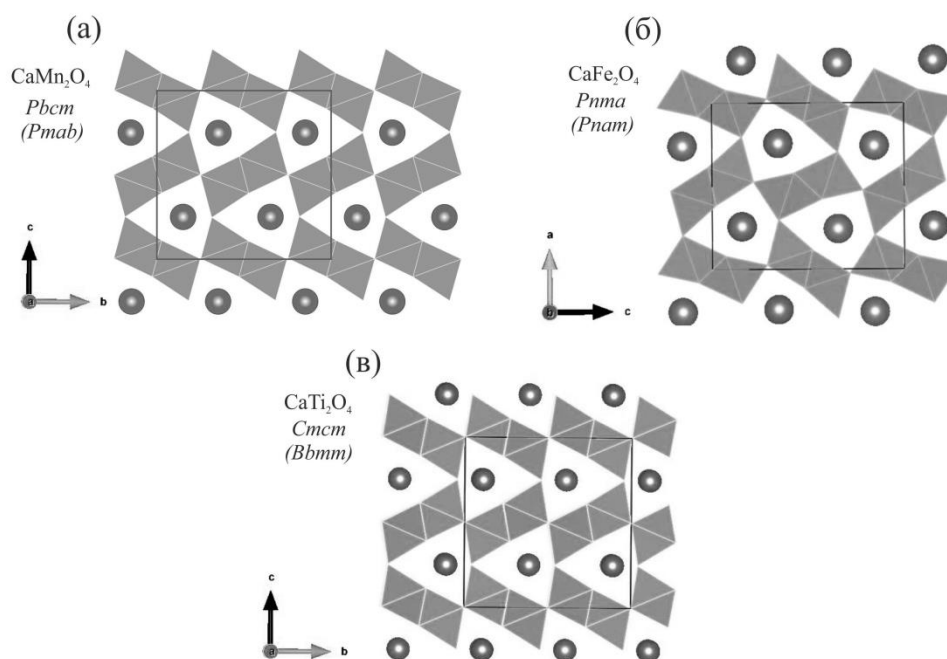


Рис.1. Три структурных типа постшпинелевых фаз: (а)  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (СМ), (б)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (СФ), (в)  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  (СТ). Атомы Mn, Fe и Ti находятся в октаэдре, а атомы Ca - в восьмивершиннике.

В настоящем разделе рассмотрены природные постшпинелевые фазы высокого давления, приводится краткая характеристика экспериментально изученных систем, и рассматриваются особенности твердых растворов постшпинелевых фаз, потенциально устойчивые в переходной зоне и нижней мантии Земли.

### 1.1 Природные постшпинелевые фазы

Природные фазы с постшпинелевой структурой встречаются в составе включений в алмазах, что свидетельствует об их глубинном генезисе. Так, Ф.В. Каминским было описано полифазное включение в алмазе проявления Джуина (Juina) в Бразилии (Kaminsky et al., 2015). Во включении сосуществуют карбид Fe (Fe-N-Si-C), графит, железистый периклаз (твёрдый раствор периклаза и магнезиоферрита) и две постшпинелевые фазы ромбической сингонии:



$(\text{Ca}_{1.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.11}(\text{Cr}_{1.71}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{V}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1.89}\text{O}_4$  (Таблица 1). Несмотря на то, что по преобладающим компонентам эти фазы являются оксидами Mg-Cr-Fe и Cr-Fe, соответственно, в них присутствуют примеси: для Mg-Cr-Fe оксида характерны Al (~1.6 ат. %) и V, а для Cr-Fe оксида - Al (~0,8 ат.%), Fe (~1,9 ат.%), V и Ti. Результаты рентгеновской дифракции позволили предположить, что Mg-Cr-Fe оксид соответствует структуре либо титаната кальция (СТ) (Chen et al., 2003), описанной при давлении >20 ГПа, либо, что менее

вероятно, фазе  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  ромбической сингонии (Hrener, Müller-Buschbaum, 1976). Вторая фаза Cr-Fe, скорее всего, имеет структуру кальциоферрита CF или титаната кальция СТ.

Таблица 1. Химические составы оксидов (ат.%) в полиминеральном включении из образца №3601 в алмазе из района Juina, Бразилия (по данным Kaminsky et al., 2015).

Компоненты	Mg-Cr-Fe оксид (ромб.)	Ca-Cr оксид (ромб.)
Mg	30.09	0.79
Al	1.58	0.80
Ca	-	35.72
Ti	-	1.09
V	3.55	1.96
Cr	45.78	57.02
Mn	6.08	0.69
Fe	12.92	1.93
Сумма	100.00	100.00
<i>mg</i> (Mg/Mg+Fe)	0.70	0.29

Полиминеральные ассоциации, характерные для состава MORB в условиях нижней мантии (Walter et al., 2011), установлены во включениях в сверхглубинных алмазов проявления Juina-5 в Бразилии. Описано несколько соединений высокого давления: Ti-содержащий Ca-перовскит, Mg-перовскит, богатый Fe, Ti и Al, фаза со структурой кальциоферрита (CF) и новая гексагональная Al-содержащая фаза (NAL). Полифазные включения в алмазах Ju5-89 и Ju5-67 отвечают фазе NAL, образованной в нижнемантийных условиях, а включение Ju5-20 сходно с фазой CF. Установлено, однако, что синтетическая фаза NAL содержит значительную примесь K, в то время как природные CF-фазы являются бескалийевыми. Обнаруженная природная CF-фаза содержит  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 7.15 мас. %), CaO (2.1 мас. %) и FeO, а природные фазы NAL содержат соответственно 7.56 и 6.41 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.06 и 0.15 мас.% CaO, 1.80 и 2.23 мас.% FeO.

В импактных кратерах и собственно метеоритах также обнаружены минералы со структурами СТ и CF (Таблица 2).

Постшпинелевая модификация магнезиоферрита с CF-структурой (*Pnma*), маохокит ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), обнаружена в кратере Сюань (Китай) в составе импактитового гнейса (Chen et al., 2019) в ассоциации с рейдитом, алмазом,  $\text{TiO}_2$ -II и дипалектовыми кварц-полевошпатовыми стеклами. Предполагается, что он образовался из анкерита  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  при субсолидусном разложении в условиях 800–900°C и 25–45 ГПа. В импактных образованиях

метеорита Суэйчжоу установлен природный полиморф хромита с CF-структурой (ромб.) – ксиеит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Ксиеит ассоциирует с другими высокобарическими минералами (мэйджорит, рингвудит и др.) и был образован в результате твердофазового структурного перехода хромита при экстремальных P-T параметрах: 18-23 ГПа и 1800-1950°C (Agee et al., 1995; Chen et al., 2008). Вблизи расплавных импактитов метеорита Tissint (Тиссинт) установлен минерал ченмингит ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) со структурой кальциоферрита CF (*Pnma*), образующий пластинки в кристаллах хромита наряду с хромистой ульвошпинелью и ксиеитом. Примечательно, что ченмингит находится только внутри хромита, а скопления ксиеита всегда приурочены к контакту с прожилками расплава. Таким образом, можно предположить, что ксиеит и ченмингит – минералы близких давлений, но для ченмингита характерны более низкие температуры, что согласуется с экспериментальными данными (Ma et al., 2019). Также, в центральных зонах измененных ильменит-ульвошпинелевых агрегатов метеорита Тиссинт была обнаружена высокобарическая модификация ульвошпинели с СТ-структурой: щаунерит  $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$  (Ma, Prakapenka, 2018).

Несмотря на то, что природные постшпинелевые фазы характеризуют, как правило, высокие давления, некоторые из них образуются в низкобарических высокотемпературных условиях (Таблица 1). Вернеркраусеит ( $\text{CaFe}^{3+}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ) обнаружен в измененных ксенолитах из щелочных базальтов (Эйфель, Германия) и характеризуется туннельной структурой (*Pnma*) (Galuskin et al., 2016). Марокит  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  обнаружен в отвалах Тачгагальского месторождения (Gaudefroy et al., 1963). Природный кальциоферрит хармунит  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  установлен в ларнитсодержащих контактовых метаморфитах (Galuskina et al., 2014). Эллинаит ( $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ) описан в ультравысокотемпературных метаморфическом ореоле бассейна Хатрурим (Израиль) в составе геленит-ранкинитовых паралав (Sharygin, 2019).

Таблица 2. Природные постшпинелевые фазы

Тип фазы	Фаза (название/формула/ место обнаружения)	Структура (пр. группа)	Условия образования	Ссылки	
Фазы высокого давления	Мантейные фазы	CaCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Включение в алмазе (Juina, Бразилия)	CT (?)	-	Kaminsky et al., 2015
		MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Включение в алмазе (Juina, Бразилия)	CT (?)	-	Kaminsky et al., 2015
		CF-фаза Полиминеральное включение в алмазе (Juina-5, Бразилия)	CF (?)	-	Walter et al., 2011
	Фазы метеоритов и импактитов	Ксиеит FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Метеорит Suizhou	CF ( <i>Bbmm</i> )	18-23 ГПа и 1800- 1950°C;	Chen et al., 2008
		Маохокит MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Импактные гнейсы из кратера Xiuyan (Китай)	CF ( <i>Pnma</i> )	25-45 ГПа и 800-900°C	Chen et al., 2019
		Ченмингит FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Марсианский метеорит Tissint	CF ( <i>Pnma</i> )	>16-18 ГПа <1800°C;	Ma et al., 2019
		Щаунерит (Fe <sup>2+</sup> )(Fe <sup>2+</sup> Ti <sup>4+</sup> )O <sub>4</sub> Марсианский метеорит Shergotty (Индия)	CT ( <i>Cmcm</i> )	-	Ma, Prakapenka, 2018
Фазы низкого давления	Эллинаит CaCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Паралавы в Хатрурим Бэзин (Израиль)	CF ( <i>Pnma</i> )	1000-1300°C	Sharygin et al., 2019; Xue et al., 2021	
	Вернеркраусеит CaFe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> Mn <sup>4+</sup> O <sub>6</sub> Измененные ксенолиты в щелочных базальтах вулкана Беллерберг, Эйфель (Германия)	CF ( <i>Pnma</i> )	T<850-900°C, низкие давления (до атмосферного), высокая фугитивность кислорода	Galuskin et al., 2016	
	Хармунит CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> пирометаморфические ларнитовые породы (Израиль)	CF (?)	900-1200°C	Galuskina et al., 2014	
	Марокит CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CM ( <i>Pmab/P2<sub>1</sub>ab</i> )	-	Gaodefroy et al., 1963	

## 1.2 Экспериментальное изучение постшпинелевых фаз

Для широких вариаций P-T условий экспериментально определены условия формирования, фазовых переходов (табл. 3) и физические свойства постшпинелевых фаз. Обобщенная фазовая диаграмма для соединений с постшпинелевой структурой приведена на рис. 2.

**CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Структура CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> изоморфна структуре CaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и ее объем, как было установлено методом монокристаллической рентгеновской дифракции, резко уменьшается при давлении ~50 ГПа, аналогично многим другим оксидам Fe (Decker, Kasper, 1957; Merlini et al., 2010). Кроме этого, при давлении 51 ГПа у соединения CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется новая фаза, пространственная группа которой не меняется относительно более низкобарной модификации, однако каждый третий катионный слой сдвигается (Yamanaka et al., 2008). Это приводит к изменению параметров элементарной ячейки: с  $a = 10.0032(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5046(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8366(13) \text{ \AA}$  при 50.2 ГПа на  $a = 9.5834(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2689(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.7895(18) \text{ \AA}$  при 52.9 ГПа. Объем ячейки при этом уменьшается с  $241.3(4) \text{ \AA}^3$  до  $221.1(6) \text{ \AA}^3$ , а плотность возрастает на 8.3%. Такое изменение в структуре и объеме связывается (Greenberg et al., 2013) с переходом Fe<sup>3+</sup> из высокоспинового в низкоспиновое состояние.

**MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Согласно результатам экспериментов, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (магнезиоферрит), имеющий структуру шпинели, при давлении 17.7 ГПа начинает переходить в фазу, изоструктурную CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (фаза CM). При этом, между 17.7 и 27.2 ГПа отчетливо установлено сосуществование низко- и высокобарной фазы MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, как следует из наличия линий магнезиоферрита (структура шпинели) в дифракционной картине до 27.2 ГПа. В диапазоне от 27.2 до 46 ГПа MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> стабилен в модификации CM. В то же время, установлена температурная зависимость фазы MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Если при  $T > 1600^\circ\text{C}$  MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> непосредственно переходит в высокобарную модификацию, то при более низких температурах MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> разлагается на оксиды Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Однако не исключено, что такая двойственность в экспериментальных условиях объясняется неоднородностями среды при экспериментах в алмазных ячейках. Кроме этого, неясно, стабильна ли hp-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в диапазоне температур 1000-1500°C и выше при P=18 ГПа. Хотя эта фаза называется «магнезиоферритом», она скорее представляет твердый раствор стехиометрии Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а при более высокобарических условиях, стабильны фазы с другой стехиометрией: Mg<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (Uenver-Thiele et al., 2017 и ссылки в ней). Есть данные, что в диапазоне 12-19 ГПа для рассматриваемой системы характерны фазы Mg<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Cmcm) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 19-22 ГПа - Mg<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (C2/m) и также Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а, собственно,

$\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (*Pnma*) устойчива только при давлении выше 22 ГПа (Uenver-Thiele et al., 2017 и ссылки в ней, Ishii et al., 2020). Тем не менее, несмотря на группу симметрии (*Pnma*), эта последняя фаза не обладает структурным типом кальциферрита, так как характеризуется искаженным Z-образным каркасом, образованным соединенными ребрами октаэдрами  $(\text{Mg,Fe})\text{O}_6$ . Эти октаэдры, в свою очередь, формируют каналы, параллельные оси *b*, содержащие тетраэдрическую и две октаэдрических позиции, которые частично заселены случайным образом расположенными в них катионами Fe и Mg, не входящими в октаэдры каркаса. В природе фаза  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (*Pnma*) может иметь импактное происхождение. Учитывая описанные выше сходства посташпинелевых фаз, необходимо тщательно идентифицировать и диагностировать соединения высоких давлений как в природных образцах, так и в экспериментах, уточняя их кристаллическую структуру.

**$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .** По данным изучения этой фазы до давления 37 ГПа, ниже ~25 ГПа этот состав стабилен в структуре шпинели (франклинит). Появление новой ZnFe-фазы фиксируется при 24.4 ГПа. До 36.6 ГПа она сосуществует с франклинитом, количество которого уменьшается с давлением. Предполагается, что франклинит трансформируется из структуры шпинели в структуру типа  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  или титаната кальция (Levy et al., 2000).

**$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ).** Переход магнетита в фазу высокого давления происходит в районе 25 ГПа, причем в первых исследованиях было предположено, что высокобарический  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладает моноклинной симметрией (Bassett et al., 1967). Последующие исследования подтвердили, что трансформация происходит в диапазоне 25-32.4 ГПа, причем давление перехода зависит от температуры. В то же время, по данным термодинамического моделирования, при 13.3 ГПа  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  распадается на окислы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , смесь которых далее при 35 ГПа переходит в высокобарический  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (Lazor et al., 2004 и ссылки в этой работе). Установлено изменение электропроводности и магнитных свойств  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  при фазовом переходе. Предполагалось, что высокобарический  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  имеет структурный тип CM, однако поздние исследования показали, что наиболее вероятна структура с симметрией *Bbmm* типа  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ .

**$\text{MnFe}_2\text{O}_4$**  (якобит) при ~18ГПа трансформируется в более плотную модификацию структуры CM, которая устойчива, по крайней мере, до 39,5 ГПа и сохраняется при понижении давления (Ye et al., 2015).



$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  имеет шпинелевую структуру до 32.5 ГПа, а свыше этого давления трансформируется в фазу с CF-типом структуры, которая устойчива, как минимум, до 94 ГПа (Wang et al., 2003a).

$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Результаты XRF-анализа и КР-спектроскопии при высоком давлении свидетельствуют, что фаза с составом магнезиохромита становится тетрагональной при 20 ГПа и комнатной температуре (Yong et al., 2012). В диапазоне температур от 1000 до 1600 °С при давлениях 14-19 ГПа  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  разлагается на эсколаит  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и фазу с людвигитоподобной структурой  $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  (Ishii et al., 2015 и ссылки в этой работе). Дальнейшее увеличение Т и Р приводит к трансформации этой ассоциации в фазу с СТ-структурой (23 ГПа, 1600 °С) (Sirotkina et al., 2018; Bindi et al., 2014). Две фазы, по данным КР-спектроскопии, сосуществуют в диапазоне 14,2–30,1 ГПа, а высокобарная фаза устойчива как минимум до 76,4 ГПа (Wang et al., 2002a).

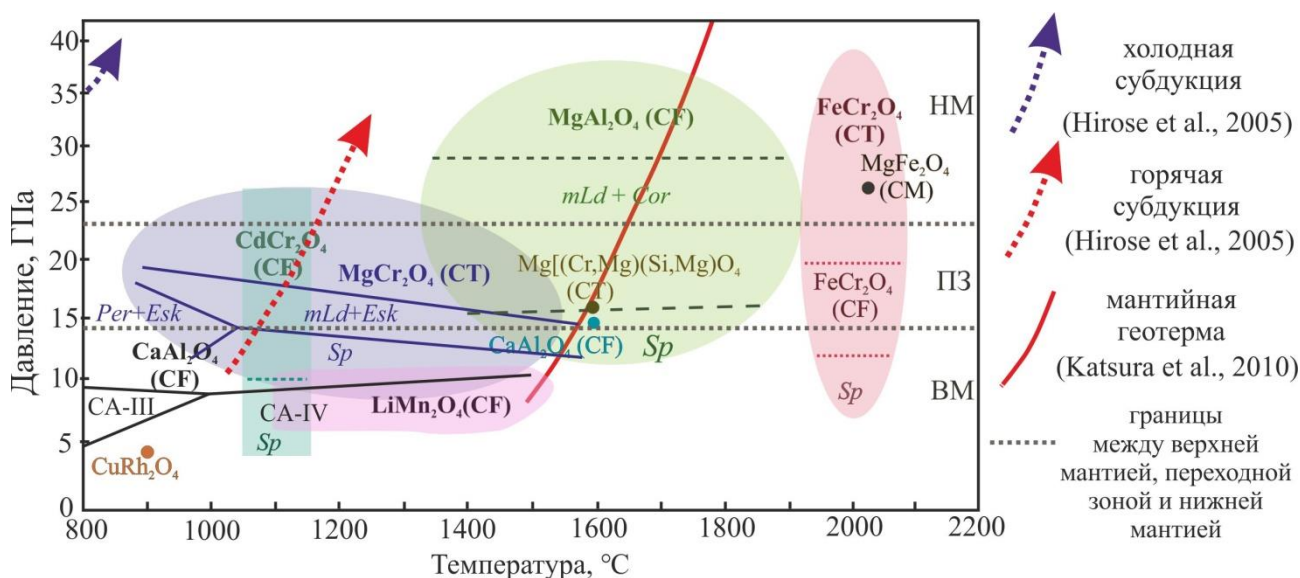


Рис. 2. Сводная  $PT$ -диаграмма стабильности и фазовых переходов постшпинелевых фаз с нанесенными линиями  $PT$ -профилей мантийной геотермы, горячей и холодной субдукции. Сплошные и пунктирные линии – границы фазовых переходов, цветные области – поля стабильности соответствующих фаз, точки –  $PT$ -параметры образования отдельных фаз.

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  при 1200 °С становится нестабилен при ~14 ГПа и разлагается на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ , а при дальнейшей компрессии трансформируется в фазы типа кальциферрита или кальцититаната (Ishii et al., 2014). Фазы  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ , характеризуются схожей структурой: модифицированной структурой людвигита ( $mLd$ ) ( $Pbam$ ). В этой структуре угловые и краевые октаэдры  $(\text{Mg},\text{Al})\text{O}_6$  или  $(\text{Fe},\text{Cr})\text{O}_6$  расположены параллельно оси  $c$ , в то время как  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  встраиваются в пустоты в каналах, образованных октаэдрами (Enomoto et al., 2009; Ishii et al., 2014). Изучение природного ферритхромита, соответствующего по

составу хромиту из метеорита Суичжоу, показало, что при 12.5 ГПа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  переходит в фазу со структурой кальциоферрита, а свыше 20 ГПа приобретает структуру кальцититаната (Chen et al., 2008).

$\text{CaCr}_2\text{O}_4$  образует два полиморфа: высокотемпературный и низкотемпературный ( $\alpha$  и  $\beta$ , соответственно). Оба этих полиморфа при нормальных условиях имеют ромбическую сингонию:  $Pm\bar{m}n$  (#59) и  $Pnam$  (#62), что отличает их от других хромшпинелидов, имеющих при н.у. кубическую структуру шпинели.  $\beta$ - $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , исследованный до давления 16.2 ГПа, не проявляет в этом диапазоне фазовых переходов, сохраняя CF-структуру. Также этот полиморф имеет анизотропную упругость, будучи по оси  $a$  более сжимаемым, чем по  $b$  и  $c$  (Zhai et al., 2016 и ссылки в этой работе).

$\text{NiCr}_2\text{O}_4$  выше 13.1 ГПа разлагается на  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые стабильны до 57.1 ГПа и, вероятно, выше (Wang et al., 2003b).

$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  также имеет структуру шпинели, но в интервале 17.5-35 ГПа претерпевает переход в CF- или СТ-фазу (Wang et al., 2002b)

$\text{CdCr}_2\text{O}_4$  при достижении 10 ГПа и 1100 °С полностью переходит в  $\beta$ - $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  полиморф со структурой кальциоферрита и соотношением  $r_{\text{Cr}}/r_{\text{Cd}}$  около 0.56 (Hill et al., 1956; Arévalo-López et al., 2010).

$\text{CaAl}_2\text{O}_4$  до давлений 9-10 ГПа образует две фазы: высоко- и низкотемпературную - CA-IV и CA-III, соответственно (Ito et al., 1980; Akaogi et al., 1999), обе из которых выше этих давлений трансформируются в CF-структуру.

$\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Стабильность герцинита при 1000 °С ограничивается давлением 12 ГПа. Выше этого давления происходит его разложение на корунд и вюстит (Ringwood, Reid, 1969). При повышении температуры до 1450 °С герцинит становится неустойчивым уже при 8 ГПа (Schollenbruch et al., 2010). Эксперименты при 18 и 24 ГПа и (1400 °С и 1600 °С) также показали, что происходит распад герцинита без образования фазы высокого давления, из чего был сделан вывод, что высокobarная модификация  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  с постшпинелевой структурой – маловероятна. Не исключена возможность того, что постшпинелевая фаза  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  образуется при давлении выше 25 ГПа, однако тогда это является исключением из серии других постшпинелевых фаз, содержащих Mg и  $\text{Fe}^{2+}$ .

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в структурном типе кальциоферрита синтезирована при 1600 °С и 25 ГПа (Yutani et al., 1997). В то же время, шпинель трансформируется в фазу CF  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  при

давлениях, превышающих 26-30 ГПа. Вероятно, нижний предел устойчивости  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  типа CF находится где-то вблизи этих условий, так как при 20 ГПа и 2000 °C шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  разлагается на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  (*mLd*) (Enomoto et al., 2009; Kojitani et al., 2007 и ссылки в этой работе).

При повышении давления до 40-45 ГПа образуется фаза  $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ , которая, вероятно, кристаллизуется в ромбической сингонии, однако результаты XRD не позволяют однозначно это утверждать. Кроме этого,  $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  сосуществует с корундом и периклазом. На сегодняшний день, структура  $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  и поле ее устойчивости нуждаются в уточнении (Ono et al., 2006 и ссылки в этой работе).

**$\text{CaMn}_2\text{O}_4$**  изучена до 75 ГПа (Yamanaka et al., 2008). Выше 30-35 ГПа фаза  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели начинает трансформироваться в структуру типа кальцититаната так, что до 45 ГПа исходная  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  сосуществует с СТ-фазой. Выше этого давления и вплоть до 73.5 устойчива фаза со структурой кальцититаната. При трансформации кубического  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  в СТ-структуру объем ячейки становится меньше на 3.8 %. Кроме этого, была исследована возможность спинового перехода  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрической позиции из высокоспинового в низкоспиновое. Также было показано, что симметрия октаэдра  $\text{MnO}_6$  повышается с «1» в группе *Pmab* до «.m» в *Bbmm*, после чего октаэдр становится более высокосимметричным, практически с равными связями (Yamanaka et al., 2008 и ссылки в этой работе).

**$\text{MgMn}_2\text{O}_4$**  изучено до 30 ГПа. Ниже 15,6 ГПа фаза является тетрагональной с пространственной группой *I4<sub>1</sub>/adm*, а при более высокобарных условиях – образуется ромбическая фаза CM (*Pmab*). Отмечено, что подобная трансформация характерна и для изменения структуры  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Paris et al., 1992).

Результаты исследования системы  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) показали, что  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  имеет тенденцию к инверсии, и уже при комнатной температуре часть  $\text{Mg}^{2+}$  занимают октаэдрическую позицию. Если большая часть Mg находится в тетраэдрической координации, при 15.6 ГПа тетрагональная структура этого соединения меняется на ромбическую CM (*Pmab*), а при увеличении заселенности октаэдров ионами Mg, давление перехода снижается до 14.4 ГПа. Кроме этого, усиление инверсии влияет на реологические свойства структуры: сжимаемость по оси *a* возрастает, а по *c* - несколько уменьшается (Malavasi et al., 2005).

**$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$** . По данным (Asbrink et al., 2006), шпинелид  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  становится тетрагональным при 23 ГПа и устойчив до 52 ГПа, однако, в отличие от других схожих

соединений, образования постшпинелевой фазы не происходит. За счет активного иона Яна-Теллера ( $Mn^{3+}$ ),  $ZnMn_2O_4$  при высоком давлении проявляет структурный фазовый переход 1-го порядка (при 23 ГПа). При достижении давления перехода, отношение  $c/a$  снижается от 1.62 до 1.10. По результатам изучения этой фазы методом порошковой дифракции и расчета зонной структуры, был предложен спиновый переход. Тем не менее, экспериментальные результаты не обнаруживают изменений в конфигурации спина или электронном состоянии до 50 ГПа (Choi et al., 2006 и ссылки в этой работе).

$LiMn_2O_4$  трансформируется в высокобарную фазу со структурой кальциоферрита при 1100 °С и 6 ГПа, как показали изобарические эксперименты до 1500 °С (Yamaura et al., 2006).

$Mn_3O_4$  ( $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ ) (гауссманит) при 10-12 ГПа трансформируется в фазу с СМ-структурой. При этом происходит уменьшение объема на 8.7%. В то же время, сравнение высокобарной модификации  $Mn_3O_4$  с изоструктурным марокитом показало, что параметры ее ячейки меньше на 1.6-4.5 %. Не исключено, что причина этому в том, что  $Mn^{2+}$  имеет меньший радиус, чем  $Ca^{2+}$ . Также при 1 бар  $Mn_3O_4$  в структуре марокита не стабилен, в отличие от собственно марокита  $CaMn_2O_4$ . Возможно, это объясняется слишком малым радиусом  $Mn^{2+}$  для того, чтобы с этим ионом в позиции  $A^{(VIII)}$  структура была стабильна (Paris et al., 1992).

$ZnGa_2O_4$  при комнатной температуре и 31.2 ГПа переходит из шпинелевой (кубической) в тетрагональную структуру (Egrandonea et al., 2009). Более того, свыше 55 ГПа эта фаза претерпевает еще одну трансформацию: в структуру типа марокита. Кроме этого, по существующим данным,  $ZnGa_2O_4$  обладает одной из наименьших сжимаемостей среди шпинелидов.

$CaTi_2O_4$  по результатам порошковой дифрактометрии, при 39.6 ГПа трансформируется в фазу высокого давления. Однако при этом меняются лишь параметры элементарной ячейки:  $a = 9.338(6)$  Å,  $b = 9.718(4)$  Å,  $c = 3.026(1)$  Å (29.8 ГПа) и  $a = 9.257(5)$  Å,  $b = 9.642(3)$  Å,  $c = 8.967(2)$  (39.8 ГПа). По механизму, эта трансформация напоминает переход, характерный для  $CaFe_2O_4$  (см. выше), однако в случае  $CaTi_2O_4$  происходит лишь мартенситная трансформация с перестановкой атомов в слое (Yamanaka et al., 2008).

$Fe_2TiO_4$  (ульвошпинель) при повышении давления проходит несколько фазовых трансформаций от кубической ( $Fd\bar{3}m$ ) через тетрагональную ( $I4_1/amd$ ) (9 ГПа) и, наконец, в ромбическую ( $Cmcm$ ) (12-16 ГПа) структуру, которая остается стабильной и при сбросе

давления до атмосферного. Мессбауэровская спектроскопия подтверждает, что во всех модификациях  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  железо характеризуется высокоспиновым состоянием (Wu et al., 2012). Кроме этого, при 48 ГПа была открыта новая модификация этого вещества с неизвестной пока структурой, которая при декомпрессии возвращается в  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  с орторомбической структурой (*Стсм*), являющейся изоструктурной  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  (Kyono et al., 2011 и ссылки в ней; Wu et al., 2012).

**$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$** , по данным исследований до 80 ГПа, начинает трансформироваться в ромбический полиморф со структурой  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  при 23.7 ГПа, а завершается этот переход при 32.4 ГПа. Высокобарная модификация  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  характеризуется бóльшим объемным модулем упругости 205(6) ГПа, чем его низкобарический полиморф со структурой шпинели 162(11) ГПа. Ромбический  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  плотнее шпинелевой модификации на 2.1%, а  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (СТ) – на 10%. (Zhang et al., 2017 и ссылки в этой работе).

**$\text{Co}_2\text{TiO}_4$**  при 21 ГПа переходит из шпинелевой модификации в структуру СМ, а при 35 ГПа и выше трансформируется в фазу со структурой кальцититаната (Zhang et al., 2019).

**$\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$**  при давлении ~30 ГПа и комнатной температуре переходит в высокобарную фазу структуры  $R\bar{3}m$  ( $Z = 2$ ) (Greenberg et al., 2011). Кроме этого, было показано, что при ~34 ГПа происходит трансформация из кубической структуры в объемноцентрированную ромбическую (*Imma*)  $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ . При этом при нагреве до 1227 °С  $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$  разлагается на стишовит и FeO ромбоэдрический (Yamanaka et al., 2015).

**$\text{CuRh}_2\text{O}_4$**  при нормальных условиях – тетрагональный, а при 4ГПа и 900°С была получена ромбическая модификация, плотность которой была на 2% выше (Ohgushi et al., 2006).

Таблица 3. P-T параметры образования и фазовых переходов постшпинелевых фаз.

Фаза		Структура (пр. группа)	P-T-параметры	Ссылки
A <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnam</i> )	1250 °C	Decker, Kasper, 1957
		hp-фаза ( <i>Pnam</i> )	>51 ГПа	Yamanaka et al., 2008
	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CM ( <i>Pbcm</i> )	25 ГПа ~2227 °C	Uenver-Thiele et al., 2017 и ссылки в ней
		hp-фаза ( <i>Pmcn</i> )	> 1527 °C	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	CT ( <i>Bbmm</i> )	> 35 ГПа	Lazor et al., 2004 и ссылки в ней
	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CM (?)	~18-39,55 ГПа	Ye et al., 2015
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CM/CT ( <i>Pbcm/Cmcm</i> )	25-37 ГПа	Levy et al., 2000
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnma</i> )	32,5-94 ГПа	Wang et al., 2003a	
A <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnma</i> )	~12,5 ГПа 2000 °C	Chen et al., 2008
		CT ( <i>Cmcm</i> )	>20 ГПа 2000 °C	
		CF/CT ( <i>Pnma/Cmcm</i> )	17-19 ГПа	Enomoto et al., 2009; Ishii et al., 2014
	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CT ( <i>Cmcm</i> )	23 ГПа 1600 °C	Ishii et al., 2015; Bindi et al., 2014
	β-CaCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnam</i> )	< 16,2 ГПа	Zhai et al., 2016 и ссылки в ней
	β-CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnam</i> )	>10 ГПа >1100 °C	Hill et al., 1956; Arevalo-Lopez et al., 2010
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF/CT ( <i>Pnma/Cmcm</i> )	>17,5-35 ГПа	Wang et al., 2002b	
A <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnma</i> )	8-10 ГПа 800-900 °C 15 ГПа 1600 °C	Ito et al., 1980; Akaogi et al., 1999 Iskrina et al., 2020
		CF ( <i>Pnma</i> )	19-200 ГПа	Eremin et al., 2016
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pbnm</i> )	>26-27 ГПа 1400-1900 °C	Enomoto et al., 2009; Kojitani et al., 2007 и ссылки в ней
		CT ( <i>Cmcm</i> )	45-117 ГПа	Ono et al., 2006
A <sup>2+</sup> Mn <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CT ( <i>Bbmm</i> )	>35 ГПа	Yamanaka et al., 2008 и ссылки в ней
		Sp + CT	35-45 ГПа	
		CT ( <i>Bbmm</i> )	~30-75 ГПа	
	MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	( <i>I4<sub>1</sub>/adm</i> )	<15,6 ГПа	Malavasi et al., 2005
		CM ( <i>Pmab</i> )	>15,6-30 ГПа	
	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	тетраг. (?)	>23-52 ГПа	Choi et al., 2006 и ссылки в ней
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CF ( <i>Pnma</i> )	>6 ГПа >1100 °C	Yamaura et al., 2006	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CM ( <i>Pmab</i> )	10-38,7 ГПа	Paris et al., 1992	
A <sup>2+</sup> B <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ромб. ( <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> )	4 ГПа 900 °C	Ohgushi et al., 2006
		тетраг. (?)	2 ГПа 900 °C; 4 ГПа 1350 °C	
	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	тетраг. (?)	31,2-55 ГПа	Errandonea et al., 2009
		CM ( <i>Pbcm</i> )	>55 ГПа	
CaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CT ( <i>Bbmm</i> )	>39,6-80 ГПа	Yamanaka et al., 2008	
A <sup>2+</sup> B <sup>4+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	тетраг. ( <i>I4<sub>1</sub>/amd</i> )	>~9 ГПа	Kyono et al., 2011 и ссылки в ней; Wu et al., 2012
		CT ( <i>Cmcm</i> )	>12-16 ГПа	
		hp-фаза (?)	>48 ГПа	
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	CT ( <i>Cmcm</i> )	> 23,7 ГПа	Zhang et al., 2017 и ссылки в ней
	Co <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	CM ( <i>Pbcm</i> )	22-35 ГПа	Zhang et al., 2019
		CT ( <i>Cmcm</i> )	>35 ГПа	
γ-Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	hp-фаза ( <i>R3m</i> )	>30 ГПа	Greenberg et al., 2011	
	<i>I</i> -Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ( <i>Imma</i> )	>34 ГПа	Yamanaka et al., 2015	

### 1.3 Твердые растворы постшпинелевых фаз

**Система  $MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4$ .** Исследования твердого раствора  $MgAl_2O_4$ - $Mg_2SiO_4$  в работе Kojitani et al. (2007) (до 27 ГПа при 1600°C) показали, что до 23 ГПа в этой системе существуют парагенезисы  $Cor+Per+Grt$  (повышенное содержание  $MgAl_2O_4$ ) и  $Cor+Per$  (повышенное содержание  $Mg_2SiO_4$ ) (рис. 3а). С увеличением давления становится устойчивой фаза типа CF, тогда как поле  $Per+Cor$ , которое CF не содержит, выклинивается и полностью исчезает около 26.5 ГПа. Поскольку  $Grt$  и CF сосуществуют при 23 ГПа, можно предположить, что переход между парагенезисами  $Grt+Per+Cor$  и  $Grt+Per+CF$  или  $Cor+Per+CF$  наблюдается около этого давления. Примечательно, что если в системе больше 23 мол. %  $MgAl_2O_4$ , выше 26.5 ГПа устойчива только CF-фаза.

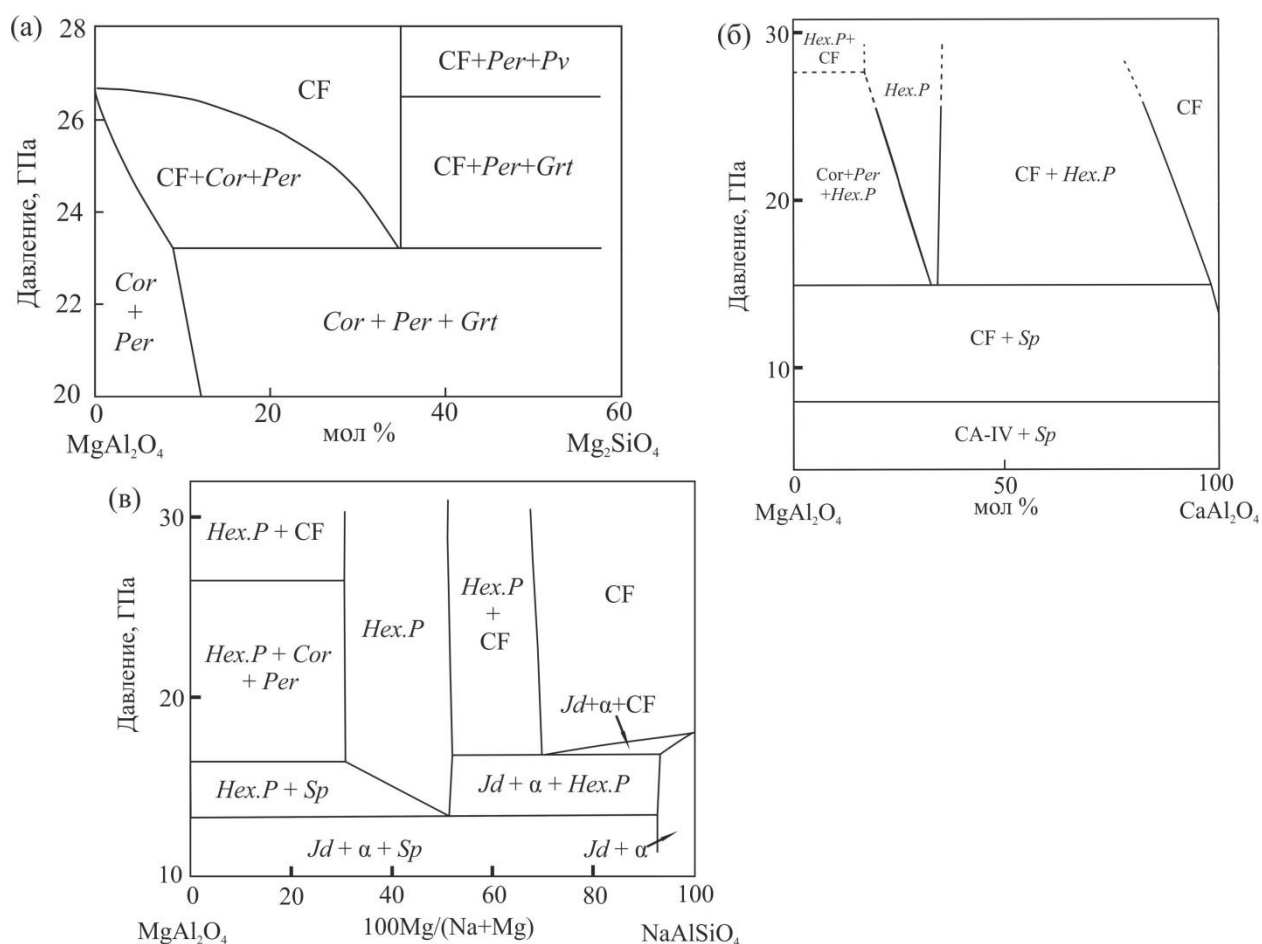


Рис. 3. Фазовые диаграммы для систем: (а)  $MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4$  по данным (Kojitani et al., 2007); (б)  $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$  по данным (Akaogi et al., 1999); (в)  $MgAl_2O_4 - NaAlSiO_4$  по данным (Ono et al., 2009).

**Система  $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ .** Согласно экспериментальному изучению твердого раствора  $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$  при  $T=1200^\circ C$  и  $P < 26$  ГПа (рис. 3б), выше 8 ГПа фаза CA-IV

трансформируется в модификацию кальциоферрита (CF), а  $MgAl_2O_4$  сохраняет структуру шпинели и только при 26-27 ГПа переходит в структуру кальциоферрита (Akaogi et al., 1999). При этих условиях  $CaAl_2O_4$  уже имеет структуру гексагональной алюминиевой фазы (*Hex.P*), таким образом, для  $P > 27$  ГПа характерна ассоциация  $MgAl_2O_4$  (CF) и  $CaAl_2O_4$  (*Hex.P*). Также отмечается, что  $MgAl_2O_4$  и  $CaAl_2O_4$  имеют разные параметры кристаллической решетки. Соответственно, в системе, хотя области несмесимости отчетливо не устанавливаются, вряд ли существует полный ряд твердых растворов. С другой стороны, поскольку растворимость магнезиального компонента в фазе CF растет с давлением, Mg может в структуру алюмината кальция, но, очевидно, только в высокобарических условиях.

**Система  $NaAlSiO_4$  -  $MgAl_2O_4$**  исследована до 30 ГПа и 1600 °С (рис. 3в). Выше 17 ГПа происходит разложение  $NaAlSi_2O_6$  в форме жадеита и образуется фаза  $NaAlSiO_4$  со структурой CF. Если содержание Mg-компонента в системе не превышает 30 мол. %, данная модификация стабильна, как минимум, до 30 ГПа. При большем вхождении Mg в структуру  $NaAlSiO_4$ , образуется также *Hex.P*, при этом отношение  $Na/(Na+Mg)$  оказывается выше в CF фазе, чем в *Hex.P*. Причина этого в том, что Mg преимущественно перераспределяется в перовскитоподобные фазы, а повышенный в остатке Na благоприятствует образованию богатой Na CF-структуры с Mg,Na-содержащей hp-фазой в высокобарной ассоциации для состава, близкого к MORB (Ono et al., 2009). Идея о том, что  $MgAl_2O_4$  концентрируется преимущественно в гексагональной фазе, а  $NaAlSiO_4$  – в кальциоферритовой подтверждается также в работе (Guignot, Andraut, 2004). Примечательно то, что поскольку Na преимущественно входит в фазу кальциоферрита, можно ожидать образование твердых растворов и (скорее всего, частичное) смешение между компонентами  $NaAlSiO_4$  и  $CaAl_2O_4$ .

**Система  $Mg_2SiO_4$ - $MgCr_2O_4$** . При 1600 °С и 20 ГПа в системе  $Mg_2SiO_4$ - $MgCr_2O_4$  получен Cr-содержащий (4.23 мас.%  $Cr_2O_3$ ) рингвудит, имеющий обращенную структуру (Bindi et al., 2018). Для этой фазы характерна октаэдрическая координация Si и разупорядоченное заселение октаэдров и тетраэдров Mg. Вероятно, что стабилизатором обращенной структуры является хром, который распределен по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. В природе рингвудит, имеющий обращенную структуру шпинели, обнаружен в офиолитовых хромититах Люобуса (Тибет, Китай) (Griffin et al., 2016). Предполагается, что модификация высоких давлений  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  формируется из  $Mg(Mg,Cr,Si)_2O_4$  с искаженной ромбической структурой (CT), синтезированной в широком (13-18 ГПа) спектре давлений в модельной системе  $Mg_2SiO_4$ - $MgCr_2O_4$  (Sirotkina et al., 2018). Кроме этого, в данной системе при 1600 °С и 16 ГПа синтезирован твердый раствор



$\text{Mg}[(\text{Cr},\text{Mg})(\text{Si},\text{Mg})\text{O}_4]$  с искаженной СТ-структурой и пространственной группой  $Cmc2_1$  (Bindi et al., 2015).

## Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальные исследования систем  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в условиях переходной зоны и нижней мантии выполнялись на многопуансонных аппаратах в Баварском Геоинституте Университета Байройта (Байройт, Германия). Анализ минеральных фаз, полученных в опытах, был произведен с использованием электронно-зондовых исследований, спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также методики монокристалльной рентгеновской дифракции. Для изучения сжимаемости веществ и фазовых переходов при более высоких давлениях использовалась ячейка с алмазными наковальнями, в некоторых экспериментах с использованием синхротронного излучения (ESRF, г. Гренобль, Франция).

### 2.1. Эксперименты на многопуансонном аппарате высокого давления

В многопуансонных аппаратах Naumag и Sumitomo октаэдрическая ячейка высокого давления сжимается восемью пуансонами, имеющими треугольные рабочие поверхности. Аппараты, на которых проводились эксперименты, оснащены 1000-тонным (Naumag) и 1200-тонным (Sumitomo) многопуансонными гидравлическими прессами, каждый из которых сдавливает два направляющих блока (рис. 4).

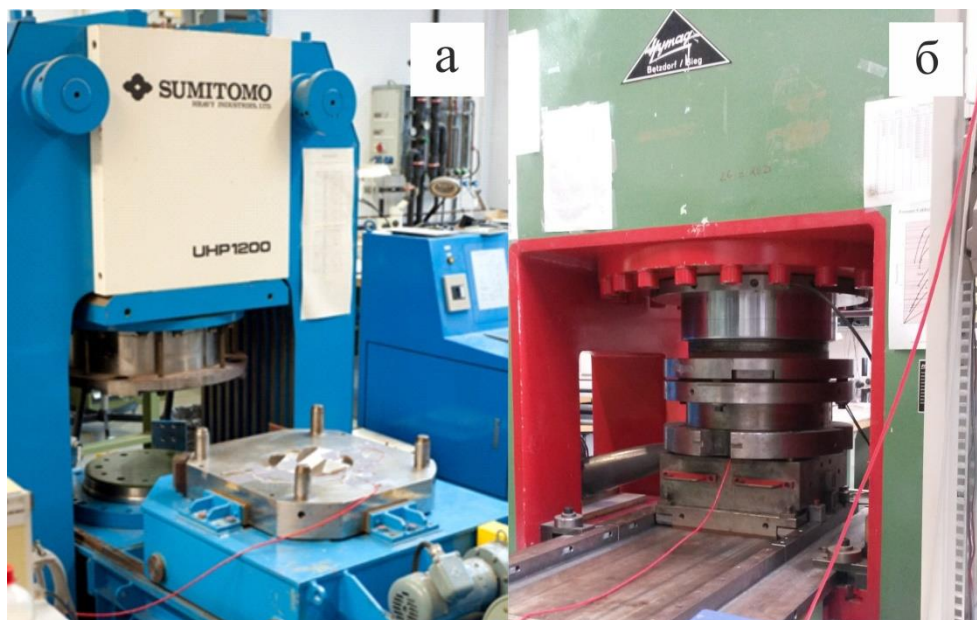


Рис. 4. Общий вид аппаратов высокого давления типа «многопуансонный пресс» Naumag и Sumitomo с усилием пресса 1200 (а) и 1000 (б) тонн в Баварском Геоинституте в Байройте, Германия.

Каждый направляющий блок состоит из трех внешних пуансонов, которые определяют размер и конфигурацию полости, в которой сжимаются восемь меньших внутренних наковален.

В экспериментах использовались кубические пуансоны из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью размером от 3 до 5 мм, в зависимости от сборки (рис. 5, 6).

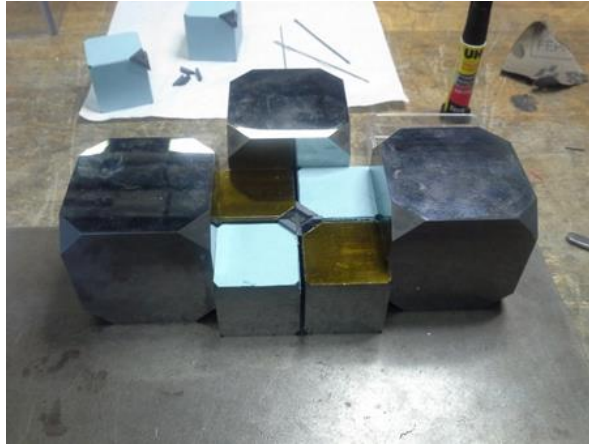


Рис. 5. Кубические пуансоны из карбида вольфрама, обклеенные прокладками из картона и изоляционным скотчем.

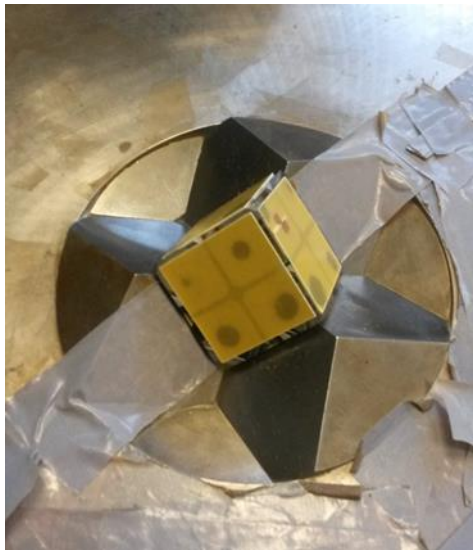


Рис. 6. Полностью подготовленная к эксперименту сборка с 8 кубическими пуансонами, помещенная в аппарат высокого давления.

Ячейка в сборке состоит из  $\text{LaCrO}_3$  нагревателя в виде трубочки, который помещался в  $\text{MgO}$  октаэдр с длиной ребра от 7 до 10 мм (рис. 7). 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.

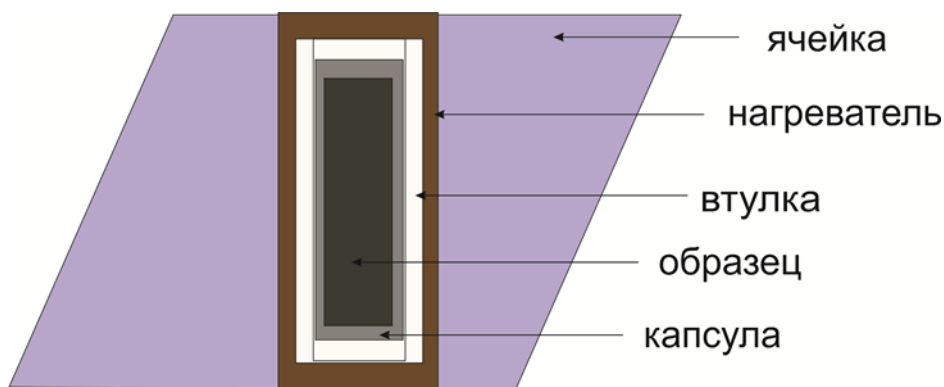


Рис. 7. Схема ячеек в сборке, использованных в экспериментах на многопуансонных прессах.

Температура в опытах контролировалась с помощью калибровочных графиков, построенных по данным экспериментов, проведенных с использованием термопары (рис. 8). Точность определения температуры составляет  $\pm 50^\circ\text{C}$ . Также в серии экспериментов в системе Mg-Al-Cr-O использовалась термопара 0,08 мм с составом: 3% W-97% Re и 25% W-75% Re.

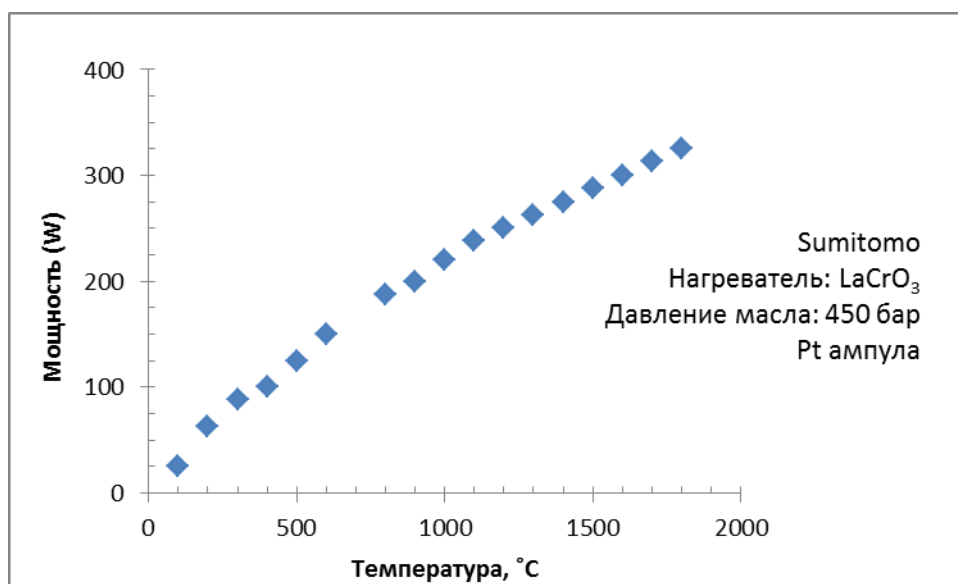


Рис. 8. Калибровочный график для определения температуры для многопуансонного пресса Sumitomo.

Для определения необходимого усилия пресса также использовали калибровки (таблица 3), которые построены на основе полиморфных превращений в Bi I–II и III–V при  $2.52 \pm 0.05$  ГПа и 7.7 ГПа при комнатной температуре, соответственно (Gettings, 1998), в ZnS при  $15.5 \pm 0.7$  ГПа, в GaAs при  $18.8 \pm 0.8$  ГПа (Onodera, Ohtani, 1980), а также в MgSiO<sub>3</sub> и

$Mg_2SiO_4$  для высоких температур (Keppler, Frost, 2005). Точность определения давления в эксперименте составляет примерно 1 ГПа.

Таблица 3. Калибровки соотношения усилия пресса и давления при эксперименте дляборок 10/5 и 7/3, соответственно.

P (ГПа)	10/5		7/3	
	Нагрузка	Давление масла (бар)	Нагрузка	Давление масла (бар)
13	350	204		
14	370	216		
15	390	228	243	142
16	412	240	262	153
17	470	274	282	165
18	550	321	306	179
19	650	379	334	195
20	735	429	364	212
21			396	231
22			434	253
23			498	291
24			760	443

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°C в течение 24 часов. Затем необходимые количества смешивались и растирались до гомогенного состояния в этиловом спирте. После этого смеси высушивались при 100°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. Длительность экспериментов составляла 1 час. По окончании каждого эксперимента происходила закалка образцов путем резкого снижения мощности аппарата, после чего установка разгружалась в течение примерно 18-20 часов. Затем ячейка с образцами извлекалась из-под наковален и разбиралась.

## 2.2. Установка высокого давления: аппарат с алмазными наковальнями (DAC)

В середине XX в. Вейром с коллегами в Национальном бюро стандартов США были созданы первые миниатюрные ячейки высокого давления с алмазными наковальнями (diamond anvil cell, DAC).

Конструкция ячейки (рис. 9) содержит два алмаза конической формы (кулет, англ. culet), которые при сжатии передают усилие на рабочие поверхности ( $\varnothing < 1$  мм). Сближение алмазов происходит путем закручивания винтов (винтовые модели) или увеличения давления газа (мембранные модели). В результате алмазы давят на гasketу (металлическую прокладку), которая, в свою очередь, давит на исследуемый образец, помещенный в её отверстие.

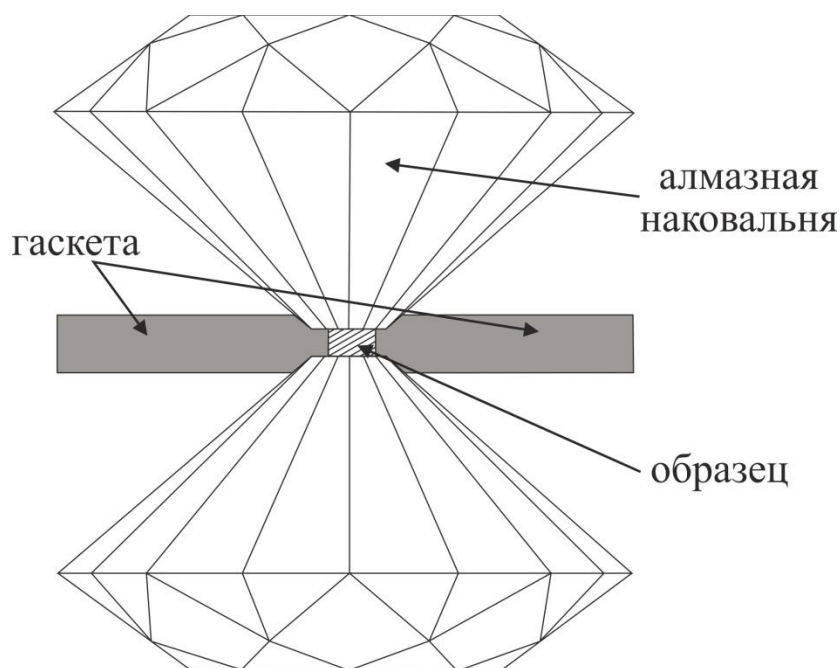


Рис. 9. Схематическое изображение установки с алмазными наковальнями с гasketой (металлической прокладкой) между ними.

Когда в камере создано высокое давление, в алмазных наковальнях устанавливается очень большой градиент напряжений. Давление на кулете может достигать нескольких миллионов атмосфер, в то время как площадка алмаза находится при нормальных условиях. Напряжения распределяются очень неравномерно. Чтобы снизить градиент напряжений, используют усеченную огранку алмазов (Bruno, Dunn, 1984). Также применяется двойное и тройное усечение кулеты алмазной наковальни.

Важным элементом эксперимента при высоких давлениях является наличие гидростатической среды. Эта среда заполняет отверстие в прокладке, занимая пространство вокруг образца. Если её не использовать, при сжатии, образец, помещенный в отверстие гaskety, разрушится. При наличии в отверстии гидростатической среды разрушение может произойти только ввиду фазовых переходов, химических реакций и т.п. В качестве такой среды могут быть использованы смесь этанола, метанола и воды до давлений  $< 11-12$  ГПа, а при более высоких давлениях в качестве среды, передающей давление, используют такие благородные газы, как He или Ne. Давление в образце определяется с точностью  $\pm 0,1$  ГПа по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером  $\sim 5$  мкм располагается внутри экспериментального образца.

Стартовым материалом, помещаемым в ячейку с алмазными наковальнями, являлись предварительно синтезированные на многопуансонных прессах прозрачные монокристаллы составов  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ ;  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ . Указанные монокристаллы были тщательно отобраны и изучены методом монокристаллической рентгеновской дифракции при нормальных условиях (атмосферное давление,  $25^\circ\text{C}$ ), чтобы определить наиболее подходящие образцы для исследования с помощью DAC.

Изучение фазы  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$  проводилось в мембранной DAC с кулетами диаметром  $250\ \mu\text{m}$  для измерений до  $61$  ГПа с использованием синхротронного излучения. Кристаллы загружали в ячейки с алмазными наковальнями в отверстия, просверленные в Re гasketах, высота стенок камеры составляла  $20-35\ \mu\text{m}$ . После этого ячейки были загружены газом Ne при  $\sim 0,14$  ГПа. Ниже  $10$  ГПа давление контролировалось с помощью смещения линии  $R_1$  флуоресценции рубина (зерно рубина размером  $\sim 5\ \mu\text{m}$  помещалось внутри камеры), в то время как при более высоких давлениях для оценки давления использовались дифракционные линии кристаллизованного Ne (Fei et al., 2007). Нагрев во время экспериментов не применялся.

Изучение фаз  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  проводилось в винтовой DAC с кулетами диаметром  $250\ \mu\text{m}$  до  $30$  ГПа без синхротронного излучения. Кристаллы загружали в ячейки с алмазными наковальнями в отверстия, просверленные в Re гasketах, высота стенок камеры составляла  $30-40\ \mu\text{m}$ . В качестве гидростатической среды использовался предварительно просушенный при  $100^\circ\text{C}$  и перетертый в порошок кристаллический NaCl (размер гранул  $\leq 1\ \mu\text{m}$ ) (Mi, 2013). Во всем исследуемом диапазоне давление контролировалось с помощью смещения линии  $R_1$  флуоресценции рубина, зерно которого размером  $\sim 5\ \mu\text{m}$  помещалось внутри камеры. Нагрев во время экспериментов не применялся.

## 2.3. Методика изучения экспериментальных образцов

### *Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ*

С помощью сканирующего электронного микроскопа были получены растровые электронные изображения образцов во вторичных электронах (для изучения морфологии поверхности) и в отраженных электронах (для выявления фазового контраста и химической гетерогенности минералов). Экспериментальные образцы изучались в Лаборатории локальных методов исследования МГУ им. М.В. Ломоносова на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV с энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350. Кристаллы изучались под углеродным напылением толщиной около 30 нм. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Ток зонда ~10 нА. Состав фаз был определён как среднее из 8-10 анализов в разных точках.

### *Монокристалльная рентгеновская дифракция*

Данные дифракции были получены с помощью трёхкружного дифрактометра Bruker (рис. 10), оснащенного SMART APEX CCD-детектором и high-brilliance вращающимся Rigaku анодом (Rotor Flex FR-D, AgK $\alpha$  излучение) с Osmic фокусирующей рентгеновской оптикой в Баварском Геоинституте, г. Байройт, Германия. Монокристалльная рентгеновская дифракция проводилась в двух режимах – полная расшифровка структуры с распределением элементов по позициям (контролировалось R-фактором); диагностика и определение параметров элементарных ячеек для фаз сходного с исследуемыми состава.

Съёмка проходила при следующих параметрах: расстояние до детектора – 55 мм; AgK $\alpha$  излучение с длиной волны  $\lambda = 0.56089$ ; по стандартной методике (сканирование по 0.3° на фрейм), время измерения 60 сек. Сбор и обработка дифракционных данных осуществлялась программой CrysAlisPro 38.43 (Oxford Diffraction, 2015). Эмпирическая коррекция абсорбции была проведена в программе SCALE3 ABSPACK, которая встроена в программу CrysAlis RED. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в программах OLEX2-1.3 и JANA 2006.



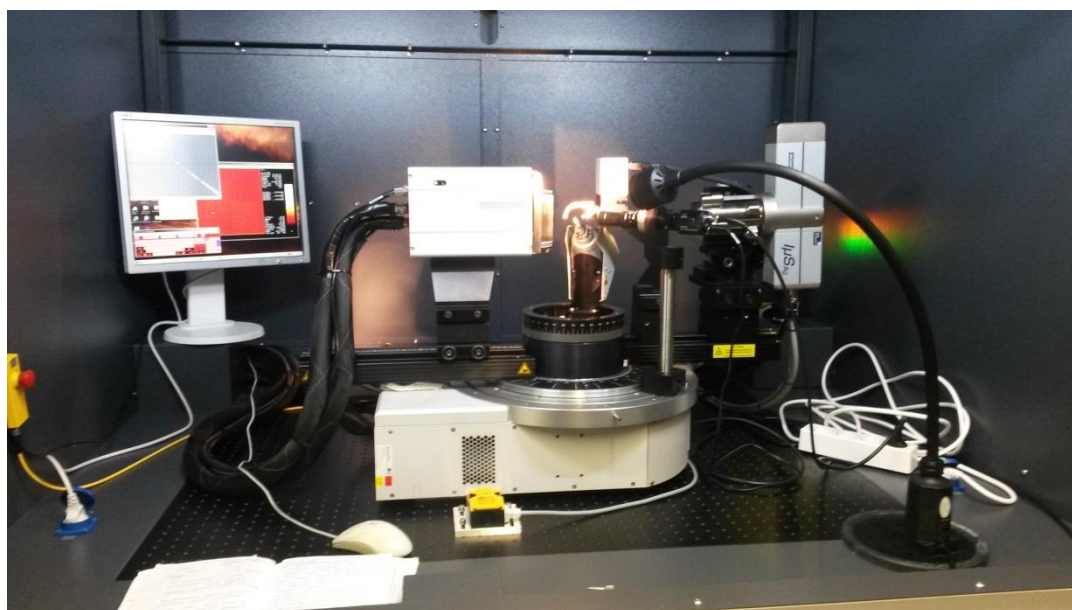


Рис. 10. Трёхкружный дифрактометр Bruker в Баварском Геоинституте, г. Байройт, Германия.

#### *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

КР-спектры исследованных образцов были получены на спектрографе Astor SpectraPro-2500i с детектором охлаждения до  $-70^{\circ}\text{C}$  CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с мономерным лазером с длиной волны 532 нм в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка). Диаметр лазерного луча составлял 3-5  $\mu\text{m}$ . Общее время накопления каждого КР-спектра 960 с (4 раза по 240 с). Программное обеспечение Peak Fit (SPSS Inc.) использовалось для уточнения профилей для дальнейшего анализа спектров комбинационного рассеяния.

Моделирование усредненных спектров комбинационного рассеяния для фаз  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  при нормальных условиях были выполнены с использованием программного обеспечения Vibratz V.2.3.5 с учетом полученных данных о кристаллах (пространственные группы *Smc* и *P6am*, соответственно). Используемые для расчетов силовые константы представлены в таблице 4.

Таблица 4. Силовые константы, Используемые для моделирования усредненных спектров комбинационного рассеяния для фаз  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ .

Тип силовой константы	Силовая константа, значение $\times 10^5$ дин/см
Cr-O растяжение	1.8
Mg-O растяжение	1.1
O-Cr-O	0.52
O-Mg-O	0.28

### *Кристаллохимическое моделирование и расчёты*

Расчеты энергий точечных дефектов и энергий Гиббса смешения твердых растворов 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  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$  осуществлялись методами полуэмпирического моделирования с использованием программы GULP (General Utility Lattice Program) (Gale, Rohl, 2003) в  $P$ - $T$  диапазоне от 18 до 25 ГПа и от 1600°С до 1950°С с использованием набора потенциалов межатомного взаимодействия, хорошо зарекомендовавших себя при моделировании кристаллических структур сложных оксидов в широком диапазоне температур и давлений (Pedone et al., 2006). Параметры парных межатомных потенциалов взаимодействия Морзе использовались без дополнительной оптимизации. Эффективные заряды ионов в кристаллических структурах в использованной модели были следующими:  $Z_{\text{Ca,Mg}} = +1,2e$ ;  $Z_{\text{Al, Fe}} = +1,8e$ ;  $Z_{\text{O}} = -1,2e$ . Моделирование осуществлялось в сверхъячейках оптимального размера  $3 \times 3 \times 3$ , содержащих 756 атомов. Распределение ионов-примесей в твердых растворах по кристаллографическим позициям проводилось в приближении разупорядоченного твердого раствора. Оптимальные разупорядоченные составы твердых растворов в исследуемых диапазонах были найдены с помощью программы Vinar (Eremin et al., 2008). Стартовая структурная информация о постшпинелевых фазах была взята из базы данных MaterialsProject (Jain et al., 2013). Расчет термодинамики твердых растворов при различных давлениях и температурах проводился с учетом конфигурационного и колебательного вкладов в энтропию.

Квантово-химическими методами проанализирована устойчивость различных спиновых состояний атома железа (III) в искаженных октаэдрах "FeO<sub>6</sub>" для фазы  $\text{Ca(Fe,Al)}_2\text{O}_4$  при низком и высоком давлении. Расчеты электронной структуры  $S = 1/2$ ,  $3/2$  и  $5/2$  спиновых состояний аква-кластеров Fe(III) проводились с использованием теории DFT, функционала B3LYP (Becke, 1988) и программного обеспечения ORCA (Neese, 2012).

### *Исследования с использованием синхротронного излучения*

Исследования с использованием синхротронного излучения проводились в исследовательском ускорительном комплексе с источником синхротронного излучения третьего поколения ESRF в г. Гренобль, Франция (рис. 11).

Синхротрон – кольцевой циклический ускоритель заряженных частиц, в котором частицы двигаются по орбите постоянного радиуса за счёт синхронизации увеличения их энергии и увеличения магнитного поля на орбите.



Рис. 11. Общий вид исследовательского ускорительного комплекса ESRF в г. Гренобль, Франция (Источник: <http://www.uni-kiel.de/download/pm/2012/2012-182-3.jpg>).

Магнитное поле в синхротронах переменное. Ускорять можно как лёгкие заряженные частицы (электроны, позитроны), так и тяжёлые (протоны, антипротоны, ионы) до очень больших энергий (рис. 12). По достижении максимального магнитного поля ускоренные частицы либо направляются на неподвижную мишень, либо сталкиваются со встречным пучком, после чего цикл ускорения повторяется.

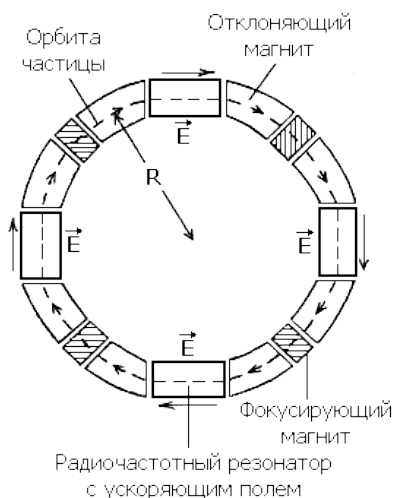


Рис. 12. Общая схема, показывающая устройство синхротрона (Источник: [https://mobile.studbooks.net/2012110/matematika\\_himiya\\_fizika/kaskadnyy\\_generator](https://mobile.studbooks.net/2012110/matematika_himiya_fizika/kaskadnyy_generator)).

В синхротронах есть два типа чередующихся кольцевых магнитов: дипольные (отклоняющие двухполюсные), которые удерживают частицы на орбите, и квадрупольные (фокусирующие четырёхполюсные), которые собирают частицы в узкий пучок, циркулирующий в вакуумной камере.

В зависимости от целей и объектов исследования на одном ускорительном комплексе выделяются разные линии (рис. 13).

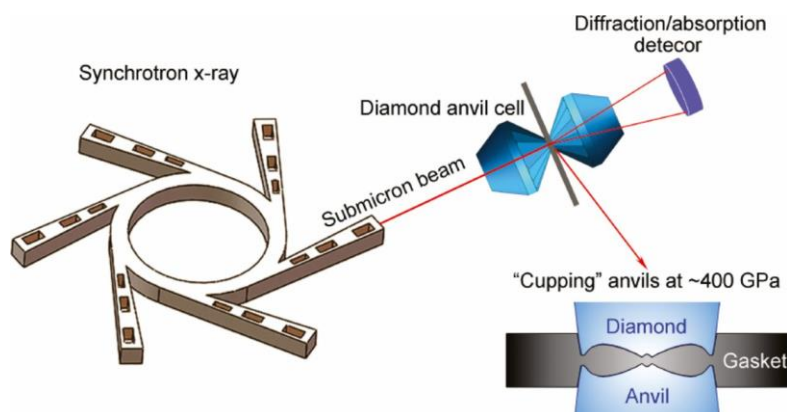


Рис. 13. Схема принципа «выделения» линий в зависимости от методов и целей исследования: на рисунке показана линия для изучения экспериментальных образцов методом дифракции в алмазных наковальнях, которые подвергаются сжатию до 400 ГПа (Источник: <https://www.pnas.org/content/115/8/1665>).

Исследования были проведены на линии №16 (рис. 14), выделенной для исследования методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Номер эксперимента ES-805. Параметры и условия съёмки приведены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры и условия съёмки №ES-805 в ускорительном комплексе ESRF, г. Гренобль, Франция.

Описание	Значение
Размер изображения по вертикали ( $\mu\text{m}$ )	139,0000
Размер изображения по горизонтали ( $\mu\text{m}$ )	139,0000
Расстояние от образца до детектора (мм)	280,7255
Длина волны ( $\text{\AA}$ )	0,411491
X-координата главного пучка	1282,779
Y-координата главного пучка	1556,822
Угол поворота в плоскости( $^\circ$ )	66,58105
Угол наклона детектора в плоскости( $^\circ$ )	4,594995E-02
Угол наклона детектора по оси X от горизонтали ( $^\circ$ )	0,0

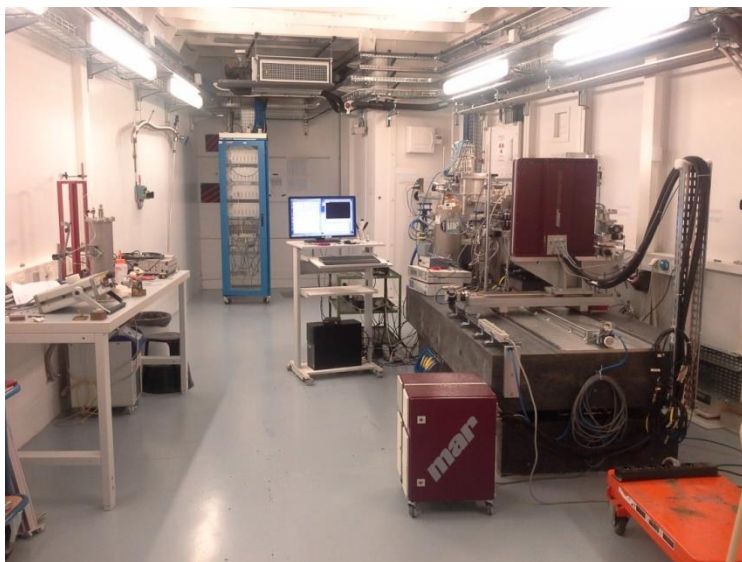


Рис. 14. Общий вид линии №16 в ускорительном комплексе ESRF, г. Гренобль, Франция.

Данные монокристалльной рентгеновской дифракции были получены с ранее отобранных кристаллов, предварительно помещённых в ячейку с алмазными наковальнями мембранного типа (рис. 15).

Ячейка располагалась определённым образом, а затем юстировалась, так, чтобы основной пучок синхротронного излучения проходил непосредственно через колеты ячейки. Сжатие алмазов проводилось путем увеличения давления газа в мембране.

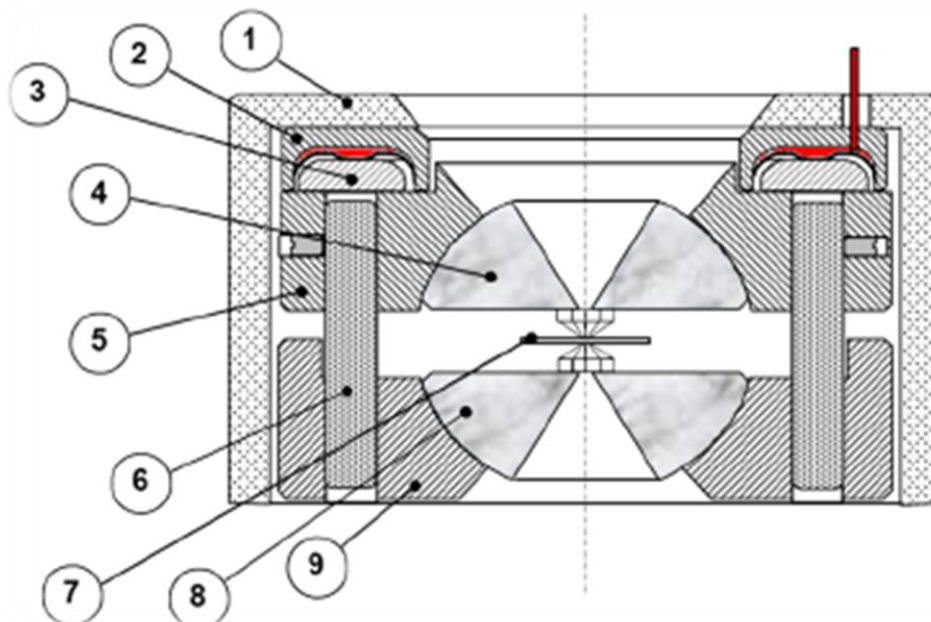


Рис. 15. Схематическое изображение мембранной ячейки: 1 – корпус, 2 – мембрана (красным показан объём, заполняемый газом), 3 – прокладка, 4 – опора верхней наковальни, 5 – верхняя пластина, 6 – направляющие стержни, 7 – гаскета, 8 – опора нижней наковальни, 9 – нижняя пластина.

Давление в ячейке повышалось постепенно, с шагом приблизительно 1,5 ГПа. После каждого изменения давления производилось очередное измерение. Максимальное достигнутое давление составило ~61 ГПа. Затем давление понижали, шаг приблизительно сохранялся, съёмка также производилась после каждого шага изменения давления.



## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 3.1 Система CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В нашем эксперименте был получен поликристаллический агрегат светло-серого цвета, состоящий из трех фаз: CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и незначительного количества CaO. Размер зерен первых двух фаз колеблется в пределах 30-150 мкм, и их трудно различить под оптическим микроскопом. Изображения BSE полированных образцов отчетливо показывают присутствие двух фаз с различным соотношением Ca/Al, соответствующим стехиометрии CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (рис. 16). Усредненный состав и кристаллохимические формулы фаз (восемь анализов в разных точках) представлены в таблице 6.

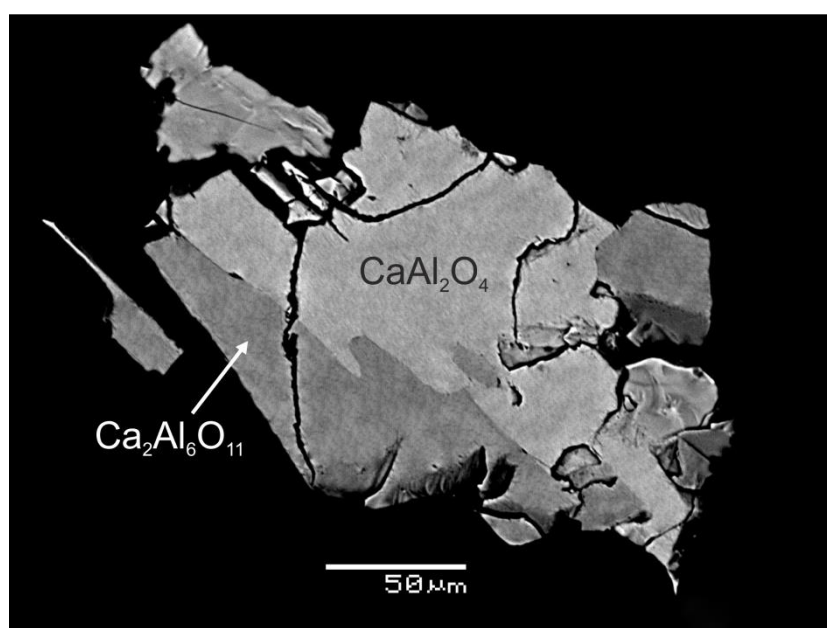


Рис. 16. Изображение BSE фазы CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в срастании с фазой Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.

Таблица 6. Составы и формулы фаз в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Фаза	CaO (мас.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мас.%)	Сумма
Ca <sub>1,003</sub> Al <sub>1,998</sub> O <sub>4</sub>	35,45 (σ = 0,19)	63,82 (σ = 0,3)	99,27
Ca <sub>2,05</sub> Al <sub>5,97</sub> O <sub>11</sub>	27,14 (σ = 0,1)	71,93 (σ = 0,13)	99,07

Для изучения методом монокристаллической рентгеновской дифракции были отобраны несколько наиболее прозрачных кристаллов, имеющих размеры от 30 до 60 мкм.

Для фаз CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> была определена структура и параметры решетки. В результате проведенных исследований выяснено, что фаза CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеет ромбическую

сингонию и пространственную группу  $Pnma$ . Параметры ячейки:  $a=8.86 \text{ \AA}$ ,  $b=2.86 \text{ \AA}$ ,  $c=10.25 \text{ \AA}$ ,  $V=259.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$  (табл. 7-10). Два независимых атома Al1 и Al2 находятся в октаэдрической координации, катионы Ca характеризуются координацией 8 и расположены в туннелях, образованных связанными двойными цепочками октаэдров  $AlO_6$  (рис. 17а).

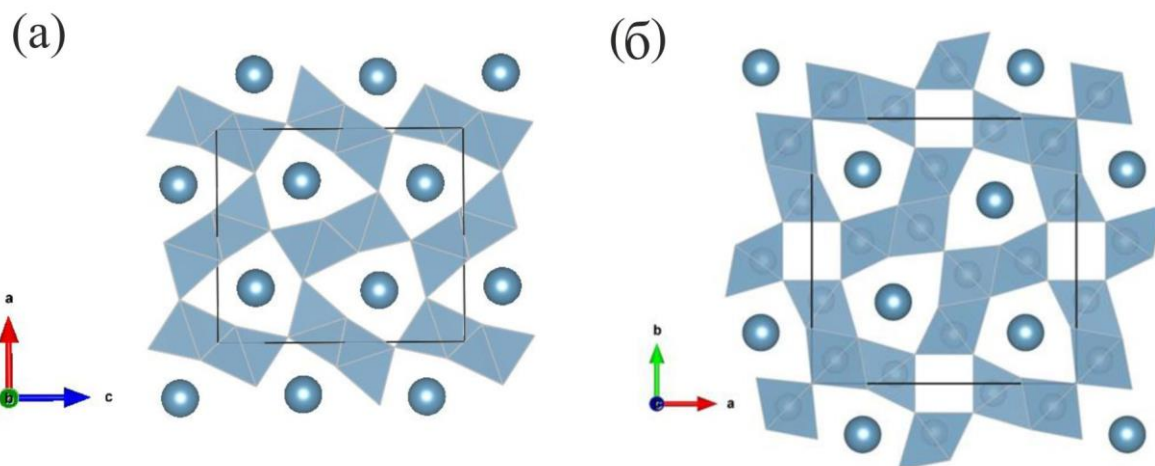


Рис. 17. Кристаллические структуры  $CaAl_2O_4$  (а) в плоскости  $xz$  и  $Ca_2Al_6O_{11}$  (б) в плоскости  $xy$ .  $AlO_6$  октаэдры выделены голубым цветом; атомы Ca показаны в виде шаров.

Фаза  $Ca_2Al_6O_{11}$  имеет тетрагональную сингонию и пространственную группу  $P4_2/mnm$ . Данная фаза ранее была неизвестна. Параметры ячейки:  $a=11.17 \text{ \AA}$ ,  $b=11.17 \text{ \AA}$ ,  $c=2.83 \text{ \AA}$ ,  $V=353.2 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$  (табл. 7-10). Две независимые позиции атомов Al1 и Al2 имеют октаэдрическую координацию. В отличие от фазы  $CaAl_2O_4$ , октаэдры  $AlO_6$  формируют 2 типа туннелей в структуре. Катионы Ca имеют 8-ю координацию и заселяют только один из типов пустот в туннелях (рис. 17б).

Таблица 7. Параметры ячейки и параметры уточнения структуры для фаз  $CaAl_2O_4$  и  $Ca_2Al_6O_{11}$

	$CaAl_2O_4$ (ромб.)	$Ca_2Al_6O_{11}$ (тетраг.)
Формула	$Ca_{1.003}Al_{1.998}O_4$	$Ca_{2.05}Al_{5.97}O_{11}$
Формульный вес	83.1	418
Пространственная группа	$Pnma$ (62)	$P4_2/mnm$ (136)
Параметры ячейки		
$a$	8.8569(10)	11.1675(4)
$b$	2.8561(4)	11.1675(4)
$c$	10.2521(11)	2.83180(10)
$\alpha$	$90^\circ$	$90^\circ$
$\beta$	$90^\circ$	$90^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$	$90^\circ$
$V$	259.34(5)	353.16(2)
$Z$	8	2



F(000)	312	412
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.08	3.93
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.425	1.246
Размеры кристалла ( $\mu\text{m}$ )	50x50x70	30x40x55
Дифрактометр	Rigaku Oxford Diffraction, 2015	Rigaku Oxford Diffraction, 2015
Детектор	CCD	CCD
Температура (К)	293	293
Тип излучения	AgK $\alpha$ ( $\lambda = 0.56089$ )	AgK $\alpha$ ( $\lambda = 0.56087$ )
Режим съёмки	$\omega$ -scan	$\omega$ -scan
$\theta$ range (°)	2.4-28.62	3.2-28.95
Расстояние до детектора (мм)	55	55
Угол поворота между фреймами (°)	0.3	0.3
Время измерения (сек)	60	60
h, k, l диапазоны	$-14 \leq h \leq 14$	$-18 \leq h \leq 13$
	$-4 \leq k \leq 3$	$-18 \leq k \leq 14$
	$-16 \leq l \leq 15$	$-4 \leq l \leq 4$
Общее число рефлексов	3014	544
Уникальные рефлексы	2761	503
$R_{\text{int}}$	0.0311	0.0279
Уточнение		
Уточнение	М.Н.К. по $F^2$	М.Н.К. по $F^2$
Итоговые $R1$ и $wR2$ для $I > 3\sigma(I)$	0.0374 и 0.0469	0.0279 и 0.0416
Итоговые $R1$ и $wR2$ для всех $F_o^2$	0.0504 и 0.0490	0.0353 и 0.0568
Учитываемые рефлексы [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2761	503
Количество уточненных параметров	43	34
Goof	1.88	3.13

Таблица 8. Координаты атомов для выбранных кристаллов

Атом	Позиция Вайкоффа	s.o.f.	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
<b>CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>						
<b>Ca</b>	4c	1.0	0.25780(7)	3/4	0.15540(5)	0.00815(17)
<b>Al1</b>	4c	1.0	0.58148(10)	1/4	0.10322(8)	0.0039(2)
<b>Al2</b>	4c	1.0	0.06174(10)	3/4	0.11132(8)	0.0044(2)

<b>O1</b>	4c	1.0	0.2965(2)	1/4	0.34539(18)	0.0059(6)
<b>O2</b>	4c	1.0	0.0788(2)	1/4	0.07183(18)	0.0058(5)
<b>O3</b>	4c	1.0	0.3846(2)	1/4	0.02050(18)	0.0055(5)
<b>O4</b>	4c	1.0	0.0259(2)	3/4	0.28444(17)	0.0048(5)
<b>Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>						
<b>Ca</b>	4f	1.0	0.30779(5)	0.30779(5)	0	0.00640(16)
<b>Al1</b>	8i	1.0	0.53659(7)	0.18500(7)	0	0.0034(2)
<b>Al2</b>	4f	1.0	0.58852(7)	0.41148(7)	-1/2	0.0036(2)
<b>O1</b>	2b	1.0	1/2	1/2	0	0.0046(6)
<b>O2</b>	8i	1.0	0.39010(15)	0.11011(16)	0	0.0031(4)
<b>O3</b>	4g	1.0	0.17347(17)	0.17347(17)	-1/2	0.0054(5)
<b>O4</b>	8i	1.0	0.47782(17)	0.28928(17)	-1/2	0.0035(4)

Таблица 9. Параметры анизотропного смещения для выбранных кристаллов.

Атом	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
<b>CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>			
Ca	0.0063(3)	0.0092(4)	0.0090(2)
Al1	0.0033(4)	0.0052(5)	0.0033(3)
Al2	0.0037(4)	0.0058(5)	0.0038(3)
O1	0.0029(8)	0.0081(12)	0.0068(8)
O2	0.0058(8)	0.0087(12)	0.0030(7)
O3	0.0053(8)	0.0066(12)	0.0046(7)
O4	0.0046(8)	0.0053(11)	0.0045(7)
<b>Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>			
Ca	0.0066(2)	0.0066(2)	0.0060(3)
Al1	0.0030(3)	0.0044(3)	0.0028(3)
Al2	0.0036(3)	0.0036(3)	0.0037(5)
O1	0.0048(9)	0.0048(9)	0.0041(14)
O2	0.0030(7)	0.0040(7)	0.0023(7)
O3	0.0065(7)	0.0065(7)	0.0033(10)
O4	0.0034(7)	0.0034(7)	0.0036(7)

Таблица 10. Длины связей (Å) в структурах CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

<b>CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>					
Ca-O1	2 × 2.439	Al1-O1	1.976	Al2-O1	2 × 1.953

Ca-O2	2 × 2.299	Al1-O3	1.939	Al2-O2	1.884
Ca-O3	2 × 2.283	Al1-O3	2 × 1.934	Al2-O2	2 × 1.937
Ca-O4	2.453	Al1-O4	2 × 1.900	Al2-O4	1.937
Ca-O4	2.443				
<b>Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>					
Ca-O2	2 × 2.391	Al1-O2	1.837	Al2-O1	2 × 1.990
Ca-O3	2 × 2.551	Al1-O2	2 × 1.839	Al2-O3	2 × 1.951
Ca-O4	4 × 2.378	Al1-O4	2 × 1.947	Al2-O4	2 × 1.841
		Al1-O3	2.199		

Спектры комбинационного рассеяния новой фазы Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> типа феррита кальция (Kojitani et al., 2003) показаны на рис. 18. В соответствии с расчетами, выполненными в цитируемой работе для CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CF), предполагается, что пики с рамановским сдвигом менее 250 см<sup>-1</sup> вызваны трансляционной модой двухвалентного катиона Ca<sup>2+</sup>. В то же время, пики между 250 и 550 см<sup>-1</sup> соответствуют модам колебания связей в полиэдрах AlO<sub>6</sub> и трансляционным модам трехвалентных катионов Al<sup>3+</sup>, а пики выше 550 см<sup>-1</sup> обусловлены модами растяжения AlO<sub>6</sub>. Поскольку структура новой фазы Ca<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> также содержит полиэдры AlO<sub>6</sub> и двухвалентные катионы Ca<sup>2+</sup>, мы можем применить объяснения, приведенные для CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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 см<sup>-1</sup>). Это объясняется разной симметрией и различиями в структурах.

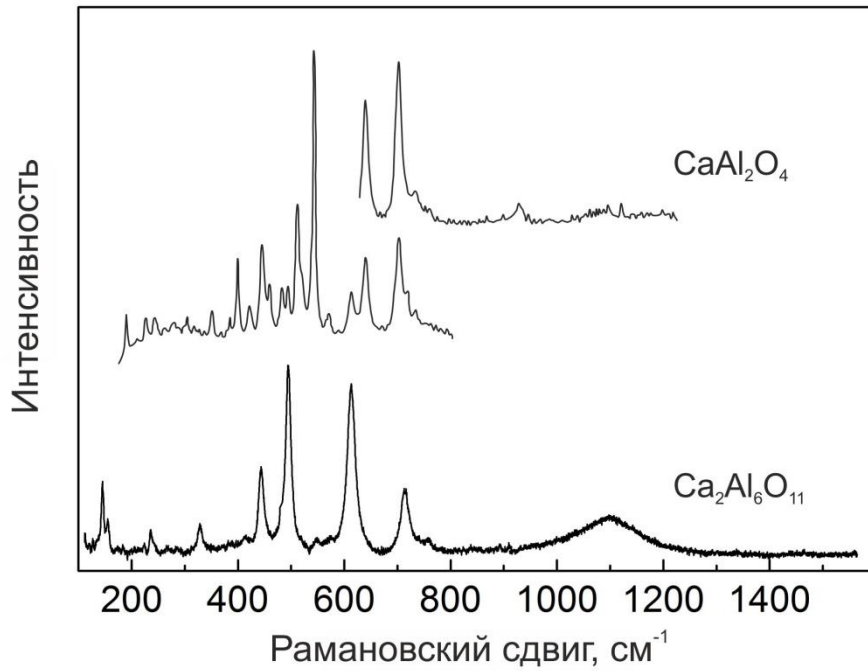


Рис. 18. Спектры комбинационного рассеяния для фазы  $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  в сравнении с фазой  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (Kojitani et al., 2003).

### 3.2 Система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В экспериментах был получен поликристаллический агрегат светло-серого цвета, состоящий из фазы:  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$  и незначительного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Размер зерен первой фазы колеблется в пределах 30-70  $\mu\text{m}$ . Изображения BSE полированного образца показывают однородный кристалл (рис. 19). Усредненный состав и кристаллохимические формулы фазы (девять анализов в разных точках) представлены в таблице 11.

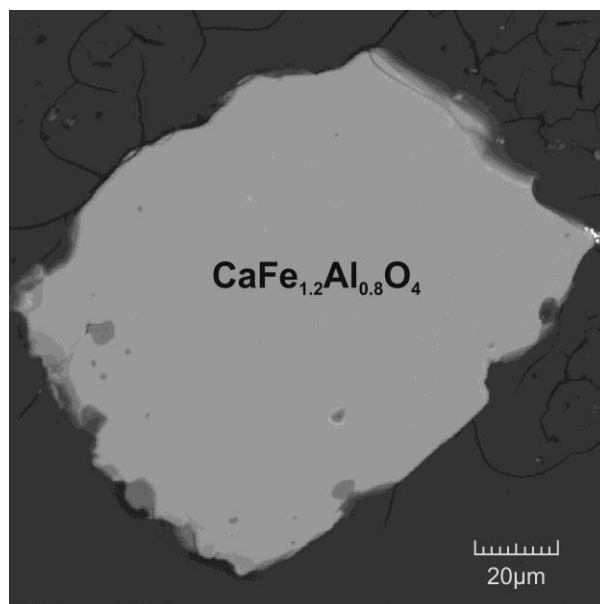


Рис.19. SEM-изображение фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  при нормальных условиях.

Таблица 11. Составы и формулы фаз в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Фаза	CaO (мас.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мас.%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мас.%)	Сумма
CaFe <sub>1.2</sub> Al <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>	32,40	25,60	38,40	96,40

Для изучения методом монокристаллической рентгеновской дифракции были отобраны несколько наиболее прозрачных кристаллов, имеющих размеры от 40 до 60 мкм.

В результате проведённых исследований было выяснено, что фаза CaFe<sub>1.2</sub>Al<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub> имеет ромбическую сингонию и пространственную группу *Pnma*, как и фаза CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 17а). Параметры ячейки:  $a=8,98 \text{ \AA}$ ,  $b=2,92 \text{ \AA}$ ,  $c=10,43 \text{ \AA}$ ,  $V=285,85 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=8$  (табл. 12-15). Атомы Fe1 и Al1 и Fe2 и Al2 совместно занимают октаэдрическую позицию, образуя два типа октаэдров. Катионы Ca характеризуются восьмерной координацией и расположены в тоннелях, образованных связанными двойными цепочками октаэдров (Fe,Al)O<sub>6</sub> (рис. 17а).

Таблица 12. Структурные данные для фазы Ca(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

	Ca(Fe,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ромб.)
Формула	CaFe <sub>1.2</sub> Al <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>
Формульный вес	17,4
Пространственная группа	<i>Pnma</i> (62)
Параметры ячейки	
<i>a</i>	8,98
<i>b</i>	2,92
<i>c</i>	10,43
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	90°
<i>V</i>	285,85
<i>Z</i>	8
F(000)	350
$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	4,08
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	0,948
Размеры кристалла (μm)	65x70x40
Дифрактометр	Rigaku Oxford Diffraction, 2015

Детектор	CCD
Температура (К)	293
Излучение	AgK $\alpha$ ( $\lambda = 0,56089$ )
Режим съёмки	$\omega$ -scan
$\Theta$ -диапазон ( $^{\circ}$ )	2,36-28,73
Расстояние до детектора (мм)	55
Угол поворота между фреймами ( $^{\circ}$ )	0,3
Время измерения (сек)	60
h, k, l диапазоны	$-14 \leq h \leq 15$
	$-4 \leq k \leq 3$
	$-17 \leq l \leq 17$
Общее число отражений	777
Уникальные отражения	716
$R_{int}$	0.0281
Метод уточнения	М.Н.К. по $F^2$
Итоговый $R1$ и $wR2$ для $I > 3\sigma(I)$	0.0281 и 0.0447
Итоговый $R1$ и $wR2$ для всех $F^2_o$	0.0322 и 0.0452
Учитываемые рефлексы [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2761
Количество уточненных параметров	46
Goof	3.22

Таблица 13. Координаты атомов для выбранных кристаллов фазы Ca(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Атом	Позиция Вайкоффа	s.o.f.	x	y	z	U <sub>iso</sub>
<b>Ca</b>	4c	1	0.74312(5)	¼	0.84569(4)	0.00881(13)
<b>Fe1</b>	4c	0.6	0.56652(6)	¼	0.61222(5)	0.00614(15)
<b>Al1</b>	4c	0.4	0.56652(6)	¼	0.61222(5)	0.00614(15)
<b>Fe2</b>	4c	0.6	0.41853(6)	¾	0.89546(5)	0.00509(16)
<b>Al2</b>	4c	0.4	0.41853(6)	¾	0.89546(5)	0.00509(16)
<b>O4</b>	4c	1.0	0.5805(2)	¼	0.42664(18)	0.0099(4)
<b>O5</b>	4c	1.0	0.2076(2)	¾	0.84038(18)	0.0111(5)
<b>O6</b>	4c	1.0	0.6161(2)	¾	0.97835(17)	0.0096(4)
<b>O7</b>	4c	1.0	0.4753(2)	¼	0.78487(17)	0.0098(4)

Таблица 14. Параметры анизотропного смещения для фазы  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ .

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Ca	0.0083(2)	0.0091(2)	0.0090(2)
Fe1	0.0068(2)	0.0063(3)	0.0053(2)
Al1	0.0068(2)	0.0063(3)	0.0053(2)
Fe2	0.0050(3)	0.0051(3)	0.0051(3)
Al2	0.0050(3)	0.0051(3)	0.0051(3)
O4	0.0094(7)	0.0101(8)	0.0101(7)
O5	0.0110(8)	0.0115(8)	0.0107(8)
O6	0.0082(7)	0.0106(7)	0.0101(7)
O7	0.0114(8)	0.0108(8)	0.0072(7)

Таблица 15. Расстояния между атомами (Å) в структуре  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$ .

$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$							
Ca1-O4	2.312	O4-O7	2.690	Al1-O4	1.939	Al2-O4	3.358
Ca1-O5	2.447	O4-O6	4.027	Al1-O5	1.994	Al2-O5	1.979
Ca1-O6	2.311	O4-O5	3.372	Al1-O6	4.110	Al2-O6	1.973
Ca1-O7	2.487	O6-O5	3.423	Al1-O7	1.978	Al2-O7	1.927
				Fe1-O4	1.939	Fe2-O4	3.358
				Fe1-O5	1.994	Fe2-O5	1.979
				Fe1-O6	4.110	Fe2-O6	1.973
				Fe1-O7	1.978	Fe2-O7	1.927

#### *Уравнение состояния фазы $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$*

При изучении фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  до давлений 61 ГПа наблюдалось резкое изменение поведения сжимаемости в области ~50 ГПа (рис. 20). Зависимость объема от давления, полученная для этой фазы, может быть описана двумя кривыми, показывающими четкий разрыв в изменении объема при давлениях от 48 до 50 ГПа. Уменьшение объема в диапазоне от 30 до 40 ГПа составляет ~3%, в то время как между 48 и 50 ГПа оно составляет ~7%. Несмотря на явный скачок объема ячейки, структурные переходы не были обнаружены,

исследуемая фаза сохраняет ромбическую симметрию во всем изученном диапазоне давлений.

Таблица 16. Значения параметров ячейки для фазы  $\text{Ca}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$  и ошибки для данных значений для каждого изучаемого значения давления до 61 ГПа.

Давление (ГПа)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Объём (Å <sup>3</sup> )	$\sigma_a$	$\sigma_b$	$\sigma_c$	$\sigma_{\text{объёма}}$
2.3	9.0874	2.965	10.5459	284.15	0.0001	0.0001	0.0009	0.03
7	8.9634	2.9329	10.4311	274.22	0.0001	0.0001	0.0008	0.02
9.4	8.93858	2.92594	10.4019	272.05	0.00011	0.00005	0.0007	0.02
17.75	8.8602	2.9063	10.3538	266.61	0.0003	0.0001	0.0017	0.05
24.1	8.752	2.8777	10.234	257.76	0.0004	0.0003	0.003	0.08
28.3	8.6994	2.8658	10.163	253.36	0.0005	0.0003	0.004	0.11
32.1	8.6718	2.8523	10.129	250.54	0.0004	0.0002	0.004	0.1
40.1	8.5794	2.8289	10.036	243.57	0.0005	0.0002	0.004	0.1
43.5	8.5405	2.8196	10.009	241.03	0.0005	0.0002	0.003	0.07
45.4	8.515	2.8122	9.978	238.93	0.0005	0.0002	0.005	0.11
47	8.4972	2.8062	9.967	237.67	0.0005	0.0002	0.005	0.12
50	8.3454	2.7619	9.783	225.49	0.0007	0.0002	0.005	0.12
51.3	8.3401	2.764	9.692	223.42	0.0006	0.0002	0.003	0.07
53.9	8.3001	2.7527	9.703	221.69	0.0007	0.0002	0.004	0.09
56.1	8.2837	2.7489	9.656	219.88	0.0006	0.0003	0.006	0.14
57.1	8.2747	2.746	9.649	219.24	0.0005	0.0002	0.005	0.12
59.1	8.2584	2.7407	9.633	218.03	0.0005	0.0002	0.005	0.12
61.4	8.2437	2.7365	9.62	217.02	0.0006	0.0003	0.006	0.13

Мы использовали значения параметров  $P$  и  $V$  до 61 ГПа для фазы  $\text{Ca}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$  и уравнение Берча-Мурнагана 3-го порядка (Anderson, 1995) для описания полученных данных:

$$P = \frac{3}{2}K_0 * [(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}] * [1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) * \{(V_0/V)^{2/3} - 1\}],$$

где  $V_0$  — объем элементарной ячейки при  $P = 0$ ,  $K_0$  и  $K'_0$  — модуль всестороннего сжатия в состоянии равновесия и первая производная модуля всестороннего сжатия по давлению, соответственно.



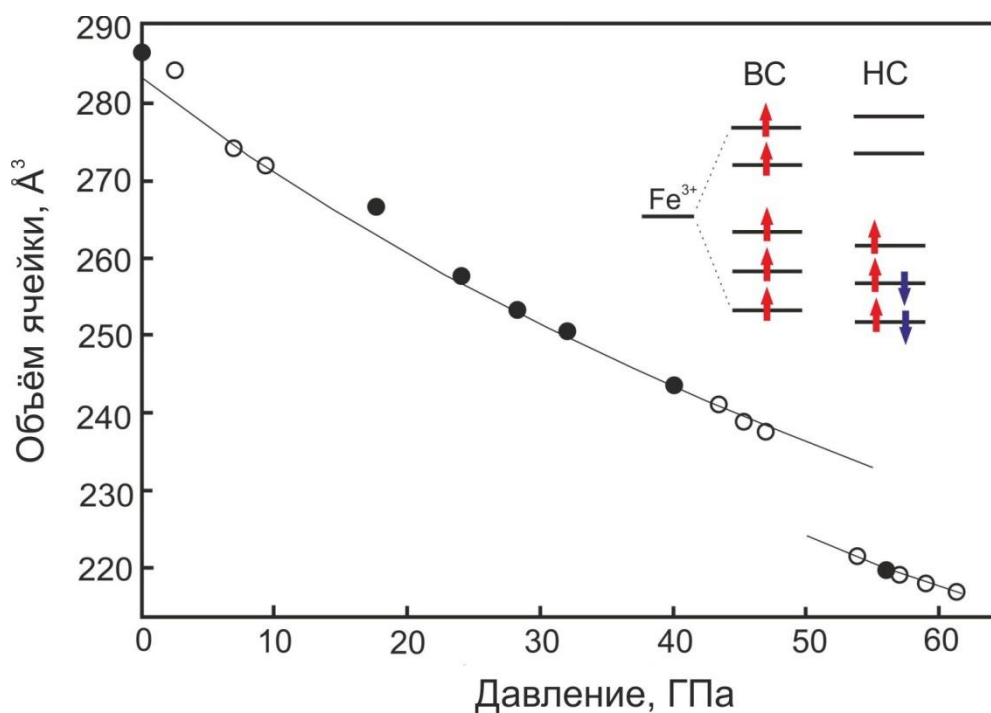


Рис. 20. Зависимость объема от давления для фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ . Белые (черные) кружки обозначают данные, полученные при исследованиях при повышении (понижении) давления. ВС – высокоспиновое состояние, НС – низкоспиновое состояние.

Изучение сжимаемости проводилось при постоянной температуре  $25^\circ\text{C}$ , поэтому рассчитывались, соответственно, изотермический модуль объёмного сжатия  $K_{0,T}$  и изотермический коэффициент объёмного сжатия  $\beta_T$  (табл. 17).

Таблица 17. Коэффициенты  $EoS$ , полученные при уточнении с помощью уравнения Берча-Мурнагана 3-го порядка.

Коэффициенты	До спинового перехода	После спинового перехода
$V_0(\text{Å}^3)$	285.85	274.63
$K_{0,T}(\text{ГПа})$	195.35	171.29
$K' (\partial K/\partial P)$	3.224	3.788
$K'' (\partial^2 K/\partial^2 P)$	-0.037	-0.034

Для расчета использовалась программа EoSFit7-GUI Program, разработанная Р. Энджелом, Дж. Гонсалес-Платасом и М. Альваро (Angel et al., 2014).

Объемные 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  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (165(5) ГПа,  $K' = 4,1(3)$ ) в работе Merlini et al. (2010) (таблица 18). Производная от объемного модуля сжатия по давлению ( $K'$ ) в нашем уточнении равна 3,22. Уточнение кристаллической структуры показывает, что объем элементарной ячейки для фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  ( $285,85 \text{ \AA}^3$ ) существенно ниже, чем для чистого  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  ( $298,0(7) \text{ \AA}^3$ ) (таблица 18).

Таблица 18. Параметры решетки и коэффициенты  $EoS$  для  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$  (наша работа) и  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (Merlini et al., 2010).

Фаза	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$K, \text{ ГПа}$	$K'$	Ссылка
$\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$	8.98	2.92	10.43	285.85	4.08	195.35	3.22	Наша работа
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	10.7027(7)	9.2265(4)	3.0177(7)	298.0(7)	4.79	165(5)	4.1(3)	Merlini et al., 2010

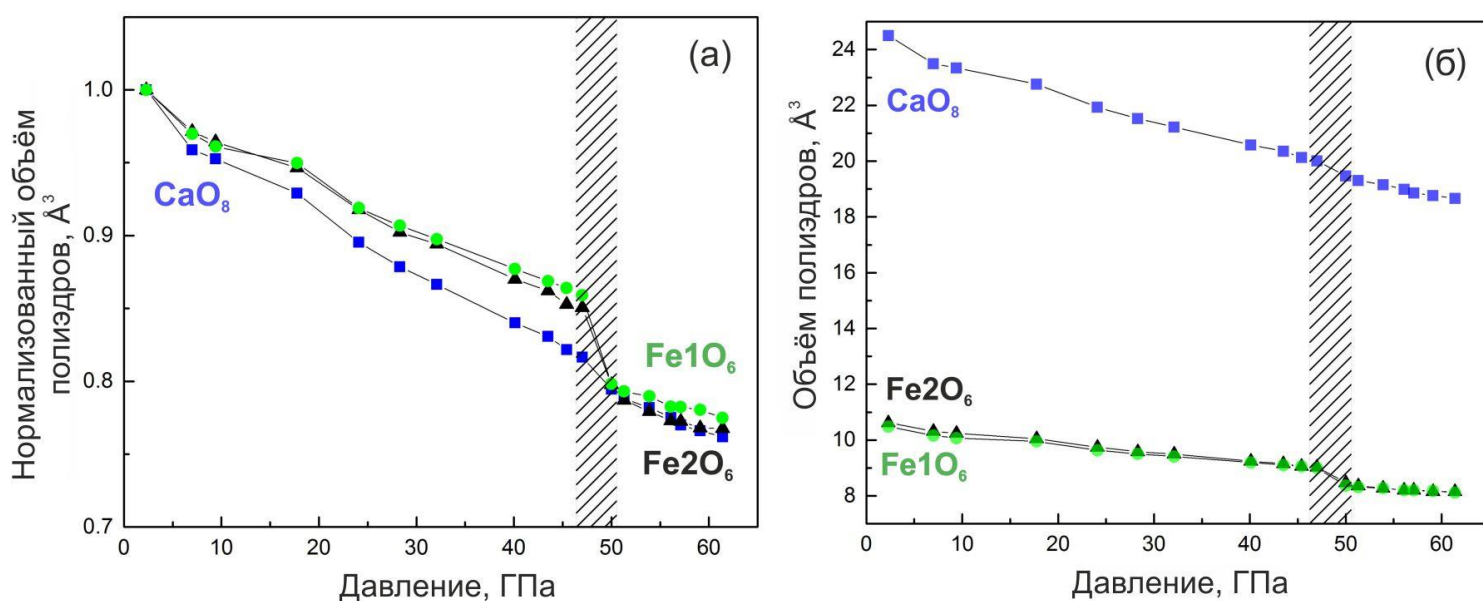


Рис. 21. Объёмное сжатие полиэдров в структуре  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ : а – нормализованное; б – не нормализованное. Заштрихованная область - область давления спинового перехода железа.

На рисунке 21 показана зависимость объёмов для каждого полиэдра структуры  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$  от давления. Полиэдры  $\text{CaO}_8$  гораздо менее сжимаемы, чем октаэдры  $(\text{Fe},\text{Al})\text{O}_6$ . При давлениях до  $\sim 47$  ГПа сжимаемость обоих октаэдров  $(\text{Fe},\text{Al})\text{O}_6$  в фазе  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  сопоставима. При 48-50 ГПа железосодержащие октаэдры демонстрируют резкое

уменьшение объёма ~на 7%. Полиэдры  $\text{CaO}_8$ , напротив, демонстрируют более монотонное изменение при сжатии вплоть до самого высокого давления в изученном диапазоне (рис. 21).

Чтобы определить природу скачкообразного изменения объёма ячейки при 48-50 ГПа, квантово-химическими методами проанализирована устойчивость различных спиновых состояний атома железа (III) для фазы  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$  при низком и высоком давлении. Для упрощения расчетов были построены новые аква-комплексы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  на основе октаэдров  $\text{FeO}_6$  при давлениях 2,3 ГПа и 53,9 ГПа (рис. 22). Чтобы снизить заряд рассчитываемой системы, и, таким образом, повысить устойчивость решения, кислородные связи были заменены на связи с OH-группами. Такая «деактивация» кислородных связей делает возможным рассматривать отдельные полиэдры Fe, при этом воздействие на интересующий нас атом железа минимальное, то есть его спиновое состояние определяется только геометрией расположения O. Скорее всего, при сравнении абсолютных энергий полиэдров с O и с OH будут немного отличаться друг от друга, но так как мы всего лишь сравниваем состояния двух полиэдров с небольшими искажениями, такое приближение вполне оправдано. Описанная методика используется для решения различных задач (Ghosh, Taylor, 2003; Radoń et al., 2016).

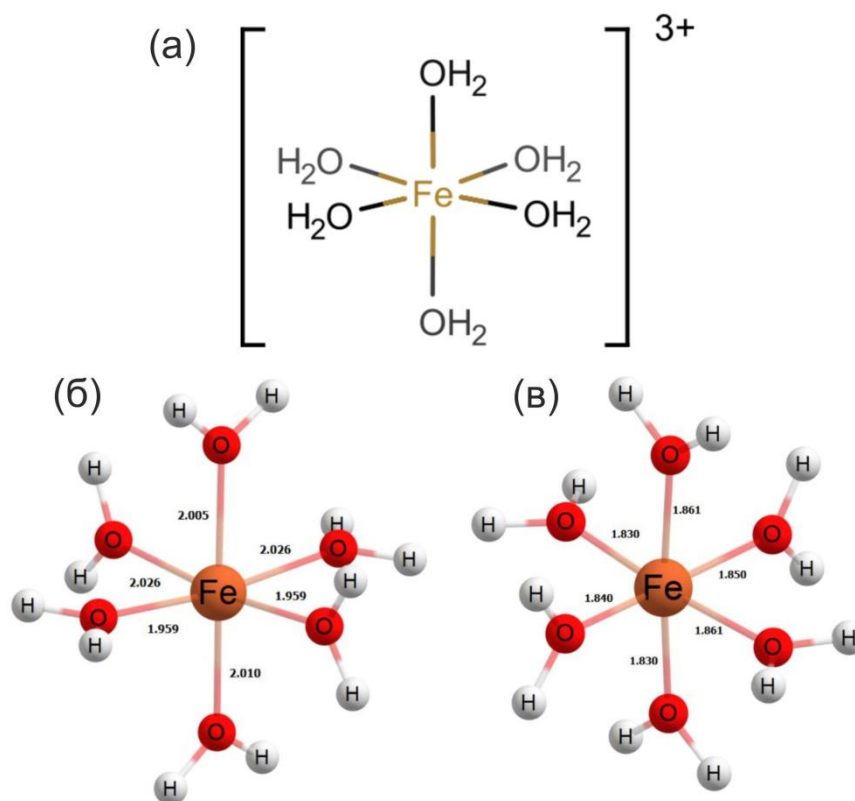


Рис. 22. Структурная формула аква-комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (а); длины связей Fe-O в пределах искаженных  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  октаэдров при давлениях 2,3 ГПа (б) и 53,9 ГПа (в).

Рассчитанные значения энергии  $E$  для двух значений давления представлены в таблице 19. Основное различие между  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  октаэдрами при низких и высоких давлениях хорошо видно на рис. 23, который показывает относительное изменение энергии ( $\Delta E$ ) для различных спиновых состояний. Согласно значениям  $\Delta E$ , спиновое состояние  $S=5/2$  комплекса Fe(III) является наиболее благоприятным состоянием при низких давлениях ( $E_{S=5/2} < E_{S=3/2} < E_{S=1/2}$  и  $E_{S=1/2} - E_{S=5/2} = 1,23$  эВ (def2 - TZVP) = 1,57 эВ (def2 - TZVP + LANL2TZ)), в то время как самое низкое спиновое состояние  $S=1/2$  более стабильно при высоких давлениях ( $E_{S=1/2} < E_{S=3/2} < E_{S=5/2}$  и  $E_{S=5/2} - E_{S=1/2} = 0,67$  эВ (def2 - TZVP) = 0,69 эВ (def2 - TZVP + LANL2TZ)). Это подтверждает изменение спинового состояния Fe(III) в исследуемом диапазоне давлений.

Таблица 19. Рассчитанные значения энергии  $E$  для аква-комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Спиновое состояние	2.3 ГПа		53.9 ГПа	
	def2-TZVP(H,O,Fe)	def2-TZVP(H,O) LANL2TZ(Fe)	def2-TZVP(H,O,Fe)	def2-TZVP(H,O) LANL2TZ(Fe)
1/2	-1721.11771	-580.85598	-1721.09714	-580.84731
3/2	-1721.1204	-580.86646	-1721.07237	-580.82204
5/2	-1721.16424	-580.9136	-1721.08704	-580.84011

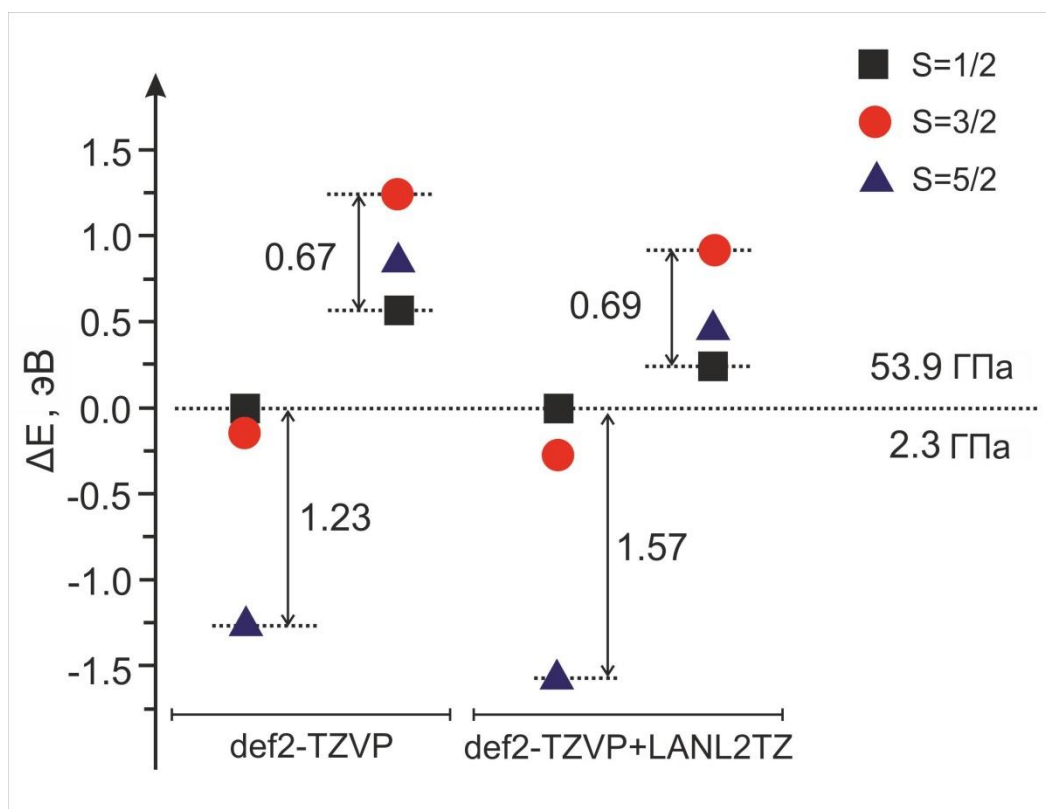


Рис. 23. Сравнение энергий  $S=1/2$ ,  $S=3/2$  и  $S=5/2$  для аква-комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  при 2,3 ГПа и 53,9 ГПа.

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

В настоящей работе было проведено изучение части системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . В качестве крайних членов оксидной системы были взяты  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Предполагалось изучить соединения с различными соотношениями.

В первой серии экспериментов были синтезированы фазы с различным соотношением крайних членов:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Исходные составы смесей и составы полученных фаз приведены в таблице 20.

В эксперименте №2112-50 исходный состав представлял собой взятые в соотношении 50/50 рассматриваемые крайние члены  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{50}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{50}$ . В результате эксперимента был получен однородный раскристаллизованный образец (рис. 24а). Состав образца следующий: 25.57 мас.%  $\text{MgO}$ ; 33.56 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 42.04 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; всего 101.17  $(\text{Mg}_{1.035}(\text{Cr}_{0.903}\text{Al}_{1.074})\text{O}_4)$ . Исходный состав системы и состав синтезированной фазы очень близки между собой.

В эксперименте №2113-80 исходный состав представлял собой взятые в соотношении 20/80 рассматриваемые крайние члены  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{20}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{80}$ . В результате эксперимента был получен полиминеральный агрегат (рис. 24б), состоящий из следующих фаз:  $\text{Mg}(\text{Cr}$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_4$ ;  $mLd - \text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  с модифицированной структурой людвигита;  $\text{Esk} - \text{эсколаит } \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Состав фазы  $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  следующий: 23.6 мас.%  $\text{MgO}$ ; 20.18 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 56.56 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; всего 100.34 ( $\text{Mg}_{1.02}(\text{Cr}_{1.297}\text{Al}_{0.69})\text{O}_4$ ). Исходный состав системы и состав фазы  $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  отличаются, поскольку появляются дополнительные фазы, такие как эсколаит и  $mLd$ , которые частично забирают хром.

В эксперименте №2113-20 исходный состав представлял собой взятые в соотношении 80/20 рассматриваемые крайние члены  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{80}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{20}$ . В результате эксперимента был получен раскристаллизованный мономинеральный агрегат (рис. 24в). Состав образца, полученный с помощью микрондового анализа, следующий: 27.03 мас.%  $\text{MgO}$ ; 51.72 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 21.97 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; всего 100.72 ( $\text{Mg}_{1.021}(\text{Cr}_{0.44}\text{Al}_{1.546})\text{O}_4$ ). Исходный состав системы и состав синтезированной фазы очень близки между собой.

В эксперименте №1931-80 исходный состав представлял собой взятые в соотношении 20/80 рассматриваемые крайние члены  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{20}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{80}$ . В результате эксперимента был получен раскристаллизованный мономинеральный агрегат (рис. 24г). Состав образца, полученный с помощью микрондового анализа, следующий: 22.84 мас.%  $\text{MgO}$ ; 10.89 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 67.93 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; всего 101.66 ( $\text{Mg}_{1.017}(\text{Cr}_{1.605}\text{Al}_{0.384})\text{O}_4$ ). Исходный состав системы и состав синтезированной фазы очень близки между собой.

В эксперименте №3172-80 исходный состав представлял собой взятые в соотношении 20/80 рассматриваемые крайние члены  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{20}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{80}$ . В результате эксперимента был получен раскристаллизованный полиминеральный агрегат (рис. 24д). Выделяются следующие фазы:  $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  и  $mLd - \text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  с модифицированной структурой людвигита (Enomoto et al., 2009). Реальный состав фазы  $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ , полученный с помощью микрондового анализа, следующий: 22.69 мас.%  $\text{MgO}$ ; 11.19 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 66.33 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; всего 100.21 ( $\text{Mg}_{1.023}(\text{Cr}_{1.586}\text{Al}_{0.399})\text{O}_4$ ). Исходный и реальный составы довольно хорошо соотносятся между собой, несмотря на то, что появляется дополнительная фаза со структурой  $mLd$ .

В эксперименте №2113-20 с соотношением компонентов  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{80}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{20}$  в результате был получен мономинеральный агрегат, также как и в эксперименте №2113-80 с соотношением компонентов  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{20}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{80}$ . В последнем выделяются несколько фаз:  $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ ;  $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  с искаженной структурой людвигита и эсколаит  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Исходный и реальный составы отличаются, появляются дополнительные фазы, в которые и уходит хром - эсколаит и  $mLd$ . Появление этих фаз в ассоциации говорит о псевдобинарности рассматриваемой системы.

Таблица 20. Составы и формулы фаз в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

№ эксперимента	2112-50	2113-80	2113-20	1931-80	3172-80	7330a	7330b
	Первая серия экспериментов в Ehime University (Мацуяма, Япония)					Вторая серия экспериментов в Bayerisches Geoinstitut (Байройт, Германия)	
Т, °С	1600						
Давление, ГПа	12	14	14	18	22	22	22
Стартовые составы (мас.%)	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>50</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>50</sub>	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>20</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>80</sub>	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>80</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>20</sub>	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>20</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>80</sub>	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>20</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>80</sub>	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>30</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>70</sub>	(MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>70</sub> (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>30</sub>
Фаза	Mg(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>0.997</sub> Cr <sub>1.434</sub> Al <sub>0.569</sub> O <sub>4</sub> (Mg(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Mg <sub>1.926</sub> Al <sub>1.22</sub> Cr <sub>0.791</sub> O <sub>5</sub> (Mg <sub>2</sub> (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
MgO	25.57	23.6	27.03	22.84	22.69	22.56	38.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.56	20.18	51.72	10.89	11.19	16.21	30.67
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.04	56.56	21.97	67.93	66.33	61.17	31.05
Сумма	101.17	100.34	100.72	101.66	100.21	99.94	99.98
Формульные единицы, рассчитанные на 4 атома O							Формульные единицы, рассчитанные на 5 атомов O
O	4	4	4	4	4	4	5
Mg	1.035	1.02	1.021	1.017	1.023	0.997	1.926
Al	1.074	0.69	1.546	0.384	0.399	0.569	1.22
Cr	0.903	1.297	0.44	1.605	1.586	1.434	0.791
Сумма	3.012	3.007	3.007	3.006	3.008	3.00	3.937



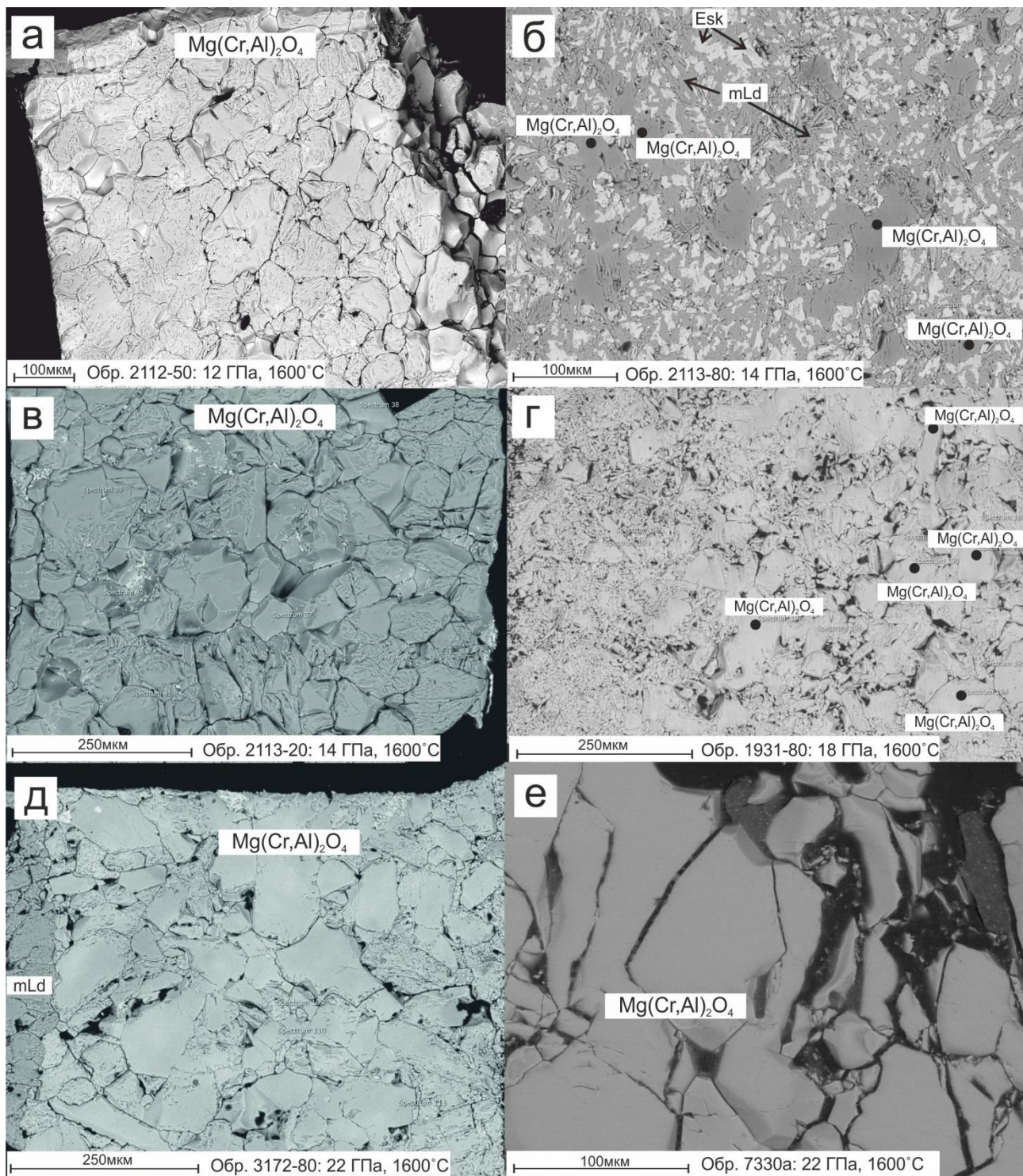


Рис. 24. Изображения в отраженных электронах фазовых ассоциаций в образцах, синтезированных в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 12-22 ГПа и 1600°C: мономинеральные (а, в, г, е) и в сочетании с Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*mLd*) и эсколаитом (*Esk*) (б, д).

Во второй серии экспериментов при давлении 22 ГПа были синтезированы фазы состава Mg<sub>1.926</sub>Al<sub>1.22</sub>Cr<sub>0.791</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>0.997</sub>Cr<sub>1.434</sub>Al<sub>0.569</sub>O<sub>4</sub> (рис. 24е). Обе фазы представляют собой



зеленые кристаллы размером от 30 до 60  $\mu\text{m}$ . Усредненный состав и кристаллохимические формулы фаз (десять анализов в разных точках) представлены в таблице 20.

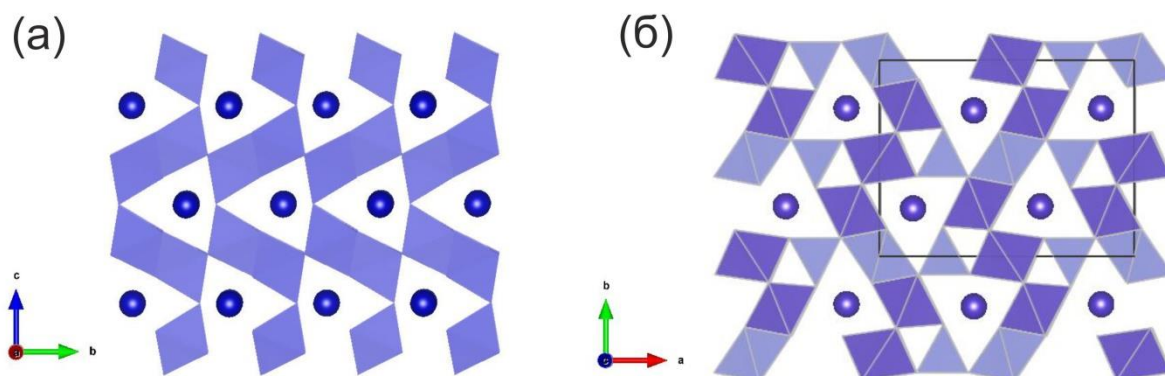


Рис. 25. Кристаллические структуры  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  (структура СТ-типа) (а) и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  (структура *mLd*) (б).  $(\text{Cr},\text{Al})\text{O}_6$  октаэдры выделены голубым цветом; атомы Mg показаны в виде шаров.

Для изучения методом монокристаллической рентгеновской дифракции было отобрано несколько наиболее прозрачных кристаллов, имеющих размеры от 50 до 60  $\mu\text{m}$ .

В результате проведённых исследований было выяснено, что фаза  $\text{Mg}_{0.997}\text{Cr}_{1.434}\text{Al}_{0.569}\text{O}_4$  имеет ромбическую сингонию и пространственную группу *Stct*, и структуру титаната кальция (СТ) (рис. 25а). Параметры ячейки:  $a=2,83 \text{ \AA}$ ,  $b=9,39 \text{ \AA}$ ,  $c=9,59 \text{ \AA}$ ,  $V=255,18 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$  (табл. 21). Атомы Cr1 и Al1 совместно занимают октаэдрическую позицию. Катионы Mg характеризуются координацией 8 и расположены в туннелях, образованных связанными цепочками октаэдров  $(\text{Cr},\text{Al})\text{O}_6$  (рис. 25а).

Фаза  $\text{Mg}_{1.926}\text{Al}_{1.22}\text{Cr}_{0.791}\text{O}_5$  имеет модифицированную структуру людвигита (*mLd*), ромбическую сингонию и пространственную группу *Pbam*. Параметры ячейки:  $a=12,34 \text{ \AA}$ ,  $b=9,49 \text{ \AA}$ ,  $c=2,82 \text{ \AA}$ ;  $V=331,74 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$  (табл. 21; рис. 25б). Плотность фазы в данном исследовании не измерялась, однако, следует предположить, что она близка к плотности фазы  $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ , которая по данным Ishii et al. (2015), составляет  $4,507 \text{ г/см}^3$ .

Фазы  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  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. 26 а, б). Это изменение является обратимым, и при снижении давления кристалл снова становится зеленым. Объяснение данного эффекта дано в главе 4, раздел 4.2.

Таблица 21. Структурные данные для фаз  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ .

	$\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ (ромб.)	$\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ (ромб.)
Формула	$\text{Mg}_{0.997}\text{Cr}_{1.434}\text{Al}_{0.569}\text{O}_4$	$\text{Mg}_{1.926}\text{Al}_{1.22}\text{Cr}_{0.791}\text{O}_5$
Пр. группа	<i>Cmcm</i> (63)	<i>Pbam</i> (55)
Параметры ячейки		
<i>a</i>	2.8328	12.3490(19)
<i>b</i>	9.3956	9.4937(14)
<i>c</i>	9.5898	2.8299(4)
$\alpha$	90°	90°
$\beta$	90°	90°
$\gamma$	90°	90°
<i>V</i>	255.24	331.78
<i>Z</i>	4	4
F(000)	334	374
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.5035	3.819
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.952	1.847
Коррекция	Multi-scan	Multi-scan
Размер кристалла ( $\mu\text{m}$ )	40×32×52	50×34×21
Уточнение		
Дифрактометр	Rigaku Oxford Diffraction, 2015	Xcalibur, AtlasS2, Gemini R
Детектор	CCD	CCD
Температура (К)	298	298
Тип излучения	$\text{AgK}\alpha$ ( $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$ )	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Режим съёмки	$\omega$ -scan	$\omega$ -scan
$\theta$ диапазон (°)	3.35-28.77	3.94-32.46
Расстояние до детектора (мм)	55	55
Угол поворота между фреймами (°)	0.3	1
Время съёмки (с)	60	380
<i>h, k, l</i> диапазоны	$-3 \leq h \leq 4$ $-14 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 15$	$-16 \leq h \leq 18$ $-14 \leq k \leq 8$ $-4 \leq l \leq 4$
Учитываемые рефлексы [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2030	1901
Количество уточненных параметров	835	667
$R_{\text{int}}$	0.0426	0.0532

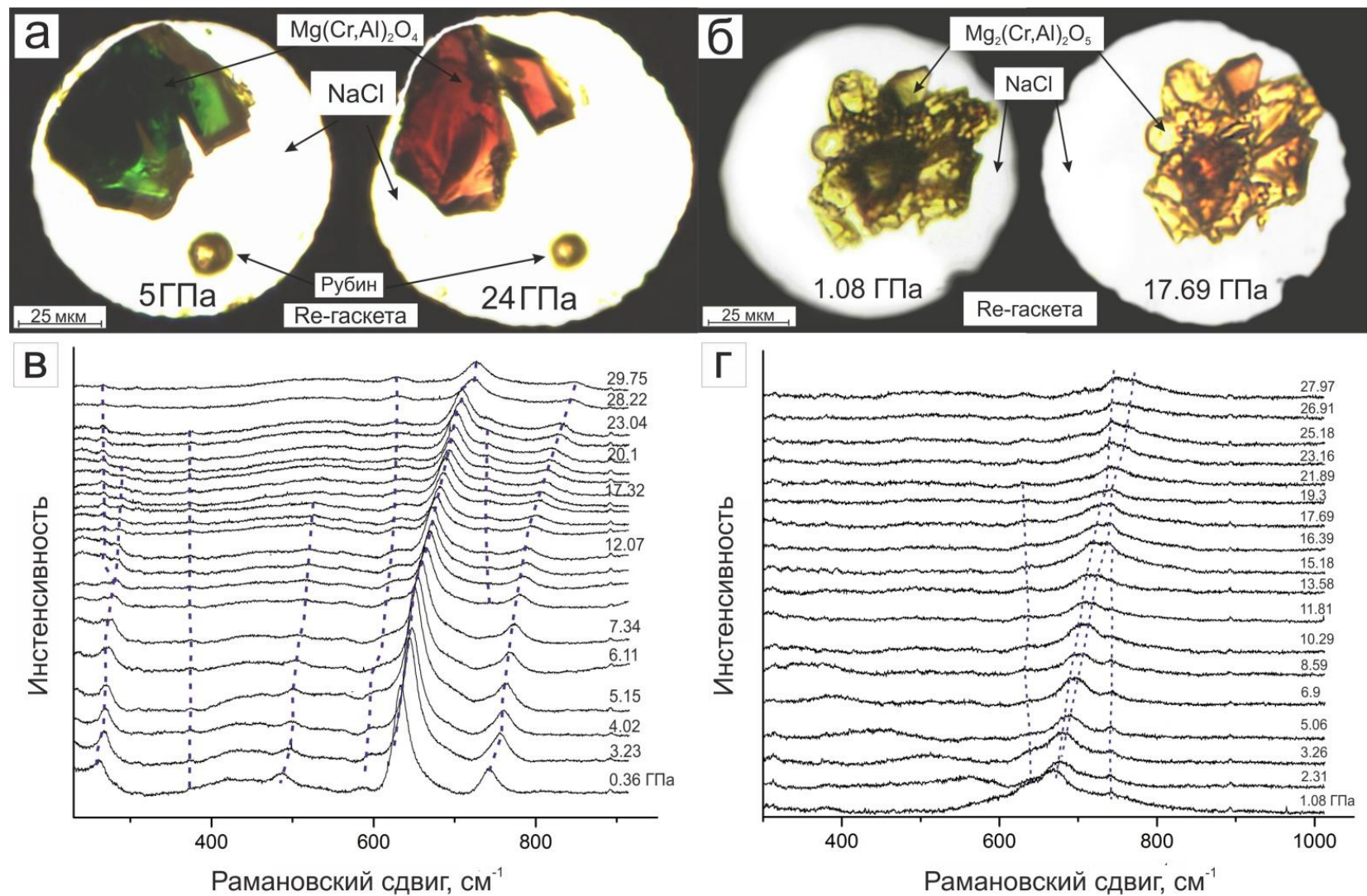


Рис. 26. Фотографии кристаллов фаз  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (а) (7330а) и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  (б) (7330б) в ячейке с алмазными наковальнями при низком (слева) и высоком (справа) давлениях, соответственно. Рамановские спектры фаз  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (в) и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  (г) при высоком давлении и температуре 25°C

Спектроскопия комбинационного рассеяния *in situ* может быть полезным методом для исследования структурных изменений в образцах при высоком давлении. Спектры комбинационного рассеяния для монокристаллов  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  при давлениях до 30 ГПа показаны на рис. 26 в и 26 г, соответственно.

Для фазы  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  фактор-групповой анализ предполагает наличие 54 вибрационных мод: 3 акустических моды ( $\Gamma_{\text{acoustic}} = \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$ ) и 51 оптическую моду ( $\Gamma_{\text{optic}} = 8\text{A}_g + 4\text{A}_u + 5\text{B}_{1g} + 9\text{B}_{1u} + 3\text{B}_{2g} + 9\text{B}_{2u} + 8\text{B}_{3g} + 5\text{B}_{3u}$ ). Но только двадцать четыре моды Раман-активных колебаний допустимы для фазы  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  со следующей симметрией  $8\text{A}_g + 5\text{B}_{1g} + 3\text{B}_{2g} + 8\text{B}_{3g}$  (рис. 27а). Структурные позиции и Раман-активные моды для атомов данной фазы представлены в таблице 22.

Таблица 22. Структурные позиции и Раман-активные моды для атомов фазы  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$

Позиция Вайкоффа	Атом	Симметрия позиции	Раман-активные моды
8f	(Cr,Al)	<i>m.</i>	$2\text{A}_g + \text{B}_{1g} + \text{B}_{2g} + 2\text{B}_{3g}$
4c	Mg	<i>m2m</i>	$\text{A}_g + \text{B}_{1g} + 1\text{B}_{3g}$
4a	O1	<i>2/m</i>	-
4c	O2	<i>m2m</i>	$\text{A}_g + \text{B}_{1g} + 1\text{B}_{3g}$
8f	O3	<i>m.</i>	$2\text{A}_g + \text{B}_{1g} + \text{B}_{2g} + 2\text{B}_{3g}$

Фаза  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  образует кристаллы с пространственной группой *Pbam*. Фактор-групповой анализ предполагает наличие 124 вибрационных моды: 3 акустических моды ( $\Gamma_{\text{acoustic}} = \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$ ) и 123 оптических моды ( $\Gamma_{\text{optic}} = 18\text{A}_g + 12\text{A}_u + 18\text{B}_{1g} + 11\text{B}_{1u} + 9\text{B}_{2g} + 23\text{B}_{2u} + 9\text{B}_{3g} + 23\text{B}_{3u}$ ). Но только пятьдесят четыре моды Раман-активных колебаний допустимы для фазы  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  со следующей симметрией  $18\text{A}_g + 18\text{B}_{1g} + 9\text{B}_{2g} + 9\text{B}_{3g}$  (рис. 27б). Структурные позиции и Раман-активные моды для атомов данной фазы представлены в таблице 23.

Таблица 23. Структурные позиции и Раман-активные моды для атомов фазы  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ .

Позиция Вайкоффа	Атом	Симметрия позиции	Раман-активные моды
4g	(Cr1,Al1)	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
2c	(Cr2,Al2)	<i>..2/m</i>	-
4h	Al3	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
2b	Mg1	<i>..2/m</i>	-
4h	Mg2	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
4h	O1	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
4h	O2	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
4g	O3	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
4g	O4	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$
4g	O5	<i>..m</i>	$2\text{A}_g + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2g} + 1\text{B}_{3g}$

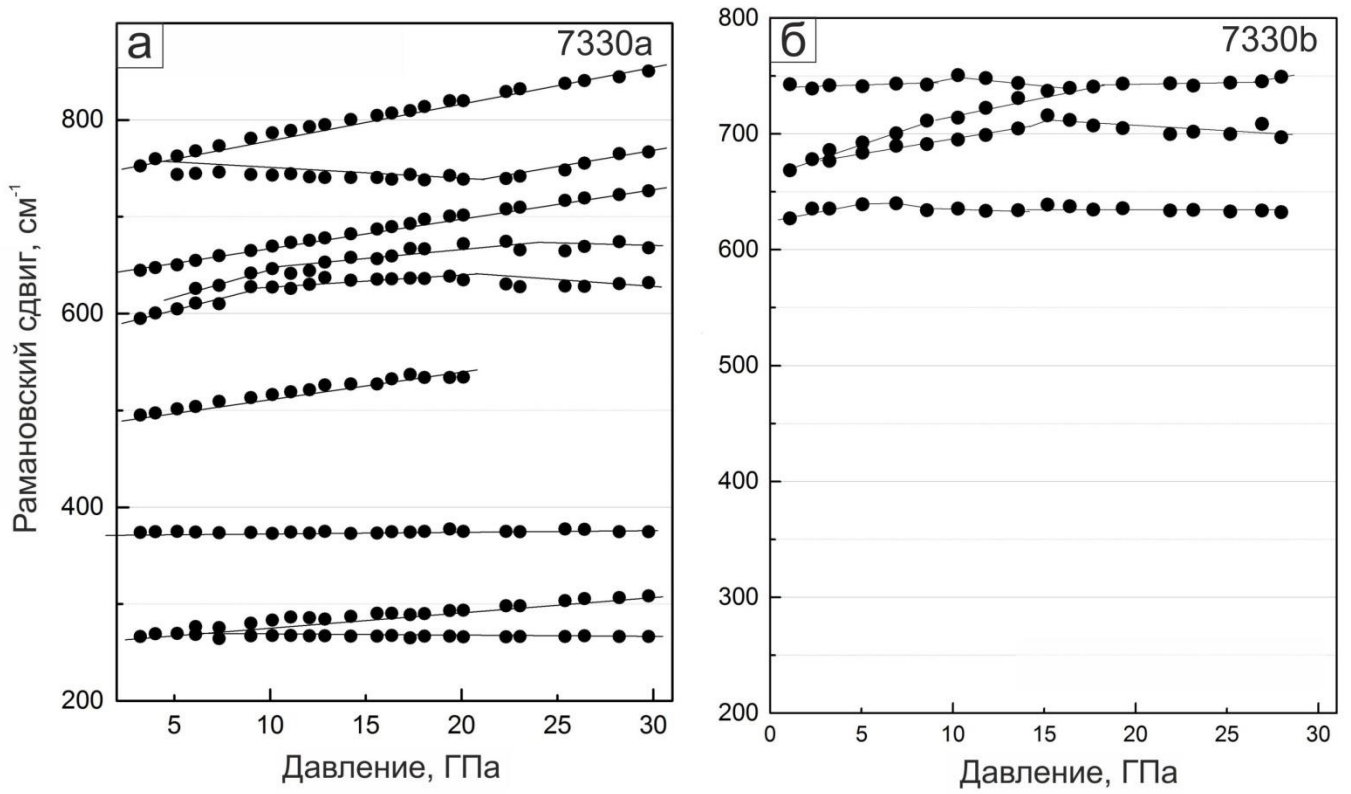


Рис. 27. Рамановский сдвиг мод для фазы  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  (а) (образец 7330а) и фазы  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  (б) (образец 7330б) в зависимости от давления при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Черные кружки – положения основных пиков на спектрах КР при увеличении давления.

### 3.4 Кристаллохимическое моделирование бинарных твердых растворов постшпинелевых фаз

Были исследованы энергии смешения и дефектообразования в бинарных твердых растворах составов  $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . В качестве эмпирических данных были взяты структурные характеристики для исходных фаз, полученные экспериментально при изучаемых параметрах, а именно структура CF для фаз  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и структура СТ для фазы  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

Использовалась модель субрегулярного разупорядоченного твердого раствора. Соответственно, параметр взаимодействия  $W_G$  (параметр Маргулеса) представляется линейно зависимым от состава. Тогда для бинарного раствора с компонентами А и В имеем:

$$W_G = W_{AB} * X_B + W_{BA} * X_A, \quad (1)$$

где  $W_{AB}$  и  $W_{BA}$  – параметры взаимодействия между компонентами АВ и ВА, соответственно;  $X_A$  и  $X_B$  – мольные доли компонентов А и В, соответственно.

Физический смысл параметра  $W_{XY}$  можно объяснить, если рассматривать процесс образования раствора из чистых компонентов X и Y с точки зрения превращения некоторого количества одноименных пар атомов X–X и Y–Y в смешанные пары X–Y (Уфимцев, Акчурин, 1983).

Согласно модели субрегулярного твердого раствора свободная энергия смешения  $\Delta G_{\text{mix}}$  будет определяться следующей зависимостью:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G^{\text{id}} + G^e, \quad (2)$$

где  $G^{\text{id}}$  – идеальная энергия смешения,  $G^e$  – избыточная энергия смешения.

Тогда имеем:

$$\Delta G_{\text{mix}} = R * T * \ln(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + G^e. \quad (3)$$

$$\text{Если } G^e = X_A * X_B * (W_{AB}^G * X_B + W_{BA}^G * X_A), \text{ тогда} \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} - G^{\text{id}} = W_{\text{AB}}^{\text{G}} * X_{\text{B}} * X_{\text{A}}^2 + W_{\text{BA}}^{\text{G}} * X_{\text{A}} * X_{\text{B}}^2 \quad (5)$$

Вышеприведенные уравнения соответствуют бинарным системам  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  -  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  -  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Результаты расчетов параметров взаимодействия ( $W$ ) для изучаемых твердых растворов приведены в табл. 24. Как видно из таблицы, значения параметра взаимодействия для каждой бинарной системы снижается по мере увеличения концентрации алюминия, то есть при заданных условиях ион алюминия с большей вероятностью, чем ион железа будет встраиваться в структуру фаз  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

При сравнении значений  $W_1$  (4.351 эВ) и  $W_3$  (0.132 эВ) для концентрации Fe = 10% видна большая разница в значениях ( $W_1 > W_3$ ), что говорит о более вероятном вхождении иона  $\text{Fe}^{3+}$  в структуру  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , по сравнению с  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ . Согласно полученным значениям для  $W_2$  и  $W_4$  для большинства значений концентраций Al видно, что  $W_2 > W_4$ , то есть вхождение иона  $\text{Al}^{3+}$  в структуру  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , по сравнению с  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  более выгодно. Эти рассуждения подтверждаются значениями рассчитанных энергий точечных дефектов (рис. 28). Линии зависимости энергии дефектов замещения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  для состава  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  расположены ниже (имеют меньшее значение энергии), чем для состава  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ .

Таблица 24. Параметры взаимодействия  $W$  (эВ) для  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  при давлении 25 ГПа ( $T = 2223$  К) для различных концентраций примеси Al и Fe, соответственно.

$W_1$ ( $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ )	$W_3$ ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ )	Концентрация примеси Fe, %
4.351	0.132	10
4.056	0.088	20
3.565	0.064	30
2.852	0.037	40
2.373	0.023	50
1.897	0.017	60
1.423	0.009	70
0.948	0.006	80
0.474	0.004	90

$W_2$ ( $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )	$W_4$ ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )	Концентрация примеси Al, %
0.146	0.101	10
0.082	0.062	20
0.024	0.042	30
0.030	0.018	40
0.023	0.011	50
0.012	0.009	60
0.011	0.002	70
0.004	0.005	80
0.002	0.002	90

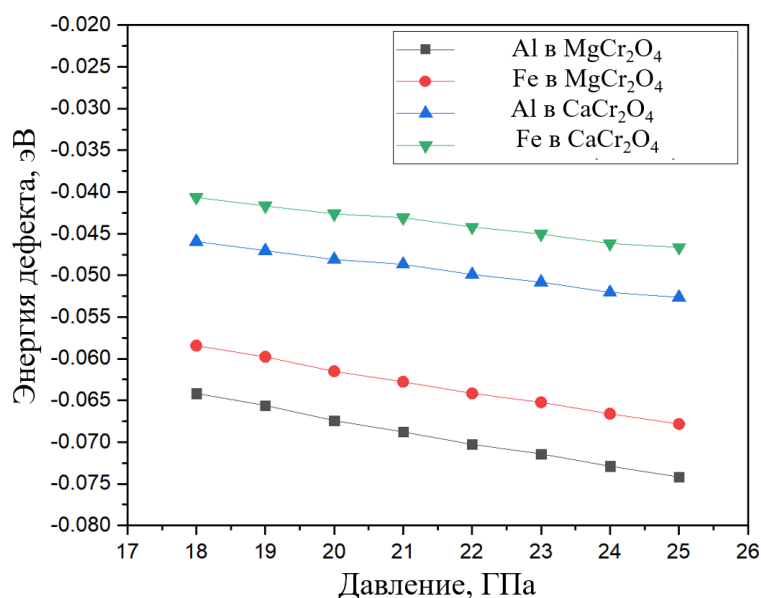


Рисунок 28. Зависимость энергии дефектов изоморфного замещения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в постшпинелевых фазах состава  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  от давления.

В результате расчетов энергии образования точечных дефектов установлено, что вхождение примесного иона  $\text{Fe}^{3+}$  в постшпинелевые фазы  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  в позиции  $\text{Cr}^{3+}$  менее выгодно по энергии, чем вхождение ионов  $\text{Al}^{3+}$  во всем диапазоне исследуемых давлений и температур. Так, для  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  энергия замещения 1 иона  $\text{Cr}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  на 0.005 эВ менее выгодна, чем замещение  $\text{Cr}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  (рис. 28). Значения рассчитанных энергий точечных дефектов являются отрицательными, что означает возможность существования



бинарных непрерывных твердых растворов  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Для твердых растворов  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1600-1950°С показано (рис. 29 и 30), что свободная энергия смешения отрицательна, описывается параболой с довольно значительной асимметрией в сторону обогащенных по алюминию составов, как для Ca-, так и для Mg- твердых растворов (в диапазоне от 0.6 до 0.8).

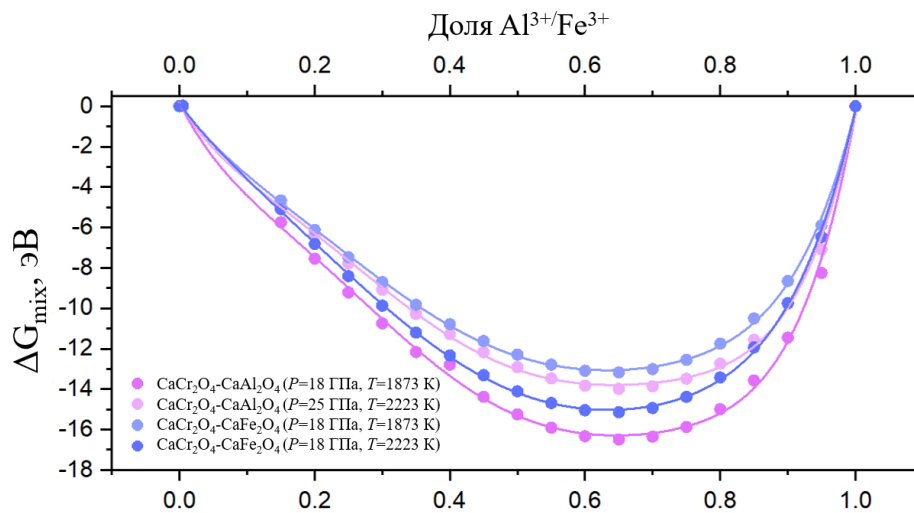


Рисунок 29. Свободная энергия смешения для твердых растворов  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ - $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  в приближении модели субрегулярных растворов при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1600-1950°С, соответственно.

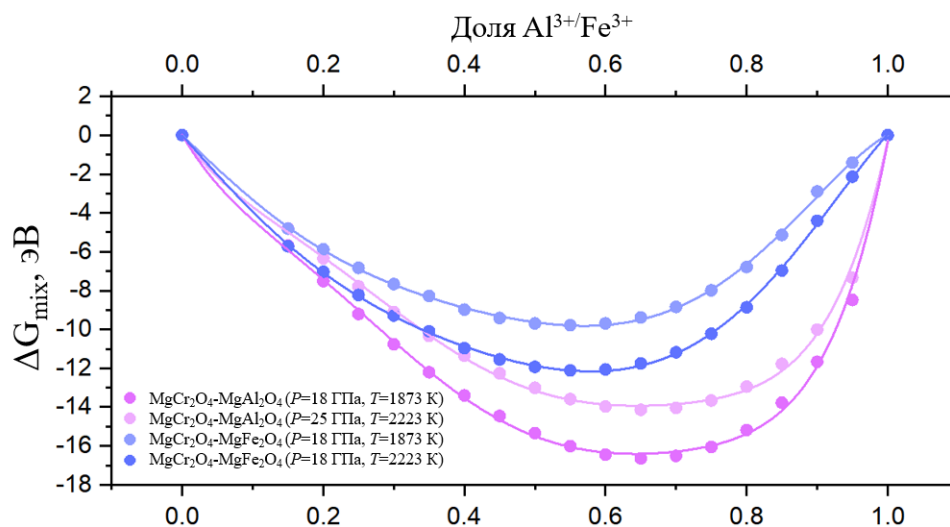


Рисунок 30. Свободная энергия смешения для твердых растворов  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$  в приближении модели субрегулярных растворов при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1600-1950°C, соответственно.

Таким образом, согласно результатам атомистического моделирования в системе  $(\text{Ca},\text{Mg})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$  образуются непрерывные твердые растворы. Как видно из рисунка 29 и рисунка 30 по данным термодинамических расчетов свободная энергия смешения твердых растворов с  $\text{Al}^{3+}$  ниже, чем с  $\text{Fe}^{3+}$ , что говорит о том, что ионам  $\text{Al}^{3+}$  энергетически более выгодно встраиваться в  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  постшпинелевые фазы, чем ионам  $\text{Fe}^{3+}$ .

## Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1 Перераспределение Al между фазами нижней мантии: роль постшпинелевых фаз

В пиrolитовой мантийной модели минералами, слагающими нижнюю мантию, являются бриджманит  $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Si})\text{O}_3\text{-Pv}$  (75 об.%), ферропериклаз  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  (17 об.%) и дэйвмаоит  $\text{CaSiO}_3\text{-Pv}$  (~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.

Таблица 25. Представительные составы пиrolита (вес.%) (Ringwood, 1991) и MORB (вес.%) (White, Hofmann, 1982).

Компоненты	Состав пиrolита (вес. %) (Ringwood, 1991)	Состав MORB (вес. %) (White, Hofmann, 1982)
SiO <sub>2</sub>	45,13	48,85
TiO <sub>2</sub>	0,22	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96	16,1
FeO	7,82	7,84
MgO	38,30	9,22
CaO	3,50	12,31
Na <sub>2</sub> O	0,33	2,42
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	-
NiO	0,27	-
MnO	0,13	0,16
K <sub>2</sub> O	-	0,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,15

При сравнении представительных составов пиrolита и MORB, приведенных в таблице 25, видно, что вещество океанической коры (MORB) значительно обогащено алюминием (16,1 мас. % в сравнении с 3,96 мас. % в пиrolите), кальцием (12,31 мас. % в сравнении с 3,50 мас. % в пиrolите), а также щелочами, в частности, натрием (2,42 мас. % в сравнении с 0,33 вес. % в пиrolите). Предполагается, что повышенные содержания

кальция и алюминия перераспределяются в нижней мантии между бриджманитом и дэйвмаоитом.

В среднем, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бриджманите составляет 1-3 мас.%, но в некоторых случаях это значение может достигать 12,58 мас.%, как, например, в некоторых алмазах из Sao Luiz в Бразилии. По концентрации Al природные образцы бриджманита делятся на две группы: с низким содержанием Al (в среднем: 1,63 мас.%) и высоким содержанием Al (в среднем: 10,46 мас.%) (Kaminsky et al., 2017).

Согласно результатам полуэмпирического и квантовохимического моделирования, проведенного в работе (Марченко, 2019), максимальная ёмкость бриджманита по алюминию при P-T параметрах мантии Земли составили до 3 мас.% при 120 ГПа и 2400 К, что значительно меньше максимальной концентрации алюминия в природных образцах (12,58 мас.%).

Экспериментальное исследование системы  $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при давлениях до 52 ГПа и 2000 К с использованием метода синхротронной рентгеновской дифракции *in situ* в DAC показало, что содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бриджманите увеличивается с 14,4 мол.% при 27 ГПа до 34,8 мол.% при 52 ГПа, что позволяет предположить, что содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бриджманите может использоваться в качестве индикатора давления при давлениях выше 30 ГПа (Liu et al., 2016).

По данным для состава MORB в дэйвмаоит входит 0,89–4,49 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в среднем: 2,49 мас.%), в то время как для ультраосновной ассоциации характерно содержание Al 0,1–1,52 мас.% (среднее значение: 0,29 мас.%) (Kaminsky et al., 2017). Концентрация Al в дэйвмаоите, синтезированном из стартового состава MORB, остается практически постоянной во всем экспериментально изученном диапазоне давлений 25-113 ГПа. Дэйвмаоит, обнаруженный в трубке Juina-5 (Бразилия) в качестве включения в алмазе, имеет очень низкие концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,14–0,20 мас.%; Thomson et al., 2014), аналогичные концентрациям алюминия из ультраосновной ассоциации.

Содержание Fe и Mg в дэйвмаоите коррелирует с количеством Al. Было установлено, что концентрация алюминия влияет на границу перехода от тетрагональной структуры  $\text{CaSiO}_3\text{-Pv}$  к кубической (Kurashina et al., 2004). Таким образом, переход от тетрагональной структуры к кубической может происходить в относительно холодных субдуцированных литосферных плитах, где дэйвмаоит может содержать более высокую долю алюминия (Hirose et al., 2005).

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.%  $Al_2O_3$ ; дэйвмаоит 2-4 мас.%  $Al_2O_3$ ; стишовит до 4,2 мас.%  $Al_2O_3$  (но по данным Kesson et al. (1994) при 80 ГПа содержание алюминия в стишовите может достигать 10 мас.%). В поле алюмосодержащих фаз в экспериментах выделяются три основные фазы – фаза NAL, фаза CAS и CF-фаза. По данным Hirose, Fei, (2002) в изученной системе, содержащей 0,12 мас.%  $K_2O$ , наиболее стабильна фаза NAL. А фаза CF стабильна только в ассоциации с Mg-перовскитом и вместе с фазой NAL. В среднем, по различным данным фазы NAL, CAS и CF-фаза содержали от 32 до 45 мас.%  $Al_2O_3$ . Однако, известно, что фаза NAL исчезает при 45-55 ГПа (Perrillat et al., 2006; Ricolleau et al., 2008).

Система водосодержащего MORB также была изучена в различных работах (Okamoto, Maruyama, 2004; Litasov, Ohtani, 2005, 2007; Ishii et al., 2022). Богатый алюминием перовскит наблюдался при 25 ГПа и 1000-1400 °C в водосодержащем MORB (Litasov, Ohtani, 2005). Это свидетельствует о расширении области стабильности перовскита, богатого Al, до более низких давлений по сравнению с безводным MORB. Появление NAL фазы и исчезновение граната наблюдалось также при более низких давлениях в водной системе по сравнению с безводной. В упомянутой работе фаза CF не была обнаружена во всем изученном диапазоне давлений 18-28 ГПа, в отличие от данных Hirose, Fei (2002) для безводной системы. Возможно, NAL фаза более стабильна в водной системе, тогда как фаза CF предпочтительно образуется в безводном MORB. Также данные различия могут быть объяснены незначительными различиями в содержании  $Na_2O$  в исходных составах, что повлияло на итоговые ассоциации в данных работах. Al-содержащий бриджманит содержит по данным (Litasov, Ohtani, 2005) 13-16 мас.%  $Al_2O_3$  как в водной, так и в безводной системах. Дэйвмаоит содержит 1-3 мас.%  $Al_2O_3$ . В отличие от фаз с перовскитовым типом структур, стишовит содержит значительное количество  $Al_2O_3$  (до 4,2 мас.%), причем содержание  $Al_2O_3$  в стишовите в водных условиях выше, чем в безводных, что может быть связано с возможным включением  $H_2O$  в Al-содержащий стишовит.

По данным различных исследователей в водосодержащей системе бриджманит не способен вмещать значительные концентрации  $Al_2O_3$  (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.%  $Al_2O_3$ , полученные

в экспериментах при 24 ГПа. Также недавно были проведены исследования по перераспределению алюминия в системе  $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  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 обе водные фазы – фаза D и  $\delta\text{-H}$ . При повышении температуры выше 1200°C в том же диапазоне давлений в паре с бриджманитом остается только фаза  $\delta\text{-H}$ . При этом алюминий перераспределяется не в бриджманит, а в водную фазу  $\delta\text{-H}$ . Обоеднение бриджманита по алюминию в насыщенной  $\text{H}_2\text{O}$  системе влияет на границы переходов гранат→бриджманит и бриджманит→постперовскит, 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.

#### *Постшпинелевые фазы и другие возможные фазы-концентраторы Al в нижней мантии*

Кроме основных нижнемантийных фаз, таких как бриджманит и дэйвмаоит, в качестве фаз-концентраторов Al в нижней мантии могут выступать K-голландит, CAS, NAL, а также постшпинелевые фазы.

Стабильность K-голландита была изучена до 95 ГПа (Tutti et al., 2000). В работе Irifune et al. (1994) синтезирован K-голландит с ~2 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ . Фаза CAS была впервые получена Irifune et al. (1994) в HP-ассоциации, отражающей состав верхней континентальной коры (метаосадочный). Кроме того, она также была обнаружена в ассоциации MORB вблизи давлений переходной зоны при очень высоких температурах (Hirose, Fei, 2002; Litasov et al., 2004).

Фаза NAL является главной фазой, образующейся 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 NAL может содержать небольшое количество K и Al (Miyajima et al., 2001) и появляется вблизи переходной зоны в составе MORB (Litasov et al., 2004; Hirose, Fei, 2002). Однако, было показано, что эта фаза исчезает при 45-55 ГПа (Perrillat et al., 2006; Ricolleau et al., 2008). В то же время стабильность фазы NAL увеличивается при обогащении базальта Mg или щелочами (Mookherjee et al., 2012).

Первоначально фаза типа CF 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  $\text{NaAlSiO}_4$ . Эти фазы были обнаружены в ассоциации состава MORB при давлениях до 130 ГПа (Hirose et al., 2005; Ono et al., 2005).

В то время как давление способствует стабильности фазы CF, обогащение Mg или щелочами, как правило, благоприятно присутствию фазы NAL. Химический состав (крупные несовместимые катионы) определяет относительную стабильность фазы NAL и CF, а NAL имеет очень низкую сейсмическую скорость по сравнению с CF (Mookherjee et al., 2012).

Пределы стабильности NAL фазы в диапазоне 45-55 ГПа (Perrillat et al., 2006; Ricolleau et al., 2008) благоприятствуют рассмотрению фазы CF как одного из наиболее вероятных концентраторов алюминия в переходной зоне и нижней мантии Земли. Однако, стабильность фаз NAL и CF важна для понимания сейсмических показателей субдущированной плиты, поскольку эти фазы обладают характерными физическими свойствами (Mookherjee et al., 2012).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что алюминий (16,1 мас. % в MORB), 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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. Концентрация Al в бриджманите после достижения максимальной концентрации 24-25 мас.% также остается постоянной (Kaminsky, 2017).

## **4.2 Особенности состава и условия стабильности фаз в системе CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### *Система CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Изучение системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было начато в работах Ito et al. (1980) и Akaogi et al. (1999). Результаты экспериментального исследования фазовых соотношений соединений с формулой  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (Akaogi et al., 1999) показаны на рис. 31 (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 феррита кальция (CF).

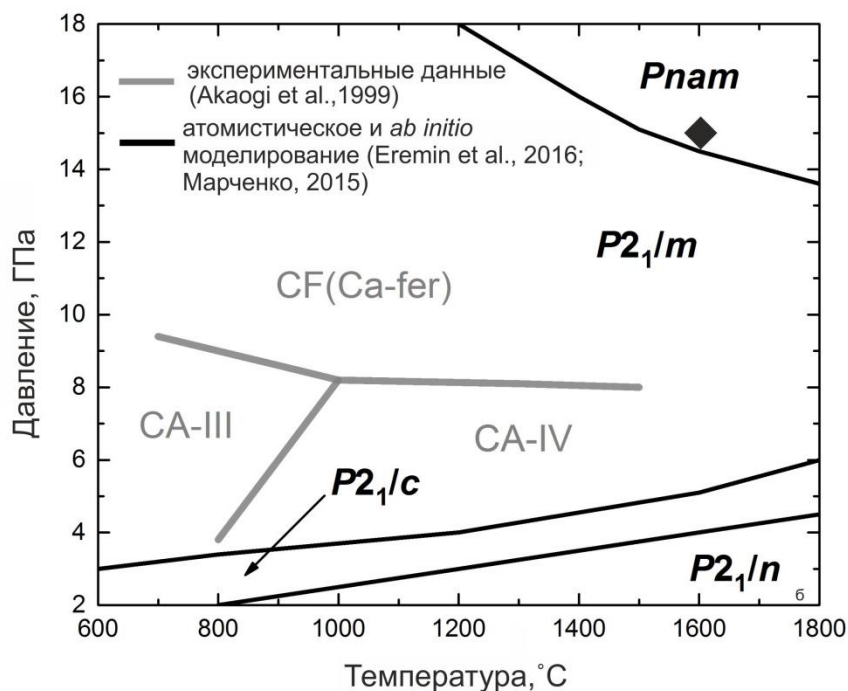


Рис. 31. Фазовая диаграмма CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> до 18 ГПа. Серые линии – экспериментальные соотношения фаз в системе CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Akaogi et al., 1999). Черные линии – границы фаз, основанные на моделировании *ab initio* (Eremin et al., 2016, Марченко, 2015). Черный ромб – экспериментальная точка, показывающая условия синтеза фазы, полученной в данной работе.

Аналогично ромбической фазе CA-IV, описанной Ito et al. (1980), фаза CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученная в нашей работе, имеет структуру CF-типа. Параметр *a* нашей фазы очень близок к такому параметру фазы Ca-IV (8,89 Å). Однако, наблюдаются значительные различия в параметрах *b* и *c* по сравнению с параметрами фазы CA-IV (*b* = 10,3 и *c* = 2,87 Å). Плотность фазы CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, синтезированной в этом исследовании ( $\rho = 4,08 \text{ г/см}^3$ ), что значительно выше плотности CA-IV ( $\rho = 3,58 \text{ г/см}^3$ ). Вместе с тем, стоит отметить, что объем полученной нами фазы довольно близок к объему фазы CA-IV ( $V = 263 \text{ Å}^3$ ) (Ito et al., 1980).

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,  $264.09(8) \text{ Å}^3$ ) показывает, что все параметры нашей фазы CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> немного меньше. Это соотносится с более низкой плотностью для CF-фазы ( $\rho=3,975 \text{ г/см}^3$ ), описанной Akaogi et al. (1999). Стоит учесть, что в предыдущем исследовании структура CF-фазы была уточнена методом порошковой рентгеновской дифракции. В данной работе была применена монокристаллическая



рентгеновская дифракция, что может объяснить различия в параметрах ячейки. Таким образом, в упомянутых исследованиях мы имеем дело с одной и той же фазой  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  со структурой феррита кальция (CF).

В работе Н. Н. Ерёмкина и др. (Eremin et al., 2016) была описана фаза  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  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,  $V=249,60$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 4,21$  г/см<sup>3</sup>. Эти значения хорошо согласуются с данными для фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , полученными в нашем исследовании. На диаграмме (рис. 31, черные линии) показаны фазовые переходы между полиморфами  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  в диапазоне давлений от 0 до 25 ГПа. Фаза  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , синтезированная при 15 ГПа и 1600 °С, находится вблизи границы  $P2_1/m \rightarrow Pnma$  и должна быть стабильной в условиях нижней мантии. Учитывая представленные в данной работе первые монокристалльные рентгеноструктурные данные для двух фаз системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , становится очевидным необходимость дальнейших тщательных исследований для изучения структурных изменений и вероятных фазовых переходов в этой системе при высоком давлении и температуре.

Рис. 31 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 феррита кальция ( $Pnma$ ) должна преобладать при  $\geq 9$  ГПа.

В работе Марченко (2019) были проведены кристаллохимические расчеты и эволюционный поиск наиболее выгодных кристаллических структур для состава  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . 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 *Rnma*, схожая со структурами CF, CT и CM наличием каналов образованных цепочками октаэдров, однако, в данном случае каналы сдвоенные, и атомы Al занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. Переход от гипотетической структуры со сдвоенными каналами к структурам CF, CT и CM происходит при давлении 60 ГПа (Марченко, 2019). Данная структура схожа с ромбической структурой фазы  $MgFe_2O_4$  (*Rnma*), 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  $Ca_2Al_6O_{11}$  (*C2/m*),  $Ca_2Al_2O_5$  (*Cmcm*),  $Ca_3Al_4O_9$  (*C2/m*),  $CaAl_6O_{10}$  (*P1*),  $Ca_3Al_2O_6$  (*C2/c*). Обнаруженная впервые в нашей работе новая фаза  $Ca_2Al_6O_{11}$  имеет аналогичную стехиометрию с одной из рассчитанных фаз, но обладает тетрагональной сингонией и пространственной группой *P4<sub>2</sub>/mnm*, а не группой *C2/m*. Данное обстоятельство демонстрирует необходимость подробного изучения фазы с указанной стехиометрией.

#### *Система MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Изучение до высоких давлений систем MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wang et al., 2002a; Yong et al., 2012; Bindi et al., 2014; Ishii et al., 2014, 2015; Sirotkina et al., 2018 и др.) и Mg-Al-O (Yutani et al., 1997; Akaogi et al., 1999; Enomoto et al., 2009; Ono et al., 2006; Kojitani et al., 2007 и др.) было проведено различными исследователями и описано в данной работе в главе 1. Однако, изучение системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было проведено в работе (Oka et al., 1984) только для фазы со структурой шпинели до давлений 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*  $Mg_2Cr_2O_5$  и эсколаит  $Cr_2O_3$  (Ishii et al., 2015). При давлении 23 ГПа и 1600°C происходит образование фазы с постшпинелевой структурой CT (*Cmcm*) (Sirotkina et al., 2018; Bindi et al., 2014).

В системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит схожая ситуация. В ряде работ показано, что при повышении давления шпинель  $MgAl_2O_4$  разлагается на  $Mg_2Al_2O_5$  (*mLd*) и  $Al_2O_3$  примерно

при 20 ГПа и 2000°C (Enomoto et al., 2009; Kojitani et al., 2007). Фаза  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  со структурой CF образуется и становится стабильной при давлениях выше  $\geq 23$  ГПа (Akaogi et al., 1999; Kojitani et al., 2007).

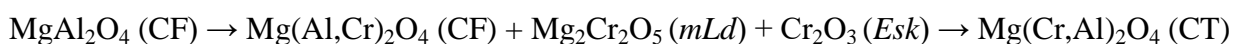
Таким образом, можно предположить, что и в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  следует ожидать, первоначально, распад фазы со структурой шпинели на оксид и фазу со структурой *mLd*, а затем, при повышении давления, переход в фазу с постшпинелевой структурой (CF или СТ). Также нельзя исключать влияние состава на структуру кристалла. Скорее всего, именно поэтому постшпинелевая фаза  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  кристаллизуется со структурой СТ (*Стсм*), а постшпинелевая фаза  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  в них составляет  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{70}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{30}$  и  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{30}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{70}$ , соответственно.

При избытке  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ -составляющей кристаллизуется фаза  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  со структурой СТ (*Стсм*), как в случае с фазой  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (Sirotkina et al., 2018; Bindi et al., 2014). Наоборот, при недостатке  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ -составляющей (или избытке  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) мы получаем фазу с модифицированной структурой людвигита (*mLd*). То есть, можно предположить, что вторая фаза является 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (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  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (CF) вместе с *mLd*, то есть сначала исчезает *Esk*. И только потом пропадает фаза с модифицированной структурой людвигита *mLd*.

Таким образом, можно сказать, что в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  переход от структуры CF к структуре СТ будет происходить по следующей схеме:



При изучении фаз  $\text{Mg}_{1.926}\text{Al}_{1.22}\text{Cr}_{0.791}\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_{0.997}\text{Cr}_{1.434}\text{Al}_{0.569}\text{O}_4$  до давлений 30 ГПа было установлено обратимое изменение цвета кристаллов с зеленого на красный (рис. 26). Оно обусловлено входением *d*-элемента хрома в позицию алюминия. На данном рисунке хорошо видно, что у фазы  $\text{Mg}_{0.997}\text{Cr}_{1.434}\text{Al}_{0.569}\text{O}_4$ , содержащей в составе больше хрома, как

зеленый, так и красный цвета более насыщенные (рис. 26а), чем, нежели, у фазы с большим количеством алюминия  $Mg_{1.926}Al_{1.22}Cr_{0.791}O_5$  (рис. 26б).

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. Изменение цвета, в данном случае, означает, что поглощение происходит в диапазоне 520-565 нм, а излучение в диапазоне 635-770 нм. Такой же эффект наблюдался в корунде, также при замещении иона алюминия на хром (Sugano et al., 1958).

При таком свойстве, предположительно, можно было бы переводить фазу в метастабильное состояние, и, таким образом, одно и то же вещество под определенным давлением использовать в различных оптических интервалах.

Постшпинелевые структуры, их разнообразие и области стабильности – обширное поле для исследования. Помимо основных структур с «марокитовым» каналом (CF, СТ и СМ), как с помощью кристаллохимического моделирования, так и в экспериментальных работах, были обнаружены схожие, но, тем не менее, немного отличные по структурному рисунку, заселенности и параметрам ячейки структуры. В дальнейшем, используя более современные методы, технологии, варьируя составы изучаемых фаз, мы сможем расширить и уточнить наши представления о группе постшпинелевых структур и определить закономерности между структурными переходами и областями их стабильности.

Таким образом, синтезированные в диапазоне давлений 12–25 ГПа фазы  $CaAl_2O_4$ ,  $Ca_2Al_6O_{11}$ ,  $CaFe_{1.2}Al_{0.8}O_4$ ,  $Mg(Cr,Al)_2O_4$  и  $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$  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  $Mg(Cr,Al)_2O_4$  переход между фазами со структурными типами кальциоферрита и титаната кальция с повышением отношения Cr/Al происходит через трехфазное поле  $Mg(Cr,Al)_2O_4$  (структура кальциоферрита) +  $Mg_2Cr_2O_5$  (модифицированная структура людвигита) +  $Cr_2O_3$  (эсколаит).

### 4.3 Спиновый переход и сжимаемость различных мантийных фаз

Переход между высокоспиновым (ВС/HS) и низкоспиновым (НС/LS) состояниями обычно наблюдается в соединениях с переходными металлами с электронной конфигурацией  $d^n$ , где  $n=4-7$ . Такой переход может быть вызван изменениями температуры, давления и другими факторами. Спин – это внутреннее вращение электрона, имеющее магнитный момент. Таким образом, одно электронное состояние может быть определено двумя параметрами: зарядом и спином.

Железо является наиболее распространенным переходным металлом в мантии, и спиновый переход в железе является наиболее важным фактором в этом отношении. Для природных мантийных железосодержащих минералов спиновый переход  $d$ -электронов железа под высоким давлением был предсказан более 55 лет назад (Fyfe, 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. 32. P-V зависимости для этих соединений имеют почти одинаковый наклон, что указывает на сходное поведение при сжатии. Структура типа  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  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  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (Merlini et al., 2010) и изученной  $\text{CaFe}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$  отличаются. Фаза, не содержащая Al, имеет больший объем элементарной ячейки. Стоит отметить, что барический диапазон спиновых переходов для этих соединений одинаков.

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  $\text{NaAlSiO}_4$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  до 40 ГПа на рис. 32.

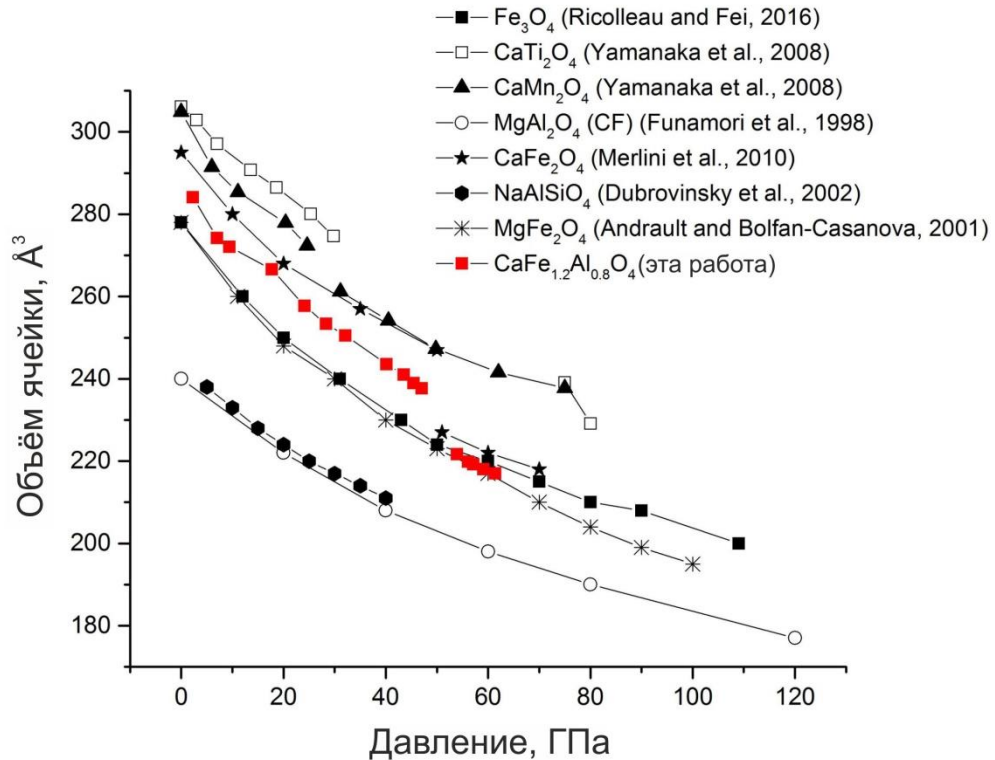


Рис. 32. Кривые сжимаемости для постшпинелевых фаз различного химического состава.

Однако, исследований твердых растворов с участием железосодержащих постшпинелевых фаз не проводилось. Можно предположить образование твердого раствора между фазами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , поскольку они имеют очень близкие, почти идентичные графики зависимости  $P$ - $V$  при давлениях до 50 ГПа. Также вероятно образование твердого раствора между этими фазами с участием алюминия, на что указывает близкое расположение кривых сжимаемости для  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , особенно в области наиболее высоких давлений. При давлении  $\sim 50$  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 почти сливается с линиями для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Тем самым, можно предположить, что образование твердых растворов между фазой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и постшпинелевыми железосодержащими фазами наиболее вероятно при давлениях выше 50 ГПа, после спинового перехода железа (Iskrina et al., 2022).

#### *Сжимаемость нижнемантийных фаз*

Сравним наши данные с кривыми сжимаемости для других мантийных минералов при высоких давлениях (рис. 33).

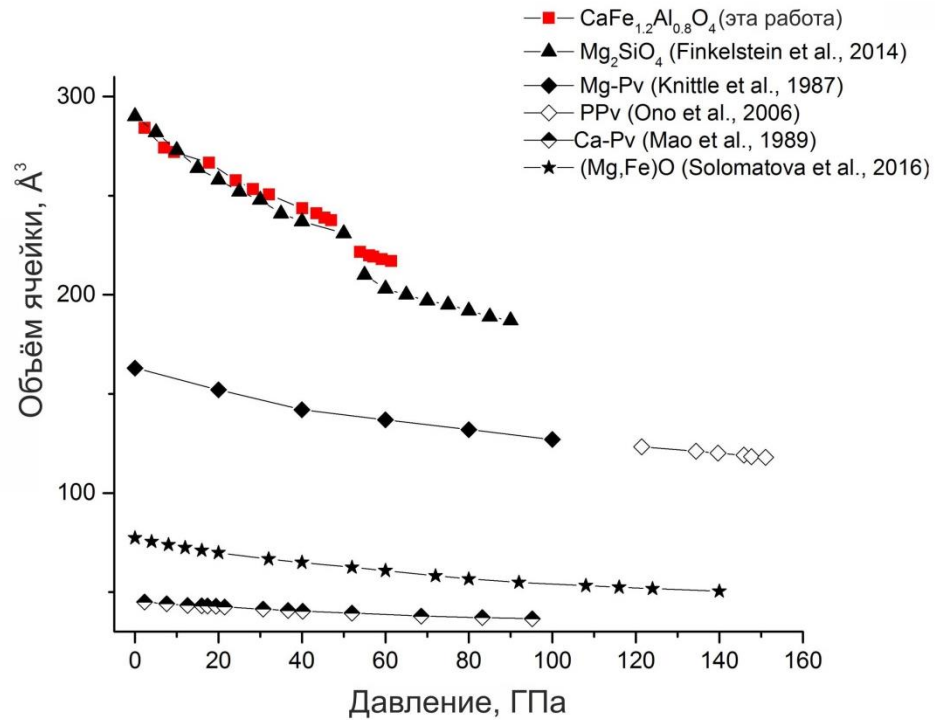


Рис. 33. Сравнение кривой сжимаемости для  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  с кривыми для некоторых других мантийных фаз:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (O1-полиморф); Mg-Pv; Ca-Pv; PPv и ферропериклаза (Mg,Fe)O.

График показывает, что линии зависимости P-V для  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (полиморф O1) 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 структурой постшпинелевого типа более крутой, чем для остальных мантийных фаз, что указывает на их более высокую сжимаемость в том же диапазоне давлений.

Итак, впервые полученное для фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  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  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , особенно в области наиболее высоких давлений, предполагает преимущественное образование твердых растворов между  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и постшпинелевыми железосодержащими фазами при давлении выше 50 ГПа.

#### 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. Алмаз является прекрасным контейнером мантийного материала с больших глубин, при этом исключается взаимодействие включений с внешним веществом во время подъема на поверхность в кимберлитовых и лампроитовых породах. 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. Было обнаружено, что в этих образцах содержатся сложные минеральные включения, которые, предположительно, сформировались в переходной зоне и/или нижней мантии. Отличной чертой этих включений является присутствие минералов нижней мантии, обусловленных присутствием на глубине субдуцированной океанической коры, включая богатый железом и алюминием Mg,Si-Pv, Ti-содержащий Ca,Si-Pv и впервые обнаруженные природные образцы NAL-фазы и CF-фазы. Описываемые минеральные включения имеют размер от 5 до 50  $\mu\text{m}$  и представляют собой смесь однофазных и полиминеральных включений. Предполагается, что все включения являются первичными, т.е. образованными до или во время роста алмаза (Thomson et al., 2014). 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 Mg,Si-Pv обогащены алюминием, титаном и железом, но обеднены хромом. Включения мэйджоритового граната также имеют эклогитовый состав с высоким содержанием Na и Ca при недостатке Cr. 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-



С), Fe-периклазом и графитом. Это включение формировалось в несколько этапов и его можно рассматривать как микрофрагмент нижнемантийной горной породы.

Эти данные показывают, что состав нижней мантии не ограничивается тремя основными минералами (Fe-периклаз, бриджманит и дэйвмаоит), но на самом деле является более изменчивым, включая, например, различные постшпинельные фазы, имеющие ромбическую кристаллическую структуру и способные концентрировать коровые элементы, в частности, алюминий.

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.

По результатам кристаллохимического моделирования видно, что вхождение иона  $Al^{3+}$  в постшпинельные 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.

Также, согласно моделированию, наблюдается полная смесимость во всех исследованных бинарных твердых растворах. Этот факт, однако, требует дальнейшего уточнения экспериментальными методами, так как по литературным данным для фазы  $MgCr_2O_4$  предполагается структура СТ, а для фаз  $CaAl_2O_4$ ,  $CaFe_2O_4$  и  $MgAl_2O_4$  – структура CF. Для фазы  $MgFe_2O_4$  еще не до конца определена структура при высоких давлениях, и предлагаются различные варианты (см. описание в главе 1).

Вместе с тем, на особенности состава постшпинельных 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 постшпинельных фаз показывает, что, кроме  $(Mg,Fe)Al_2O_4$ , 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  $Mg(Cr,Fe)_2O_4$ , 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.

С учетом принадлежности рассмотренных постшпинелевых фаз из включений в алмазах к разным фазовым ассоциациям (богатым Al, Fe, с одной стороны, и Cr, с другой стороны), полученные нами результаты полуэмпирического компьютерного моделирования находятся в неплохом соответствии с природными наблюдениями. Вместе с тем, для более полного понимания парагенетических особенностей постшпинелевых фаз и, в частности, эклогитовой ассоциации, в систему для полуэмпирического моделирования следует дополнительно ввести натрий в составе компонента  $\text{NaAlSiO}_4$ , который в качестве крайнего члена фиксируется в постшпинелевых фазах во многих экспериментальных работах (см., например, Akaogi, 2007).

*Итак, согласно результатам полуэмпирического моделирования, для твердых растворов в системе  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  характерна полная смесимость, однако вхождение примесного иона  $\text{Fe}^{3+}$  в постшпинелевые фазы  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  менее выгодно по энергии, чем вхождение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены оксидные фазы с постшпинелевыми структурами, а именно их составы, структурные особенности, системы твердых растворов, стабильность и перераспределение отдельных элементов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Впервые изучены системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при различных давлениях, соответствующих верхней мантии (12 ГПа), переходной зоне (15-22 ГПа) и верхам нижней мантии (24-25 ГПа). Синтезированы новые фазы с различными структурами  $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ . Фаза  $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  была обнаружена впервые и ранее не была предсказана методом кристаллохимического моделирования. Для фаз  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  установлено обратимое изменение цвета с зеленого на красный при 12-16 ГПа, что связано с физическими изменениями в позиции, занимаемой одновременно атомами алюминия и хрома.

Впервые получено P-V уравнение состояния для фазы  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ , зарегистрировано резкое изменение объема ячейки при 50 ГПа. После проведения кристаллохимических расчетов было подтверждено, что скачок свидетельствует об изменении спинового состояния Fe(III). Проведен анализ кривых сжимаемости постшпинелевых фаз различного состава. Определен наиболее вероятный диапазон образования твердых растворов между  $\text{CaFe}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$  и другими постшпинелевыми фазами.

Были исследованы энергии смешения и дефектообразования в бинарных твердых растворах составов  $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . В результате расчетов свободной энергии смешения для твердых растворов показано, что между исследованными соединениями образуются непрерывные твердые растворы.

Постшпинелевые структуры, их разнообразие и области стабильности – обширное поле для исследования. Помимо основных структур с «марокитовым» каналом (CF, СТ и CM), как с помощью кристаллохимического моделирования, так и в экспериментальных работах, были обнаружены схожие, но, тем не менее, немного отличные по структурному рисунку, заселенности и параметрам ячейки структуры. В дальнейшем, используя более современные методы, технологии, варьируя составы изучаемых фаз, мы сможем расширить и уточнить наши представления о группе постшпинелевых структур и определить закономерности между структурными переходами и областями их стабильности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Искрина А.В.**, Бобров А.В., Спивак А.В. (2022) Постшпинелевые фазы в мантии Земли // *Геохимия*. Т. 67, **4**, 303–317.
2. Марченко Е.И. Квантовохимическое и атомистическое изучение кристаллических структур и фазовой стабильности кислородных соединений кальция и алюминия в термодинамической обстановке земной коры и мантии // *Бакалаврская работа*. 2015. 72 с.
3. Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Бычков А.Ю., Гречановский А.Е. (2017) Са- и Mg-Перовскитовые фазы мантии Земли как возможный резервуар Al по данным компьютерного моделирования. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология*. **4**, 3-7.
4. Марченко Е.И. (2019) Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, МГУ.
5. Пушаровский Д.Ю. Минералы глубинных геосфер // *Успехи физ. наук*. 2002. Т. 172, №4. С. 480-485.
6. Пушаровский Д.Ю. Минеральные перестройки в глубинных геосферах // *Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология*. 2004. №2. С. 3-10.
7. Пушаровский Д.Ю., Оганов А.Р. Структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли // *Кристаллография*. 2006. Т. 51, №5. С. 819-829.
8. Спивак А.В. Генезис сверхглубинного алмаза и первичных включений в веществе нижней мантии Земли (экспериментальные исследования) // *Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. г.-м. н.*. 2016. 216 с.
9. Уфимцев В.Б., Акчурин Р.Х. (1983) Физико-химические основы жидкофазной эпитаксии // *М.: Металлургия*. 222 с.
10. Agee C. B., Li J., Shannon M. C. and Circone S. (1995) Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *J. Geophys. Res.* **100**, 17725–17740.
11. Akaogi, M., 2007. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. *Advances in High-Pressure Mineralogy* edited by E. Ohtani. Geological Society of America Special Paper 421, 1-13.
12. Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M. and Okada M. (1999) High pressure transitions in the system MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **115**, 67–77.
13. Anderson, D.L., Bass, J.D., 1986. Transition region of the Earth's upper mantle. *Nature* 320, 321-328.
14. Anderson O.L. *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science* // Oxford. 1995. 405 p.

15. Andrault, D. and Casanova, N.B. (2001) High-pressure phase transitions in the  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MgSiO}_3$  systems. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 211–217.
16. Angel, R.J., Gonzalez-Platas, J., Alvaro, M. (2014) EosFit-7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift für Kristallographie*, 229, 405-419.
17. Aoki, I., Takahashi, E., 2004. Density of MORB eclogite in the upper mantle. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 143, 129-143.
18. Arévalo-López Á. M., Dos Santos-García A. J., Castillo-Martínez E., Durán A. and Alario-Franco M. Á. (2010) Spinel to  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  transformation: Mechanism and properties of  $\beta$ - $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ . *Inorg. Chem.* **49**, 2827–2833.
19. Asbrink S., Waśkowska A., Gerward L., Olsen J. S., and Talik E. (1999) High-pressure phase transition and properties of spinel  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev.* **60**, 12651
20. Badro, J., Fiquet, G., Guyot, F., Rueff, J.-P., Struzhkin, V. V., Vanky, G., et al. (2003). Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science*, 300(5620), 789–791.
21. Badro, J., Struzhkin, V. V., Shu, J., Hemley, R. J., Mao, H. K., Ruef, J. P., et al. (2004). Electronic transitions in perovskite: Possible nonconvecting layers in the lower mantle. *Science*, 305, 383–386
22. Bassett W. A., Takahashi T. and Stook P. W. (1967) X-ray diffraction and optical observations on crystalline solids up to 300 kbar. *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 37–42.
23. Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* 38, 6, 3098–3100.
24. Bindi L., Sirotkina E. A., Bobrov A. V. and Irifune T. (2015) Letter. Structural and chemical characterization of  $\text{Mg}[(\text{Cr},\text{Mg})(\text{Si},\text{Mg})]\text{O}_4$ , a new post-spinel phase with sixfold-coordinated silicon. *Am. Mineral.* **100**, 1633–1636.
25. Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A. V. and Irifune T. (2014) X-ray single-crystal structural characterization of  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 C. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 638–641.
26. Bindi L., Griffin W.L., Panero W.R., Sirotkina E., Bobrov A., Irifune T. (2018) Synthesis of inverse ringwoodite sheds light on the subduction history of Tibetan ophiolites. *Sci. Rep.* **8**, 5457.
27. Bolfan-Casanova, N., Keppler, H., and Rubie, D.C., 2000, Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 182, p. 209–221, doi: 10.1016/S0012-821X(00)00244-2.

28. Bolfan-Casanova, N., Keppler, H., and Rubie, D.C., 2003, Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskites: *Geophysical Research Letters*, v. 30, doi: 10.1029/2003GL017182.
29. Bruno M.S., Dunn K.J. Stress analysis of a beveled diamond anvil// *Review of Scientific Instruments*. 1984. 55. P. 940-943.
30. Bulanova, G.P., Walter, M.J., Smith, C.B., Kohn, S.C., Armstrong, L.S., Blundy, J., Gobbo, L. 2010. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib Mineral Petr* 160(4):489–510. doi:10.1007/S00410-010-0490-6
31. Catti M. (2001) High-pressure stability, structure and compressibility of *Cmcm*-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: An *ab initio* study. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 729–736.
32. Chen M., Shu J. F. and Mao H. K. (2008) Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> polymorph. *Chinese Sci. Bull.* **53**, 3341–3345.
33. Chen M., Shu J., Xie X. and Tan D. (2019) Maohokite, a post-spinel polymorph of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in shocked gneiss from the Xiuyan crater in China. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**, 495–502.
34. Choi H. C., Shim J. H. and Min B. I. (2006) Electronic structures and magnetic properties of spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under high pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 4–7.
35. Collerson, K. D., Hapugoda, S., Kamber, B. S., Williams, Q., 2000. Rocks from the Mantle Transition Zone: Majorite-Bearing xenoliths from Malaita, Southwest Pacific. *Science*, New Series 288, 5469, 1215- 1223.
36. Decker B. F. and Kasper J. S. (1957) The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallogr.* **10**, 332–337.
37. Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N. A., Prokopenko, V. B., Le Bihan, T., 2002. Equation of state and crystal structure of NaAlSiO<sub>4</sub> with calcium-ferrite type structure in the conditions of the lower mantle. *High Pressure Research: An International Journal* 22:2, 495-499.
38. Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N. A., McCammon, C., Rozenberg, G. Kh., Ahuja, R., Osorio-Guillen, J. M., Dmitriev, V., Weber, H-P., Bihan, T. Le, Johansson, B., 2003. The structure of the metallic high-pressure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> polymorph: experimental and theoretical study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, 7697–7706.
39. Dubrovinsky, L., Narygina, O., Kantor, I. 2010. Effect of spin transitions in iron on structure and properties of mantle minerals. In E. Boldyreva & P. Dera (Eds.), *High-pressure crystallography: From fundamental phenomena to technological applications* (614 pp). Springer, Dordrecht. doi: 10.1007/978-90-481-9258-8\_20
40. Egglton, R. A., Boland, J. N., Ringwood, A. E., 1978. High pressure synthesis of a new aluminum silicate: Al<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>17</sub>(OH). *Geochemical Journal* 12, 191–194.

41. Enomoto A., Kojitani H., Akaogi M., Miura H. and Yusa H. (2009) High-pressure transitions in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and a new high-pressure phase of  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ . *J. Solid State Chem.* **182**, 389–395.
42. Eremin N. N., Grechanovsky A. E. and Marchenko E. I. (2016) Atomistic and *Ab initio* modeling of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions. *Crystallogr. Reports* **61**, 432–442.
43. Errandonea D., Kumar R. S., Manjón F. J., Ursaki V. V. and Rusu E. V. (2009) Post-spinel transformations and equation of state in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ : Determination at high pressure by in situ x-ray diffraction. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–20.
44. Fei, Y., Ricolleau, A., Frank, M., Mibe, K., Shen, G., and Prakapenka, V. (2007) Toward an internally consistent pressure scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**, 9182–9186.
45. Funamori N., Jeanloz R., Nguyen J. H., Kavner A., Caldwell W. A., Fujino K., Miyajima N., Shinmei T. and Tomioka N. (1998) High-pressure transformations in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *J. Geophys. Res. Solid Earth* **103**, 20813–20818.
46. Finkelstein, G. J., Dera, P. K., Jahn, S., Oganov, A. R., Holl, C. M., Meng, Y., Duffy, T. S., 2014. Phase transitions and equation of state of forsterite to 90 GPa from single-crystal X-ray diffraction and molecular modeling. *American Mineralogist* **99**, 35–43.
47. Fischer, R. A., Campbell A. J., Chidester, B. A., Reaman, D. M., Thompson, E. C., Pigott, J. S., Prakapenka, V. B., Smith J. S., 2018. Equations of state and phase boundary for stishovite and  $\text{CaCl}_2$ -type  $\text{SiO}_2$ . *American Mineralogist* **103**, 792–802.
48. Fukuyama, K., Ohtani, E., Shibazaki, Y., Kagi, H., Suzuki, A., 2017. Stability field of phase Egg,  $\text{AlSiO}_3\text{OH}$  at high pressure and high temperature: possible water reservoir in mantle transition zone. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **112**, 31–35.
49. Fyfe, W. S. (1960). The possibility of *d*-electron coupling in olivine at high pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **19**, 141–143.
50. Galuskin E. V., Krüger B., Krüger H., Blass G., Widmer R. and Galuskina I. O. (2016) Wernerkrauseite,  $\text{CaFe}^{3+}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ : the first nonstoichiometric post-spinel mineral, from Bellerberg volcano, Eifel, Germany. *Eur. J. Mineral.* **28**, 485–493.
51. Galuskina I. O., Vapnik Y., Lazic B., Armbruster T., Murashko M. and Galuskin E. V. (2014) Harmunite  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ : A new mineral from the Jabel Harmun, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel. *Am. Mineral.* **99**, 965–975.
52. Gasparik T., Tripathi A. and Parise J. B. (2000) Structure of a new Al-rich phase,  $[\text{K}, \text{Na}]_{0.9}[\text{Mg}, \text{Fe}]_2[\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}]_6\text{O}_{12}$ , synthesized at 24 GPa. *Am. Mineral.* **85**, 613–618.
53. Gaudefroy C., Jouravsky G. and Permingeat F. (1963) La marokite,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , une nouvelle espèce minérale. *Bull. la Société française Minéralogie Cristallogr.* **86**, 359–367.

54. Getting I.C. New determination of the bismuth I-II equilibrium pressure: a proposed modification to the practical pressure scale// *Metrologia*. 1998. 35(2). P. 119-132.
55. Giesber H. G., Pennington W. T. and Kolis J. W. (2001) Redetermination of  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **57**, 329–330.
56. Greenberg E., Dubrovinsky L. and Mccammon C. (2011) Pressure-induced structural phase transition of the iron end-member of ringwoodite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$  investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Am. Mineral.* **96**, 833-840.
57. Greenberg E., Rozenberg G. K., Xu W., Pasternak M. P., McCammon C., Glazyrin K. and Dubrovinsky L. S. (2013) Mott transition in  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  at around 50 GPa. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 2–6.
58. Griffin W. L. et al. (2016) Mantle recycling: transition-zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J. Petrol.* **57**. P. 655–684.
59. Guignot N. and Andraut D. (2004) Equations of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143**, 107–128.
60. Harte, B., Harris, J. W., Hutchison, M. T., Watt, G.R., Wilding, M.C. (1999). Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Y. Fei et al. (Eds.), *Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (Vol. 6, pp. 125–153). Geochemical Society Special Publication.
61. Harte, B., Richardson, S., (2012). Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland. *Gondwana Research* 21, 236-245.
62. Harte, B., Hudson, N.F.C. (2013). Mineral associations in diamonds from the lowermost upper mantle and uppermost lower mantle. *Proceedings of the 10th International Kimberlite Conference, Special Issue of the Journal of the Geological Society of India* 1, 235–254.
63. Hirose, K., Fei, Y., Ma, Y., Mao, H.-K., 1999. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature* 397, 53-56.
64. Hirose, K., Fei, Y., 2002. Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2099–2108.
65. Hirose, K., Takafuji, N., Sata, N., Ohishi, Y., 2005. Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 237, 239–251.
66. Hofmann, A.W., White, W.M., 1980. The role of subducted oceanic crust in mantle evolution. *Carnegie Institution of Washington Yearbook* 79, 477-483.
67. Holland, T.J., Hudson, N.F., Powell, R., Harte, B. 2013. New thermodynamic models and calculated phase equilibria in NCFMAS for basic and ultrabasic compositions through the transition zone into the uppermost lower mantle. *J Petrol* 54(9):1901–1920. doi:10.1093/Petrology/Egt035



68. Irifune T. and Ringwood A. E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 101–110.
69. Irifune, T., Ringwood, A. E., Hibberson, W. O., 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: An experimental study. *Earth and Planetary Science Letters* 126, 351–368.
70. Ishii T., Kojitani H., Tsukamoto S., Fujino K., Mori D., Inaguma Y., Tsujino N., Yoshino T., Yamazaki D., Higo Y., Funakoshi K. and Akaogi M. (2014) High-pressure phase transitions in  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and structure analysis of new post-spinel  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  phases with meteoritical and petrological implications. *Am. Mineral.* **99**, 1788–1797.
71. Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K. and Akaogi M. (2015) High-pressure high-temperature transitions in  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and crystal structures of new  $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  and post-spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  phases with implications for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolites. *Am. Mineral.* **100**, 59–65.
72. Ishii, T., Miyajima, N., Sinmyo, R., Kojitani, H., Mori, D., Inaguma, Y., and Akaogi, M. (2020) Discovery of new-structured post-spinel  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ : Crystal structure and high-pressure phase relations. *Geophysical Research Letters*, **47(6)**, e2020GL087490.
73. **Iskrina A. V.**, Spivak A. V., Bobrov A. V., Eremin N. N., Marchenko E. I. and Dubrovinsky L. S. (2020) Synthesis and crystal structures of new high-pressure phases  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ . *Lithos* **374–375**, 105689.
74. **Iskrina A. V.**, Bobrov A. V., Spivak A. V., Kuzmin A.V., Chariton S., Fedotenko T., Dubrovinsky L. (2022) The new  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$  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* **171**, 111031.
75. Ito S., Suzuki K., Inagaki M. and Naka S. (1980) High-pressure modifications of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ . *Mater. Res. Bull.* **15**, 925–932.
76. Kaminsky, F.V. (2012) Mineralogy of the lower mantle: A review of ‘super-deep’ mineral inclusions in diamond. *Earth-Science Reviews* 110, 127–147.
77. Kaminsky F. V., Wirth R. and Schreiber A. (2015) A microinclusion of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. *Can. Mineral.* **53**, 83–104.
78. Kesson S. E. (1994) Phase Relations for the Former Basaltic Crust of the Slab in the Perovskitite Facies of the Lower Mantle. *Mineral. Mag.* **58A**, 475–476.
79. Kesson S. E., Gerald J. D. F. and Shelley J. M. G. (1994) Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower-mantle pressures. **372**, 767–769.
80. Keppler H., Frost D.J. Introduction to minerals under extreme conditions. In *European*

- Mineralogical Union Notes. Mineral behavior at extreme conditions (ed. R. Miletich)// Eotvos University Press. Budapest. 2005. 7. P. 1-30.
81. Kirby S. H., Stein S., Okal E. A. and Rubie D. C. (1996) Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere. *Rev. Geophys.* **34**, 261–306.
  82. Kingma K. J., Cohen R. E., Hemley R. J., Mao H. K. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase of silica, *Nature*, 374, 243 – 245.
  83. Knittle E., Jeanloz R., 1987. Synthesis and equation of state of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite to over 100 GPa. *Science* 235, 4789, 668-670.
  84. Kojitani H., Nishimura K., Kubo A., Sakashita M., Aoki K., Akaogi M., (2003). *Phys. Chem. Minerals.* 30, 409–415.
  85. Kojitani H., Hisatomi R. and Akaogi M. (2007) High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Am. Mineral.* **92**, 1112–1118.
  86. Kojitani H., Iwabuchi T., Kobayashi M., Miura H., Akaogi M., 2011. Structure refinement of high-pressure hexagonal aluminous phases K<sub>1.00</sub>Mg<sub>2.00</sub>Al<sub>4.80</sub>Si<sub>1.15</sub>O<sub>12</sub> and Na<sub>1.04</sub>Mg<sub>1.88</sub>Al<sub>4.64</sub>Si<sub>1.32</sub>O<sub>12</sub>. *American Mineralogist* 96, 9, 1248–1253.
  87. Kyono A., Ahart M., Yamanaka T., Gramsch S., Mao H. K. and Hemley R. J. (2011) High-pressure Raman spectroscopic studies of ulvöspinel Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. *Am. Mineral.* **96**, 1193–1198.
  88. Lazor P., Shebanova O. N., Annersten H. (2004) High-pressure study of stability of magnetite by thermodynamic analysis and synchrotron X-ray diffraction. *J. Geophys. Res.* **109**, B05201
  89. Lavina, B., Meng, Y., 2015. Unraveling the complexity of iron oxides at high pressure and temperature: Synthesis of Fe<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. *Science Advances* 1, 5, 1400260.
  90. Levy D., Pavese A. and Hanfland M. (2000) Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction. *Phys. Chem. Miner.* **27**, 638–644.
  91. Litasov K.D., Ohtani E., 2003a. Hydrous solidus of CMAS-pyrolite and melting of mantle plumes at the bottom of the upper mantle // *Geophysical Research Letters*. V. 30.
  92. Litasov, K.D., and Ohtani, E., 2003b. Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite–H<sub>2</sub>O system up to 25 GPa: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 30, p. 147–156, doi: 10.1007/s00269-003-0301-y.
  93. Litasov, K. D., Ohtani, E., Suzuki, A., Kawazoe, T., 2004. Absence of density crossover between basalt and peridotite in the cold slabs passing through 660 km discontinuity. *Geophysical Research Letters* 31, L24607.
  94. Litasov K. D. and Ohtani E. (2005) Phase relations in hydrous MORB at 18-28 GPa:

- Implications for heterogeneity of the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **150**, 239–263.
95. Liu L. G. (1977) The system enstatite-pyropite at high pressures and temperatures and the mineralogy of the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 237–245.
  96. Ma C. and Prakapenka V. (2018) Tschaunerite, IMA 2017-032a. CNMNC Newsletter No. 46, December 2018, page 1188. *Eur. Mineral.* **30**, 1181–1189.
  97. Ma C., Tschauner O., Beckett J. R., Liu Y., Greenberg E., Prakapenka V. B. (2019) Chenmingite,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in the  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -type structure, a shock-induced, high-pressure mineral in the Tissint martian meteorite. *Am. Mineral.* **104** (10), 1521–1525.
  98. Malavasi L., Tealdi C., Amboage M., Mozzati M. C. and Flor G. (2005) High pressure X-ray diffraction study of  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  tetragonal spinel. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **238**, 171–174.
  99. Mao, H. K., Chen, L. C., Hemley, R. J., Jephcoat, A. P., Wu, Y., 1989. Stability and Equation of State of  $\text{CaSiO}_3$ -Perovskite to 134 GPa. *Journal of Geophysical Research* 94, B12, 17889–17894.
  100. McCammon, C., Kantor, I., Narygina, O., Roquette, J., Ponkratz, U., Sergueev, I., et al. (2008). Stable intermediate spin ferrous iron in lower mantle perovskite. *Nature Geoscience*, 1(10), 684–687. doi:10.1038/ngeo309
  101. Merlini M., Hanfland M., Gemmi M., Huotari S., Simonelli L. and Strobel P. (2010)  $\text{Fe}^{3+}$  spin transition in  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  at high pressure. *Am. Mineral.* **95**, 200–203.
  102. Mi Z. (2013) Strength, Elasticity and Phase Transition Study on NaCl and MgO-NaCl Mixture to
  103. Mantle Pressures.
  104. Miyajima, N., Yagi, T., Hirose, K., Kondo, T., Fujino, K., Miura, H., 2001. Potential host phase of aluminum and potassium in the Earth's lower mantle. *American Mineralogist* 86, 740–746.
  105. Mookherjee, M., Karki, B. B., Stixrude, L., Lithgow-Bertelloni, C., 2012. Energetics, equation of state, and elasticity of NAL phase: Potential host for alkali and aluminum in the lower mantle. *Geophysical Research Letters* 39, L19306.
  106. Müller-Buschbaum H. (2003) The crystal chemistry of  $\text{AM}_2\text{O}_4$  oxometallates. *J. Alloys Compd.* **349**, 49–104.
  107. Nakatsuka A., Fukui H., Kamada S., Hirao N., Ohkawa M., Sugiyama K., Yoshino T. 2021. Incorporation mechanism of Fe and Al into bridgmanite in a subducting mid-ocean ridge basalt and its crystal chemistry // *Scientific Reports*. V. 11. P. 22839.
  108. Nakatsuka A., Yoshiasa A., Ohkawa M., Ito E. Aluminous hydrous magnesium silicate as a lower-mantle hydrogen reservoir: a role as an agent for material transport // *Scientific*

- Reports. 2022. V. 12. N. 3594.
109. Neese, F., 2012. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2, № 1, 73–78.
  110. Ohgushi K., Gotou H., Yagi T. and Ueda Y. (2006) High-pressure synthesis and magnetic properties of orthorhombic  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Soc. Japan* **75**, 4–6.
  111. Oganov, A.R., Ono, S., 2004. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of  $\text{MgSiO}_3$  in Earth's D'' layer. *Nature* 430, 445e448.
  112. Oka, Y., Steinke, P. & Chatterjee, N.D. (1984) Thermodynamic mixing properties of  $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  spinel crystalline solution at high temperatures and pressures. *Contrib Mineral Petrol.* **87**, 196–204. doi:10.1007/BF00376224
  113. Okamoto, K., Maruyama, S., 2004. The eclogite–garnetite transformation in the MORB+ $\text{H}_2\text{O}$  system. *Phys. Earth Planet. Int.* 146, 283–296.
  114. Ono, S., Ito, E., Katsura, T., 2001. Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 190, 57–63.
  115. Ono, S., Ohishi, Y., Isshiki, M., Watanuki, T., 2005. In situ X-ray observations of phase assemblages in peridotite and basalt compositions at lower mantle conditions: Implications for density of subducted oceanic plate. *Journal of Geophysical Research* 110, B02208.
  116. Ono A., Akaogi M., Kojitani H., Yamashita K. and Kobayashi M. (2009) High-pressure phase relations and thermodynamic properties of hexagonal aluminous phase and calcium-ferrite phase in the systems  $\text{NaAlSiO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ . *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**, 39–49.
  117. Ono S., Kikegawa T. and Ohishi Y. (2006) The stability and compressibility of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  high-pressure polymorphs. *Phys. Chem. Miner.* **33**, 200–206.
  118. Onodera A., Ohtani A. Fixed points for pressure calibration above 100 kbars related to semiconductor-metal transitions// *J. Appl. Phys.* 1980. 51(5). P. 2581-2585.
  119. Otte, K., Pentcheva, R., Schmahl, W. W., Rustad, J. R., 2009. Pressure-induced structural and electronic transitions in  $\text{FeOOH}$  from first principles. *Physical Review B*, 80, 205116.
  120. Oxford Diffraction. CrysAlis CCD. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England. 2015.
  121. Paris E., Ross II C. R. and Olijnyk H. (1992)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  at high pressure: a diamond-anvil cell study and a structural modelling. *Eur. J. Mineral.* **4**, 87–94.
  122. Perrillat J., Daniel I., Fiquet G., Mezouar M. and Guignot N. (2006) Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. **157**, 139–149.
  123. Reid A. F., Ringwood A. E. (1969) Newly observed high pressure transformations in

- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and ZrSiO<sub>4</sub>. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 205–208.
124. Ricolleau, A., Fiquet, G., Addad, A., Menguy, N., Vanni, C., Perrillat, J.-P., Daniel, I., Cardon, H., Guignot, N., 2008. Analytical transmission electron microscopy study of a natural MORB sample assemblage transformed at high pressure and high temperature. *American Mineralogist* **93**, 144–153.
125. Ricolleau, A., Perrillat J.-P., Fiquet, G., Daniel, I., Matas, J., Addad, A., Menguy, N., Cardon, H., Mezouar, M., Guignot, N., 2010. Phase relations and equation of state of a natural MORB: Implications for the density profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research* **115**, B08202.
126. Ricolleau, A., Fei, Y., 2016. Equation of state of the high-pressure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase and a new structural transition at 70 GPa. *American Mineralogist* **101**, 719–725.
127. Ringwood, A.E., 1994. Role of the transition zone and 660 km discontinuity in mantle dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **86**, 5–24.
128. Ringwood, A.E., Reid, A.F. (1969) High pressure transformations of spinels (I). *Earth Planet Sci Lett* **5**:245–250
129. Rogge M. P., Caldwell J. H., Ingram D. R., Green C. E., Geselbracht M. J. and Siegrist T. (1998) A New Synthetic Route to Pseudo-Brookite-Type CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.* **141**, 338–342.
130. Scott Smith, B.H., Danchin, R.V., Harris, J.W., Stracke, K.J., 1984. Kimberlites near Orroroo, South Australia. In: Kornprobst, J. (Ed.), *Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks*. Elsevier, Amsterdam, pp. 121–142.
131. Schollenbruch K., Woodland A. B. and Frost D. J. (2010) The stability of hercynite at high pressures and temperatures. *Phys. Chem. Miner.* **37**, 137–143.
132. Sharygin V. V. (2019) Orthorhombic CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in phosphide-bearing gehlenite-rankinite paralava from Hatrurim basin, Israel: preliminary data. In *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits* pp. 272–276.
133. Shatsky, V., Ragozin, A., Zedgenizov, D., Mityukhin, S., 2008. Evidence for multistage evolution in a xenoliths of diamond-bearing eclogites from Udachnaya kimberlite mine. *Lithos* **105**, 289–300.
134. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. (2018) Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system at 10–24 GPa and 1600°C. *Am. Miner.* **103**, 151 – 160.
135. Solomatova, N. V., Jackson, J. M., Sturhahn, W., Wicks, J. K., Zhao, J., Toellner, T. S., Kalkan, B., Steinhardt, W. M., 2016. Equation of state and spin crossover of (Mg,Fe)O at high

- pressure, with implications for explaining topographic relief at the core-mantle boundary. *American Mineralogist* 101, 1084–1093.
136. Stachel, T., Harris, J. W., Brey, G. P., Joswig, W. (2000). Kankan diamonds (Guinea) II: Lower mantle inclusion parageneses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(1), 16–27.
137. Stachel, T., Brey, G.P., Harris, J.W., 2005. Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth. *Elements* 1, 73-78.
138. Stachel, T., Harris, J.W, 2008. The origin of cratonic diamonds - constraints from mineral inclusions. *Ore Geology Review* 34, 5-32.
139. Sugano S., Tanabe Y., Tsujikawa I. (1958) Absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 880-899.
140. Suzuki, A., Ohtani, E., & Kamada, T. (2000). A new hydrous phase  $\delta\text{-AlOOH}$  synthesized at 21 GPa and 1000 °C. *Physics and Chemistry of Minerals* 27, 689–693.
141. Tappert, R., Stachel, T., Harris, J. W., Shimizu, N., Brey, G.P. (2005). Mineral inclusions in diamonds from the Slave Province, Canada. *European Journal of Mineralogy*, 17(3), 423–440.
142. Tschauner, O., Huang, S., Yang, S., Humayun, M., Liu, W., Gilbert Corder, S. N., Bechtel, H. A., Tischler, J., Rossman, G. R., 2021. Discovery of davemaoite,  $\text{CaSiO}_3$ -perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science* 374, 891.
143. Tsuchida, Y., Yagi, T., 1989. A new, post-stishovite highpressure polymorph of silica. *Nature* 340, 217–220.
144. Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K., Wentzcovitch, R. M., 2004. Phase transition in  $\text{MgSiO}_3$  perovskite in the Earth's lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 241–248.
145. Tsuchiya, T., Wentzcovitch, R. M., da Silva, C. R. S., & de Gironcoli, S. (2006). Spin transition in magnesiowüstite in Earth's lower mantle. *Physical Review Letters*, 96, 198501. doi:10.1029/2012JB009696
146. Tutti, F., Dubrovinsky, L. S., Saxena, S. K., 2000. High pressure phase transformation of jadeite and stability of  $\text{NaAlSiO}_4$  with calcium-ferrite type structure in the lower mantle conditions. *Geophysical Research Letters* 27, 14, 2025-2028.
147. Uenver-Thiele L., Woodland A. B., Boffa Ballaran T., Miyajima N. and Frost D. J. (2017) Phase relations of Fe-Mg spinels including new high-pressure post-spinel phases and implications for natural samples. *Am. Mineral.* **102**, 2054–2064.
148. Walter, M.J., Bulanova, G.P., Armstrong, L.S., Keshav, S., Blundy, J.D., Gudfinnson, G., Lord, O.T., Lennie, A.R., Clark, S.M., Smith, C.B., Gobbo, L., 2008. Primary carbonatite

- melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature* 454, 622-626.
149. Walter M. J., Kohn S. C., Araujo D., Bulanova G. P., Smith C. B., Gaillou E., Wang J., Steele A. and Shirey S. B. 2011. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science* (80-. ). **334**, 54–57.
  150. Wang W., Xu Y., Sun D., Ni S., Wentzcovitch R. and Wu Z. (2020) Velocity and density characteristics of subducted oceanic crust and the origin of lower-mantle heterogeneities. *Nat. Commun.*, 1–8. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-13720-2>.
  151. Wang Z., Downs T., Pischedda V., Shetty R., Saxena K., Zha S., Zhao S., Schiferl D. and Waskowska A. (2003a) High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 2–7.
  152. Wang Z., O'Neill H. S. C., Lazor P. and Saxena S. K. (2002a) High pressure Raman spectroscopic study of spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 2057–2061.
  153. Wang Z., Lazor P., Saxena S. K., Artioli G. (2002b) High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Spinel ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ). *J. of Solid St. Chem.* **165**, 165-170.
  154. Wang Z., Saxena S. K., Lazor P. and O'Neill H. S. C. (2003b) An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 425–431.
  155. Wu Y., Wu X. and Qin S. (2012) Pressure-induced phase transition of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ : X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. of Solid St. Chem.* **185**, 72–75.
  156. Wunder, B., Rubie, D. C., Ross, C. R., II, Medenbach, O., Seifert, F., & Schreyer, W. (1993). Synthesis, stability and properties and of  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ : A fully hydrated analogue of topaz. *American Mineralogist* 78, 285–297.
  157. Xue, X., Kanzaki, M., Fukui, H., Ito, E., & Hashimoto, T. (2006). Cation order and hydrogen bonding of high-pressure phases in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  system: An NMR and Raman study. *American Mineralogist* 91, 850–861.
  158. Yamanaka T., Kyono A., Nakamoto Y., Kharlamova S., Struzhkin V. V., Gramsch S. A., Mao H. K. and Hemley R. J. (2015) New structure of high-pressure body-centered orthorhombic  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . *Am. Mineral.* **100**, 1736–1743.
  159. Yamanaka T., Uchida A. and Nakamoto Y. (2008) Structural transition of post-spinel phases  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  under high pressures up to 80 GPa. *Am. Mineral.* **93**, 1874–1881.
  160. Yamaura, Kazunari Huang Q., Zhang L., Takada K., Baba Y., Nagai T., Matsui Y., Kosuda K. and Takayama-Muromachi E. (2006) Spinel-to- $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -Type Structural Transformation in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  under High Pressure. *J. AM. CHEM. SOC* **128**, 9448–9456.

161. Ye L., Zhai S., Wu X., Xu C., Yang K. and Higo Y. (2015) Compressibilities of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  polymorphs. *Phys. Chem. Miner.* **42**, 569–577.
162. Yong, W., Botis, S., Shieh, S.R., Shi, W., and Withers, A.C. (2012) Pressure- induced phase transition study of magnesiochromite ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 196-197, 75–82.
163. Yutani M., Yagi T., Yusa H. and Irifune T. (1997) Compressibility of calcium ferrite-type  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Phys. Chem. Miner.* **24**, 340–344.
164. Zhai S., Yin Y., Shieh S. R., Shan S., Xue W., Wang C. P., Yang K. and Higo Y. (2016) High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopy of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -type  $\beta$ - $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ . *Phys. Chem. Miner.* **43**, 307–314.
165. Zhang Y., Liu X., Shieh S. R., Bao X., Xie T., Wang F., Zhang Z., Prescher C. and Prakapenka V. B. (2017) Spinel and post-spinel phase assemblages in  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ : an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Miner.* **44**, 109–123.
166. Zhang Y., Liu X., Shieh S. R., Zhang Z., Bao X., Xie T., Wang F., Prescher C. and Prakapenka V. B. (2019) Equations of state of  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ -Sp,  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ -CM, and  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ -CT, and their phase transitions: an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Miner.* **46**, 571–582.

Интернет-источники трёх картинок, приведенных в главе 2:

167. <http://www.uni-kiel.de/download/pm/2012/2012-182-3.jpg>
168. <https://www.pnas.org/content/115/8/1665>
169. [https://mobile.studbooks.net/2012110/matematika\\_himiya\\_fizika/kaskadnyy\\_generator](https://mobile.studbooks.net/2012110/matematika_himiya_fizika/kaskadnyy_generator)