

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Бенделиани Александра Алексеевна**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРИДОТИТА И МАТЕРИАЛА  
ОКЕАНИЧЕСКОЙ КОРЫ В УСЛОВИЯХ МАНТИИ ЗЕМЛИ:  
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Специальность 1.6.3 – петрология, вулканология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена на кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научный руководитель** *Бобров Андрей Викторович* – доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН

**Официальные оппоненты** *Зеденизов Дмитрий Александрович* – доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт геологии и геохимии им. Академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, директор

*Сокол Александр Григорьевич* – доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, главный научный сотрудник

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

Защита диссертации состоится «12» мая 2023 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, сектор «А», аудитория 415.

*E-mail: msu.04.02@mail.ru*

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/016.5/2454/>

Автореферат разослан «6» апреля 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.016.5  
доктор химических наук



Белоконева Е.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследований.** Решение комплексной геохимической проблемы эволюции глубинного вещества в условиях мантийной динамики является чрезвычайно важным направлением в комплексе общегеологических задач по реконструкции состава и строения глубинных оболочек Земли [Agee, 1998 и др.]. Так как вещество мантии (в особенности, переходной зоны и нижней мантии) доступно для прямого изучения в ограниченном объеме (минералы мантийных ксенолитов и включения в природных алмазах), то в основе существующих представлений о высокотемпературных фазовых ассоциациях [Пушаровский, Пушаровский, 2010] лежат результаты геофизических [Dziewonski, Anderson, 1981] и экспериментальных [Akaogi, 2007] исследований.

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных результатов по фазовым отношениям в простых (CMASH [Litasov, Ohtani, 2002; 2003; Kawamoto, 2004; Litasov et al., 2008] KFMASH [Poli, Schmidt, 2002]), а также в водосодержащих системах близких к природным (перидотит+H<sub>2</sub>O [Gasparik, 1993; Frost, 1999], MORB+H<sub>2</sub>O [Hirose, Fei, 2002; Litasov, Ohtani, 2005], UCC [Irifune et al., 1994; Wu et al., 2009; Ishii et al., 2012]). В их числе системы, моделирующие осадочный слой коры [Domanik, Holloway, 1996; Ono, 1998; Kawamoto et al., 2006; Schmidt, Poli, 2014; Zheng et al., 2016], содержащий колоссальные объемы H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, который может сохраняться до глубин не менее 300 км [Wu et al., 2009; Poli et al., 2009]. Возможность транспортировки воды и карбонатов в составе таких отложений за пределы вулканического фронта [Straub et al., 2004; Horleston, Helffrich, 2012] определила интерес к реконструкции процессов корово-мантийного взаимодействия с участием осадков в условиях различных *P-T* режимов [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2018; Перчук и др., 2019; 2020]. Ряд исследований посвящен плавлению осадков [Johnson, Plank, 1999; Vielzeuf, Schmidt, 2001; Poli, Schmidt 2002; Schmidt, Poli, 2003], образованию карбонатитовых расплавов [Grassi, Schmidt, 2011] и моделям рециклинга коры [Hofmann et al., 1997]. В то же время, важнейшей задачей является установление глубины дегидратации и возможных механизмов транспортировки воды в глубинные геосферы, поскольку даже небольшое количество H<sub>2</sub>O может влиять на минералогию и динамику мантии Земли [Ohtani, 2020].

Увеличивающееся количество находок сверхглубинных алмазов с включениями богатых водой номинально безводных фаз (рингвудит) [Pearson et al., 2014; Gu et al., 2022], в том числе несущих явные признаки корового вещества (дэйвмаоит CaSiO<sub>3</sub> [Zedgenizov et al., 2014; Nestola et al., 2018; Tschauer et al., 2021], джеффбенит [Harris et al., 1997; Armstrong, Walter, 2012; Nestola et al., 2018], фаза *Egg* [Wirth et al., 2007]), определяет необходимость получения новой экспериментальной информации о минералогических и геохимических индикаторах (компонентный состав мантийных минералов, содержание элементов-примесей) материала коры на различных глубинах мантии Земли.

В диссертационной работе основное внимание уделено рассмотрению фазовых ассоциаций, формирующихся при погружении океанических осадков на глубины переходной зоны и нижней мантии Земли в условиях предельно высоких концентраций воды, а также составу минеральных фаз, которые могут рассматриваться как индикаторы корового вещества на различных глубинах.

**Цель работы** – установление фазовых отношений, межфазового распределения элементов и ключевых твердофазовых реакций в многокомпонентных системах: (1) GLOSS, моделирующей трансформации океанических осадков при погружении в зонах субдукции; (2) GLOSS–перидотит, иллюстрирующей взаимодействие корового (осадочного) и мантийного субстратов в широком диапазоне температур и давлений, соответствующем условиям верхней мантии, переходной зоны и самым верхним частям нижней мантии Земли; (3) перидотит/базальт+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, моделирующих ультраосновную и эклогитовую алмазообразующие ассоциации в верхней мантии Земли. В связи с этим в рамках работы были поставлены следующие **задачи**:

(1) экспериментальное моделирование условий корово-мантийного взаимодействия при субдукции осадочного материала, поиск природных аналогов полученных фазовых ассоциаций;

(2) изучение твердофазовых реакций на границе корового и мантийного субстратов, в том числе с участием водосодержащих фаз, выявление минералов-индикаторов корово-мантийного взаимодействия;

(3) приложение полученных результатов к механизму переноса компонентов при глубинной субдукции океанической коры;

(4) установление признаков наследования минералами состава протолита в условиях верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии Земли.

Работа выполнена на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством профессора РАН, доктора геолого-минералогических наук А.В. Боброва. Экспериментальная часть исследований проводилась в Геодинамическом исследовательском центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония) под руководством профессора Т. Ирифуне, а также в Институте геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН. Атомистическое компьютерное моделирование выполнялось под руководством член-корр. РАН, доктора химических наук Н.Н. Еремина.

**Фактический материал.** В основу работы положен экспериментальный материал, полученный автором в 2015–2022 гг. на многопуансонных аппаратах типа Каваи в Геодинамическом исследовательском центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония), а также с использованием аппарата высокого давления типа «наковальня с лункой» НЛ-13Т (тороид) в ГЕОХИ РАН. Выполнено более 50 опытов при  $P = 2,5\text{--}24$  ГПа и  $T = 900\text{--}1800^\circ\text{C}$ . В период 2021–2022 гг. было проведено атомистическое компьютерное моделирование структурных и термодинамических свойств твердых растворов флогопита с его гипотетическими Ti<sup>4+</sup>- и Cr<sup>3+</sup>-миналами. В работе также использовались рентгеноструктурные

данные по синтетическим кристаллам водосодержащих фаз высокого качества, полученные в ходе совместных исследований с Университетом Флоренции (Италия), а также данные ИК спектроскопии для отобранных полиморфов  $Mg_2SiO_4$ , проведенной в рамках сотрудничества с ИГХ СО РАН (Иркутск).

**Научная новизна работы.** В работе впервые выполнены эксперименты, моделирующие корово-мантийное взаимодействие (осадочного и мантийного субстратов) на глубинах, соответствующих переходной зоне и нижней мантии Земли. В ходе экспериментального моделирования определены минеральные ассоциации, указывающие на возможность образования водосодержащих высокоглиноземистых фаз при участии корового (метаосадочного) субстрата при давлениях 18, 24 ГПа. В частности, были синтезированы новые высокоплотные водосодержащие магнезиальные силикаты (*Mg-Egg* [Bindi, Bendeliani et al., 2020] и *Si-Sur* [Bindi, Welch, Bendeliani et al., 2020]), уточнены особенности их состава и структуры. Определены признаки корово-мантийного взаимодействия в ходе субдукции океанического осадка на мантийные глубины. Уточнена диаграмма фазовых трансформаций океанических осадков в диапазоне глубин от 220 до 670 км. Предложены принципиально новые реакции образования водосодержащих фаз, обсуждаемые в рамках анализа межфазового распределения главных и примесных элементов. В результате изучения систем перидотит/базальт+ $K_2CO_3+H_2O$  с добавлением Cr и Ti экспериментально установлена возможность образования титансодержащей слюды в результате привноса корового материала в мантию Земли в ходе субдукции, выявлены индикаторные особенности флогопита по содержанию примесных элементов. Впервые установлены ограничения на вхождение ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  во флогопит в диапазоне 1–7 ГПа и 100–1300°C по восьми изоморфным схемам.

#### **Защищаемые положения:**

1. Взаимодействие мантийного вещества с материалом океанического осадка в ходе субдукции приводит к исчезновению полиморфов  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , образованию стишовита, карбоната и широкого спектра глиноземистых водосодержащих фаз. Поступление воды на глубину осуществляется посредством смены ассоциаций высокоплотных водосодержащих силикатов, сопровождается расширением набора этих фаз и увеличением их общей емкости по содержанию воды в сравнении с менее глубинными мантийными горизонтами.

2. Твердые растворы высокобарных фаз (бриджманит, фазы *D* и *Egg*) являются индикаторами состава протолита на различных мантийных глубинах. Помимо низкого отношения Cr/Ti, на наличие коровой составляющей в мантийных породах может указывать компонентный состав минералов: присутствие  $(Mg,Fe)TiO_3$ ,  $(Mg,Fe,Al)(Al,Si)O_3$  в бриджманитах,  $(Na_2Ca)Ti_2Si_3O_{12}$  – в высокобарных гранатах,  $NaAlSi_2O_6$ ,  $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$ ,  $CaTi^{4+}Al_2O_6$  – в пироксенах,  $MgAlSiO_6H_3$  – в фазе *D*. Корово-мантийное взаимодействие приводит к формированию минеральной ассоциации, близкой к вебстеритовому парагенезису.

3. Содержания примесей хрома и титана в высокобарических слюдах и их кристаллохимические особенности определяются долей корового вещества в областях развития мантийного метасоматоза и являются индикаторами минеральных парагенезисов. Наиболее вероятными схемами вхождения во флогопит ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  в условиях мантии Земли являются:  ${}^{VI}(Mg^{2+}) + 2{}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2{}^{IV}(Al^{3+})$  и  ${}^{VI}(Mg^{2+}) + 2{}^{IV}(Al^{3+}) = {}^{VI}(\square) + 2{}^{IV}(Ti^{4+})$ ;  ${}^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$  и  $3{}^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Al^{3+}) + {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$ . Значительное уменьшение отношения  $Mg/(Al+Ti)$  в мантийном веществе за счет поступления корового материала препятствует образованию флогопита, вместо которого появляется Ti-содержащая диоктаэдрическая слюда.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные экспериментальные данные по моделированию корово-мантийного взаимодействия при 7–24 ГПа имеют непосредственное приложение к решению проблем генезиса водосодержащих фаз мантии Земли, а также транспортировки воды на различные глубины нижней мантии в зонах субдукции. Данные об ассоциациях, составе и структурных особенностях мантийных соединений, синтезированных в настоящей работе, важны для уточнения фазового и химического состава мантии Земли, а также физико-химических свойств ее отдельных участков, в частности, в зонах субдукции. Новые экспериментальные данные могут быть использованы для установления природы протолита высокобарических фаз из включений в алмазах. Результаты экспериментального моделирования редких минеральных парагенезисов с высокотитанистым и высокохромистым флогопитом вносят вклад в решение таких петрологических проблем, как установление условий зарождения кимберлитовых магм и роли летучих в алмазообразующих системах. Рассматриваемые механизмы изоморфного вхождения во флогопит ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  в условиях верхней мантии Земли можно применить при разработке термодинамических моделей многокомпонентных твердых растворов мантийных минералов.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в российских и зарубежных журналах и тезисы 17 докладов в сборниках международных и российских конференций. Основные результаты были представлены на следующих мероприятиях: X, XI, XII Международной школе по наукам о Земле имени Л.Л. Перчука (Миасс, 2015, 2017; Петропавловск-Камчатский, 2022); Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии в ГЕОХИ РАН (Москва, 2016; 2019, 2021, 2022); VI, VIII, IX, X Всероссийских школах молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2015, 2017, 2019, 2020); Международной конференции Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits XXXIV, XXXV, XXXVI (Миасс, 2017; Москва, 2018, 2019); Конференции XXII Meeting of the IMA (Мельбурн, Австралия, 2018), Международных семинарах 4<sup>th</sup> и 5<sup>th</sup> International Seminar “High-Pressure Mineralogy: Theory and Experiment” (Москва, 2022, 2023).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения общим объемом 146 страниц, содержит 11 таблиц и 28 рисунков. Список литературы включает 382 наименования. Таблицы и некоторые пояснительные иллюстрации представлены в 7 приложениях.

**Благодарности.** Автор выражает признательность доктору геолого-минералогических наук, профессору РАН А.В. Боброву за руководство работой, ценные замечания, продуктивные дискуссии и всестороннюю поддержку. За консультации, эффективное содействие, научное сотрудничество автор благодарен члену-корреспонденту РАН Н.Н. Еремину, а также профессорам Л. Бинди (Ун-т Флоренции) и Т. Ирифуне (Ун-т Эхиме). За ценные рекомендации, критические замечания и внимательность к работе автор благодарит О.Г. Сафонова и А.Л. Перчука, а также весь коллектив кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Автор признателен Т. Шинмею и Ю. Чжоу (Ун-т Эхиме), Ю.А. Игнатьеву (ГЕОХИ РАН) за техническую помощь в проведении экспериментов. Автор также признателен ведущему научному сотруднику, к. г.-м. н. В.О. Япаскурту и коллективу лаборатории Локальных методов исследования вещества за помощь в проведении электронно-зондовых исследований, ведущему научному сотруднику, к. ф. н. Р.Ю. Шендрику за помощь в проведении работ по ИК спектроскопии. Исследования, результаты которых вошли в ряд разделов диссертации, выполнены автором при поддержке грантов РФФИ 17-55-50062, 20-55-50011, РНФ 17-17-01169, 21-17-00147.

**Условные обозначения** для большинства фаз приведены в автореферате согласно работе [Wang, 2021]; другие фазы высокого давления: *CaPrv* – перовскит  $\text{CaSiO}_3$  (дэйвмаоит), *fPer* – ферропериклаз  $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ ; *Ti-Mdr* – титансодержащий монтдорит  $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , *K-Hol* –  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  со структурой голландита; высокоплотные водосодержащие фазы: фаза  $\delta$  –  $\text{AlOOH}$ , фаза *H* –  $\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$ , *SuB* – суперводная фаза  $\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_4$ , фаза *D* – твердый раствор в ряду  $\text{MgSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ – $\text{MgAl}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ , *Egg* – фаза *Egg*  $\text{AlSiO}_3\text{OH}$ , *Mg-Egg* – магнезиальная фаза *Egg*  $\text{AlMgSi}_2\text{O}_8\text{H}_3$ , *Si-Sur* – магнезиальный сурсассит с октаэдрически координированным кремнием  $\text{Mg}_4\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_5$ ; *L* – закаленный расплав.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

### Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

В главе представлены имеющиеся сведения о признаках корового материала в природных алмазах, описаны результаты экспериментов прошлых лет по изучению фазовых отношений в водосодержащих системах, приведен обзор данных по водосодержащим фазам мантии Земли, и результатах экспериментов по моделированию корово-мантийного взаимодействия.

В зонах субдукции погружающиеся плиты поставляют на мантийные глубины большие количества летучих ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ), которые выделяются при разложении содержащих их минералов океанической коры под воздействием высоких температур и давлений. Согласно оценкам [Peacock et al., 1990; Wallace et al., 2005; van Keken et al., 2011], не менее  $6,7 \times 10^{11}$  кг/год  $\text{H}_2\text{O}$  поступает на мантийные глубины, по крайней мере, до 240 км, не вовлекаясь в вулканизм островных дуг. Так, важнейшей экспериментальной и геодинамической задачей является установление глубины дегидратации и возможных механизмов транспортировки воды в глубинные геосферы, поскольку даже небольшое количество воды может оказывать значительное влияние на минералогию и динамику мантии Земли [Ohtani, 2020]. Недавние находки водосодержащих фаз, таких как фаза *Egg* [Wirth et al., 2007], водосодержащего рингвудита [Pearson et al., 2014; Gu et al., 2022] и льда VII [Tschauner et al., 2018] во включениях в природных сверхглубинных алмазах являются прямыми минералогическими свидетельствами присутствия структурно связанной воды на глубинах переходной зоны и нижней мантии [Ohtani, 2020].

Эксперименты в простых системах демонстрируют широкие поля стабильности высокоплотных водосодержащих магнезиальных силикатов (фазы DHMS) как по давлению, так и по температуре (например, до 44 ГПа, 2400°C – для фазы *D* [Shieh et al., 2000], 134 ГПа, 2000°C – для фазы  $\delta$  [Ohtani et al., 2001]), что соответствует нижнемантийным условиям. В то же время, стабильность некоторых фаз DHMS в системах водонасыщенного перидотита и базальта ограничена *P–T* параметрами, которые оказываются ниже солидуса таких систем, а также геотерм мантийного клина и условий горячей и холодной субдукции (например, фаза *D* в системе водонасыщенного перидотита [Iwamori, 2004], большинство водосодержащих фаз в системе MORB+ $\text{H}_2\text{O}$  [Litasov, Ohtani, 2005]). Кроме того, некоторые фазы, полученные в простых системах ASH, в частности фазы *Egg*,  $\delta$  [Eggleton et al., 1978; Suzuki et al., 2000; Sano et al., 2004; Pamato et al., 2015; Fukuyama et al., 2017], не характерны для систем перидотит/базальт+ $\text{H}_2\text{O}$  [например, Litasov, Ohtani, 2007 и ссылки в ней], однако оказываются стабильными в системах, моделирующих пелагические осадки до 18 ГПа [Ono et al., 1998; Schmidt, Poli, 1998].

Идея взаимодействия мантийного вещества и материала океанической коры в ходе субдукции не новая [Takahashi, Kushiro, 1983]. Накоплен ряд экспериментальных результатов [например, Sekine, Wyllie, 1982; Rapp et al., 1999; Перчук и др., 2013; Zhang et al., 2015; Gervasoni et al., 2017], демонстрирующих появление реакционных контактов при частичном плавлении материала коры и мантийном метасоматозе. В последнее время в качестве метасоматирующего агента часто рассматривают участие осадочного вещества (пелагических осадков), представляющего самую верхнюю часть офиолитового разреза и несущего в своем составе колоссальные объемы летучих компонентов [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2018; Perchuk et al., 2019; 2020]. В таких



исследованиях в качестве модельной системы выступает GLOSS (GLObal Subducted Sediment) [Plank, Langmuir, 1998] – глобальный (среднестатистический) субдуцированный океанический осадок, химический состав которого близок к составу верхней части континентальной коры. Тем не менее, эти исследования охватывают  $P$ – $T$  диапазон, соответствующий лишь условиям верхней мантии (2,9–12 ГПа), а результаты для условий нижней мантии и переходной зоны отсутствуют. В связи с этим, в рамках диссертации проведено изучение многокомпонентных систем GLOSS и GLOSS–перидотит при давлениях, соответствующих условиям верхней мантии (7, 12 ГПа), переходной зоны (18 ГПа) и самой верхней части нижней мантии Земли (24 ГПа). Значительное внимание уделено характеристике фазовых ассоциаций, возникающих вблизи границы переходной зоны и нижней мантии Земли в связи с необходимостью получения новой количественной информации о фазах – потенциальных поставщиках воды в глубинные геосферы, и с целью выявления особенностей их состава при кристаллизации в контрастных мантийном и коровом субстратах.

При изучении фазовых ассоциаций высоких давлений важное значение имеет установление индикаторных признаков минералов, наследующих состав протолита. Одним из таких минералов является флогопит, образование которого глубинных породах связывают с мантийным метасоматозом. Примеси  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  в этой слюде являются типоморфными для корового и мантийного субстратов, соответственно [Соболев и др., 2009]. Кристаллизация слюд в карбонатно-силикатных водосодержащих системах и их парагенезисы в верхнемантийных породах изучались в экспериментах с участием водного флюида с растворенными калиевыми компонентами [Safonov, Butvina, 2013; Gorbachev et al., 2019; Saha, Dasgupta, 2019]. Значительное внимание в экспериментальных работах было уделено процессам флогопитизации и карбонатизации [Safonov et al., 2019], изучению продуктов реакций карбонатитовых и кимберлитовых расплавов с перидотитом [Odling et al., 1995], а также установлению условий стабильности флогопита в присутствии карбоната [Wendland, Eggler, 1980; Ulmer, Sweeney, 2002; Enggist et al., 2012; Enggist, Luth, 2016; Sokol et al., 2017].

## **Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ**

Экспериментальное исследование систем GLOSS и GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа и 900–1400°C проведено в Геодинамическом Исследовательском Центре Института Эхиме (Мацуяма, Япония) с использованием многопуансонных аппаратов высокого давления типа Kawai Orange 1000-, 2000- и 3000-t. Нагрев образцов осуществлялся с помощью трубчатого  $LaCrO_3$  нагревателя, контроль температур производился по термопарам  $W_{97}Re_3$ – $W_{75}Re_{25}$ , которые помещались в центр нагревателя между двумя рениевыми капсулами со стартовыми смесями. Одна Re-ампула заполнялась смесями в последовательности перидотит–GLOSS–перидотит, в соотношении 1:1:1, вторая ампула полностью заполнялась смесью

GLOSS. Эксперименты в системах перидотит + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O и базальт + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O проводились при 7 ГПа и 900–1200°C с использованием установки типа «наковальня с лункой» в ГЕОХИ РАН. Нагрев осуществлялся с помощью графитового нагревателя с цилиндрической полостью, являющейся ампулой. Температура контролировалась по калибровочной кривой зависимости от мощности тока нагрева, построенной с помощью термпары Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>/Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub> (ПР30/6). Закалка осуществлялась путем мгновенного отключения напряжения. Стартовые составы представляли собой смеси оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, MgO, CaO), гидроксидов (Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>), карбонатов (CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> в пропорциях, соответствующих заданным составам изучаемых систем (табл. 1).

**Таблица 1.** Стартовые составы для экспериментальных систем GLOSS, GLOSS-перидотит, перидотит/базальт+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, приведенные к 100 мас.%

	GLOSS	перидотит	перидотит+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	базальт + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	58,66	44,99	30,78	36,01
TiO <sub>2</sub>	0,62	-	-	1,16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,5	0,67	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,93	3,39	2,60	10,89
FeO	5,22	11,27	7,55	7,45
MnO	0,32	-	-	-
MgO	2,49	37,17	26,65	5,41
CaO	5,96	2,41	2,14	8,07
Na <sub>2</sub> O	2,44	0,27	0,19	-
K <sub>2</sub> O	2,04	-	19,67	20,45
CO <sub>2</sub>	3,02	-	9,19	9,5
H <sub>2</sub> O	7,30	-	0,57	1,01

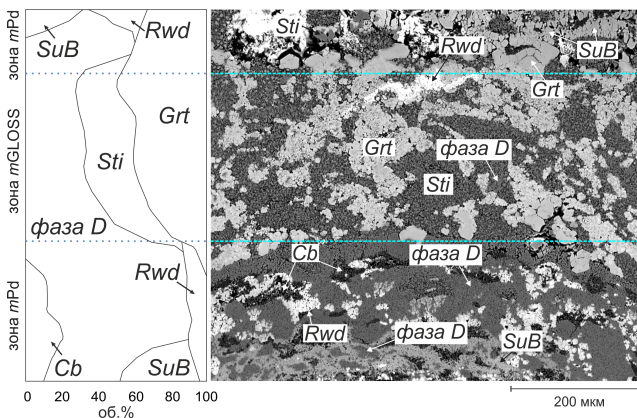
Образцы исследовались с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (геол. ф-т МГУ), монокристалльной рентгеновской дифракции (ун-т Флоренции) и ИК спектроскопии (ИГХ СО РАН). Механизмы вхождения примесей во флогопит исследовались с использованием методов атомистического компьютерного моделирования, реализованных в программе GULP (General Utility Lattice Program) [Gale, Rohl, 2003].

### Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСАДКА И МАНТИЙНОГО ПЕРИДОТИТА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ, ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

#### 3.1. Фазовые отношения в системах GLOSS и GLOSS-перидотит при 7–24 ГПа и 900-1400°C

Продукты опытов в системе GLOSS представляют собой мелкокристаллический агрегат, при 7 ГПа сложенный гранатом, пироксеном, коэситом и аксессуарным рутилом. С увеличением давления наблюдается образование водосодержащих фаз: при 12 ГПа ассоциация включает фазу *Egg* (кианит отсутствует). При 18 и 24 ГПа фаза *Egg* сменяется фазами *D* и  $\delta$  в ассоциации со *Sti+Grt* (при 18 ГПа) и *Sti+CaPrv+K-Hol* (при 24 ГПа).

В сэндвичевых экспериментах при 7–24 ГПа и 900–1400°C результатом взаимодействия перидотита с модельным GLOSS является отчетливое образование трех зон в соответствии с закладкой стартовых смесей в ампулу: (рис. 1) две зоны метаперидотита (*mPd*) и зона измененного осадка (*mGLOSS*).



**Рис. 1.** Зональность и фазовый состав образца, полученного в системе GLOSS-перидотит при 18 ГПа и 1200°C. Синие пунктирные линии – границы зон. Изображение в отраженных электронах.

Для некоторых образцов характерна асимметрия фазовых ассоциаций в зонах *mPd*, обусловленная разницей температур на горячем и холодном конце ампулы. Кроме того, наличие ярко выраженной реакционной зоны между материалом GLOSS и перидотита установлено не для всех продуктов опытов, и реакционные эффекты в большинстве случаев проявлены только в зоне *mGLOSS*, которая частично или полностью переработана. Ввиду этих особенностей, в работе зона *mGLOSS* рассматривается как реакционная область, и принято упрощение: зона *mGLOSS* подразумевает парагенезисы, возникшие в ходе реакционного взаимодействия контрастных модельных составов. Сравнение ассоциаций *mGLOSS* с соответствующими фазовыми ассоциациями системы «чистого» GLOSS позволяет выявить особенности взаимодействия осадка и перидотита.

Зона метаперидотита при 7 ГПа представлена кристаллическим агрегатом пироксена, в котором наблюдаются кристаллы *Coe*, *Grt* и *Cb*. С увеличением давления граница между зонами проявлена слабее и в общем виде намечается следующая смена ассоциаций:  $Px+Grt+Cb+Wds$  (12 ГПа) → фаза  $D+Rwd+Grt+Cb+SuB$  (18 ГПа) → фаза  $D+CaPrv+Cb+SuB+Sti+Mws$  (24 ГПа). Зона метаосадка отличается от продуктов опытов в системе чистого GLOSS отсутствием кианита (при 7 ГПа), *SuB* и *Egg* (при 12 и 18 ГПа), вместо которых присутствуют фазы *D* и  $\delta$ ; для остальных фаз отмечаются те же закономерности изменения содержания и размера фаз с увеличением температуры и давления. Отдельного внимания заслуживает результат взаимодействия перидотита с модельным GLOSS при 24 ГПа и 1400°C, при котором преобладающим минералом становится бриджманит, находящийся в ассоциации с *CaPrv*, *Sti* (зона *mPd*) и широким спектром водосодержащих высокоглиноземистых фаз – *D*,  $\delta$ , *SuB*, *Egg* (зона *mGLOSS*).

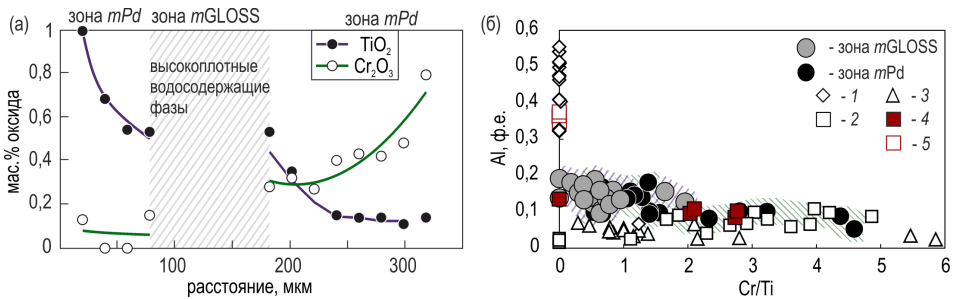
### 3.2. Особенности состава фаз в системах GLOSS и GLOSS–перидотит

Для большей части фаз, синтезированных в изучаемых системах, характерны широкие вариации составов, что определено не только их принадлежностью к различным зонам (субстратам), но и перераспределением элементов между реагирующими зонами. Наиболее ярко изменение состава фаз, кристаллизующихся в различных протолитах, проявлено для граната, пироксена, бриджманита и фазы D.

*Гранаты* преимущественно мэйджоритового состава (до 3,5 ф.е. Si при 18 ГПа), образованные в зонах *mPd*, *mGLOSS* и системе GLOSS, различаются по составу как главных, так и примесных компонентов. В зоне метаосадка и системе GLOSS для гранатов характерны более высокие содержания гроссулярового и алмандинового компонента, меньшая доля мэйджорита, более высокие концентрации титана (до 1,5 мас.% TiO<sub>2</sub> – *mGLOSS*, до 1,4 мас.% TiO<sub>2</sub> – GLOSS) и натрия (до 1,4 мас.% Na<sub>2</sub>O – GLOSS, 1,0 мас.% Na<sub>2</sub>O – *mGLOSS*) в сравнении с хромсодержащими (до 3,0 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) гранатами (менее 0,5 мас.% TiO<sub>2</sub> и 0,6 мас.% Na<sub>2</sub>O) метаперидотитовой зоны.

*Пироксены* представлены двумя сериями: низкокальциевыми (low-CaPx: до 0,15 мас.% CaO), характерными преимущественно для зоны *mPd*, и высококальциевыми (high-CaPx: более 2,28 мас.% CaO), обнаруженными в системе GLOSS и зоне *mGLOSS*. High-CaPx насыщены жадеитом (до 85 мол.% *Jad* – GLOSS, 37 мол.% *Jad* – *mGLOSS*), в системе GLOSS избыток глинозема в пироксенах указывает на присутствие молекулы Чермака, в зоне *mGLOSS* – избыток натрия определяет компонент Na(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [Matrosova et al., 2016]. Различие составов минерала из разных зон хорошо заметно по примеси титана (до 0,68 мас.% TiO<sub>2</sub> – *mPd*, до 1,8 мас.% TiO<sub>2</sub> – *mGLOSS*).

*Бриджманит* был получен только в системе GLOSS–перидотит при 1400°C и характеризуется относительно узким диапазоном составов, соответствуя по магниальности Mg# = 79–95% составам Mg-перовскитов из включений в алмазах (Mg# = 84–95%). Основное различие между зонами *mPd* и *mGLOSS* выражено в содержании примесей: до 0,8 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зоне *mPd* и до 0,3 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зоне *mGLOSS* (рис. 2). При этом бриджманиты занимают промежуточное положение по содержанию алюминия (до 7,4 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и титана (до 0,8 мас.% TiO<sub>2</sub>) между бриджманитами, синтезированными в системах состава MORB (до 6,7–14,8 мас.% TiO<sub>2</sub> и 19,2 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Litasov, Ohtani, 2005; Hirose, Fei, 2002; Ono et al., 2001; Litasov et al., 2004; Hirose et al., 1999] и в опытах по частичному плавлению перидотита (до 0,4 мас.% TiO<sub>2</sub> и 4,9 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Litasov, Ohtani, 2003; Wang, Takahashi, 2000; Wood, 2000], а также включениями Mg-перовскитов в природных алмазах (до 0,3 мас.% TiO<sub>2</sub> и 3,2 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Zedgenizov et al., 2015; Stachel et al., 2000; Hutchinson, 1997; Zedgenizov et al., 2020; Haymann et al., 2005; Kaminsky et al., 2001].



**Рис. 2.** Особенности состава бриджманитов, полученных в системе GLOSS-перидотит: (а) профили концентраций  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зонах *mGLOSS* и *mPd* (обр. 3157, 24 ГПа, 1400°С), (б)  $\text{Cr/Ti-Al}$ , ф.е., сопоставление наших результатов с составами *Bdm* из (1) экспериментов в системе MORB [Ono et al., 2001; Hirose, Fei, 2002; Litasov et al., 2004; Litasov, Ohtani, 2005], (2) в перидотитовых системах [Wang, Takahashi, 2000; Wood et al., 2000; Litasov, Ohtani, 2003], (3) включений в природных алмазах перидотитового парагенезиса [Hutchinson, 1997; Stachel et al., 2001; Kaminsky, 2001; Nauman et al., 2005; Zedgenizov et al., 2015; 2020]. Красными значками обозначены стартовые составы экспериментальных систем (4) перидотита и (5) MORB, согласно вышеперечисленным литературным источникам.

Фаза *D* синтезирована в обеих системах при давлениях 18 и 24 ГПа и представлена двумя разновидностями с общей формулой  $\text{Mg}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_6\text{H}_{2+2x}$ : высоко- (до 33,4 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и низкоглиноземистой (до 8,3 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Низкоглиноземистая фаза *D* характерна в основном только для зоны *mPd*, а высокоглиноземистая фаза *D* – для *mGLOSS* и системы чистого GLOSS. Максимальные концентрации титана составляют 0,2 мас.%  $\text{TiO}_2$  в зоне *mPd*, и 0,9 мас.%  $\text{TiO}_2$  в *mGLOSS* и в системе GLOSS, уменьшаясь с температурой.

Фаза *Egg* с составом, близким к идеальному  $\text{Al}_{1.00}\text{Si}_{0.97}(\text{Mg,Fe})_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4\text{H}_{1.02}$ , обнаружена только в экспериментах в системе чистого GLOSS при 12 и 18 ГПа. В системе GLOSS–перидотит при 24 ГПа и 1400°С в зоне *mGLOSS* обнаружена новая Mg-содержащая фаза *Egg* с общей формулой  $\text{M}^{3+}_{1-x}\text{M}^{2+}_x\text{SiO}_4\text{H}_{1+x}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Al, Cr}$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Mg, Fe}$ ), при  $x = 0,35$  [Bindi, Bendeliani et al., 2020]. Содержание даже малых примесей магниального компонента Mg-*Egg* приводит к накоплению в фазе *Egg* более высоких концентраций воды (до 10,2 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$  по результатам настоящего исследования) по сравнению с фазой состава  $\text{AlSiO}_3\text{OH}$  (до 7,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ , по данным [Ono et al., 1998]). В частности, твердый раствор может простирается до идеального крайнего члена  $\text{MgSiH}_2\text{O}_4$ , который представляет собой полиморф фазы *H*.

### 3.3. Особенности химической зональности при взаимодействии GLOSS–перидотит

Наиболее масштабным является перераспределение между зонами Mg и Fe. Как и в работе [Bulatov et al., 2014], концентрации MgO, FeO в зоне метаосадка выше, чем в исходном GLOSS, что контролирует их перераспределение из зоны

*mPd* в зону *mGLOSS*. Аналогичный химический градиент, но проявленный в меньшей степени, характерен для *Cr*. Еще менее выражено перераспределение *Si* и *Al*, которые остаются преобладающими для метаосадочного субстрата в сравнении с метAPERИДОТИТОВЫМ. Содержание *Ti* и *Mn* (примесных компонентов *GLOSS*) увеличивается в зоне *mPd* во всем диапазоне давлений. В целом, наблюдается значительная переработка стартовых материалов, при которой нет возможности проследить изменение фазовых ассоциаций внутри зон, как, например, в экспериментах [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2017; Woodland et al., 2018; Perchuk et al., 2019, 2020]. Это позволяет рассматривать полученные фазовые ассоциации в зонах *mGLOSS* и *mPd*, как парагенезисы, соответствующие обедненной *Si* и обогащенной *Mg* и *Fe* верхней части слэба и моделирующие карбонатизацию и гидратацию материала мантийного клина, обогащенного коровым осадочным компонентом (*Ti*, *Mn*, *Si*, *Al*, *Ca*).

#### Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ФЛОГОПИТА В СВЯЗИ С ПРОЦЕССАМИ КОРОВО-МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Эксперименты в карбонатно-силикатных системах перидотит/базальт +  $K_2CO_3 + H_2O$  при давлении 7 ГПа и 900–1200°C были направлены на синтез флогопита с типоморфными для корового (*Ti*) и мантийного (*Cr*) субстратов примесями. С целью подтверждения прогнозов реализации различных схем изоморфизма при вхождении ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  во флогопит проведено атомистическое моделирование восьми твердых растворов при 1–7 ГПа и 100–1300°C.

##### 4.1 Высокобарический синтез слюд с примесными элементами

Результатом экспериментов по синтезу слюд при давлении 7 ГПа и 900–1200°C в карбонатно-силикатных системах является образование ассоциаций: *Grt* + *Phl* + *Cb* + *Ol* + *K-Rct* + *L* (в системе перидотит +  $K_2CO_3 + Cr_2O_3 + H_2O$ ) и *Wad* + *Cb* + *ACel* + *Grt* + *L* (в системе базальт +  $K_2CO_3 + TiO_2 + H_2O$ ). Состав слюды в экспериментах варьирует в широких пределах в зависимости от температуры и особенно от стартовых составов.

В базальтовой системе был получен алюмоселадонит с 1,3 мас.%  $TiO_2$  и усредненным составом  $K_{1.96}Ca_{0.04}(Mg_{1.29}Fe_{0.61}Al_{2.04}Ti_{0.06})Si_{7.58}Al_{0.42}O_{20}(OH)_4$ . Содержание алюминия уменьшается с температурой, а титана – растет. Флогопит, синтезированный в экспериментах в перидотитовой системе, характеризуется вариациями по содержанию в нем *Al* и *Si* и представляет собой сложный твердый раствора с компонентом талька  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , содержание которого увеличивается с температурой.  $Mg\# = 85\%$ . Примесь  $Cr_2O_3$  увеличивается с температурой до 0,6 мас.% при 1200°C.

## 4.2 Результаты атомистического моделирования кристаллических структур Ti- и Cr-содержащих флогопитов

Содержание примесей титана и хрома в составе флогопита оказывается крайне информативным в приложении к петрогенезису метаморфических и магматических пород и при обсуждении мантийного метасоматоза [Ferenc et al., 2016; Ventruti et al., 2020]. Вхождение в кристаллическую структуру флогопита и некоторых других триоктаэдрических слюд ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  определяется различными механизмами замещения в тетраэдрической и октаэдрической позициях (табл. 2). Наиболее распространенными [Dumek, 1983; Henry et al., 2005] механизмами замещения, характерных для флогопитов магматических пород, в том числе высокого давления, являются схемы 1–4. Механизмы 5–7, являющиеся комбинацией схем 1–4, и двух основных механизмов, определяющих вхождение алюминия в октаэдрическую позицию:  $VI(R^{2+}) + IV(Si^{4+}) = VI(Al^{3+}) + IV(Al^{3+})$  и  $3VI(R^{2+}) = 2VI(Al^{3+}) + VI(\square)$ , также обсуждаются и рассматриваются в качестве основных для темных слюд из метапелитов высших ступеней [Thu et al., 2016]. Схема 8 (Ti-о-ху замещение) считается одним из ключевых механизмов вхождения титана во флогопит в условиях высоких температур при метаморфизме гранулитовой фации [Dumek et al., 1983; Henry et al., 2005], которой в последнее время уделяется особое внимание [например, Ventruti et al., 2020 и ссылки в ней].

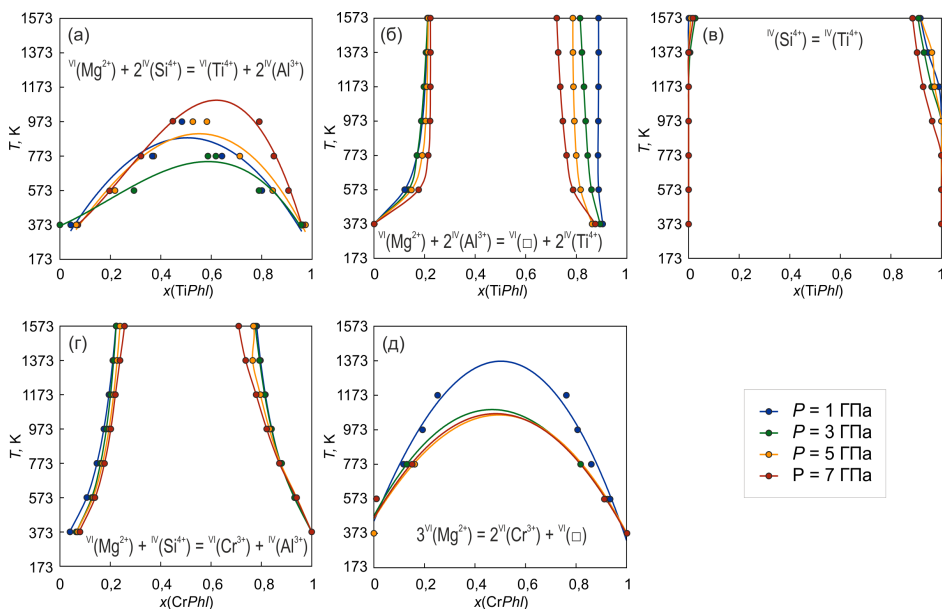
Таблица 2. Механизмы вхождения $Ti^{4+}$ и $Cr^{3+}$ в структуру флогопита и соответствующие миналы			
	Схема изоморфизма	Минал	Ссылка
Вхождение $Ti^{4+}$ во флогопит			
1	$VI(Mg^{2+}) + 2IV(Si^{4+}) = VI(Ti^{4+}) + 2IV(Al^{3+})$	$K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$	[Tracy, Robinson, 1978]
2	$2VI(Mg^{2+}) = VI(Ti^{4+}) + VI(\square)$	$K(Mg, Ti, \square)Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	[Dumek, Albee, 1977]
3	$VI(Mg^{2+}) + 2IV(Al^{3+}) = VI(\square) + 2IV(Ti^{4+})$	$K_2(Mg_5, \square)Ti_2Si_6O_{20}(OH)_4$	[Zhang et al., 1993]
4	$IV(Si^{4+}) = IV(Ti^{4+})$	$KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$	[Kunitz, 1936]
5	$2VI(Al^{3+}) + VI(Mg^{2+}) = 2VI(Ti^{4+}) + VI(\square)$	$K_2\square Mg_3Ti_2Si_4Al_4O_{20}(OH)_4$	[Ikeda, 1990]
6	$VI(Al^{3+}) + IV(Si^{4+}) = VI(Ti^{4+}) + IV(Al^{3+})$	$KMg_2TiAl_3Si_10(OH)_2$	
7	$2VI(Al^{3+}) = VI(Ti^{4+}) + VI(Mg^{2+})$	$K(Mg_5, Ti)Al_4Si_4O_{20}(OH)_4$	[Dumek 1983 и ссылки в ней]
8	$VI(Mg^{2+}) + 2(OH)^- = VI(Ti^{4+}) + 2(O^{2-}) + H_2$	$KMg_2TiSi_3AlO_{12}$	
Вхождение $Cr^{3+}$ во флогопит			
9	$VI(Mg^{2+}) + IV(Si^{4+}) = VI(Cr^{3+}) + IV(Al^{3+})$	$K(Mg_2, Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$	[Ferenc et al., 2016]
10	$3VI(Mg^{2+}) = 2VI(Cr^{3+}) + VI(\square)$	$K(Cr_2, \square)Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	[Guiliani et al., 2016]
11	$3VI(Mg^{2+}) = VI(Al^{3+}) + VI(Cr^{3+}) + VI(\square)$	$K(Al, Cr, \square)_2Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	
12	$IV(Al^{3+}) = IV(Cr^{3+})$	$KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$	

При обсуждении вхождения ионов  $Ti^{4+}$  во флогопит были рассмотрены только схемы 1–4 (табл. 2), так как в работе проводилось моделирование изоморфизма для высокобарического титансодержащего флогопита мантийного происхождения с невысокими концентрациями алюминия в октаэдрической позиции [Arima, Edgar, 1981].

Механизмы вхождения  $Cr^{3+}$  во флогопит слабо освещены в литературе. В частности, рассматриваются только схемы 9 и 10 (например, [Ferenc et al., 2016]) для триоктаэдрических высокоромистых слюд (до 6,54 мас.%  $Cr_2O_3$ ) из листовников Muranska Zdychava). Хромсодержащие флогопиты описаны также во включениях в алмазах (до 3,5 мас.%  $Cr_2O_3$ ) [Соболев и др., 2009] и в других

породах различных геодинамических обстановок, в которых содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  достигает 2,3 мас.% [Delaney, 1980; Shee, 1985; Lorand, Cottin, 1987; Dawson, 2002; Bosi et al., 2012; Guiliani et al., 2016]. Таким образом, в рамках работы, предложены схемы 10, 11, моделирующие два новых гипотетических хромсодержащих минала. Эти схемы являются допустимыми с точки зрения локального баланса зарядов и коррелируют со схемами вхождения титана, однако дополнительные факторы, в том числе энергия предпочтения октаэдрической координации [McClure, 1957], могут накладывать ограничения на их реализацию.

В главе обоснована надежность выбранного модельного потенциала, описаны термодинамические свойства смешения твердых растворов флогопита и гипотетических титан- и хромсодержащих миналов, дана оценка изоморфной емкости флогопита по содержанию  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 3), рассмотрено изменение геометрии структуры в зависимости от концентрации примеси.



**Рис. 3.** Рассчитанные линии сольвусов для твердых растворов титансодержащих (а–в) и хромсодержащих (г, д) флогопитов при давлениях 1-7 ГПа.

## Глава 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты, полученные в настоящей работе, указывают на важность экспериментального моделирования корово-мантийного взаимодействия и позволяют рассмотреть транспорт воды на различные глубины мантии Земли, а также установить критерии привноса материала коры по составу минералов, образующих включения в природных алмазах. В последующих разделах анализируются основные экспериментальные результаты.



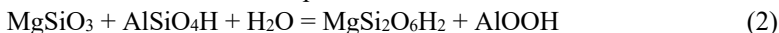
## 5.1 Эволюция фазового состава в системах GLOSS и GLOSS-перидотит с давлением

Изменение фазовых ассоциаций с давлением в системах GLOSS и GLOSS-перидотит в сравнении с фазовыми ассоциациями в системах сухого и водонасыщенного перидотита представлено на рис. 4.

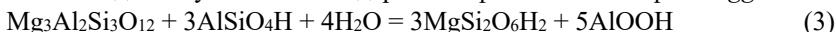
В системе GLOSS верхнемантийная ассоциация гранат, пироксен, коэзит, кианит дает начало последовательной смене водосодержащих фаз с давлением по реакции, согласно которой образуется высокоплотная водосодержащая фаза *Egg*:



Акимотоит, характерный для относительно холодных участков, оказывается нестабилен в водонасыщенной системе при 18 ГПа:



С давлением наблюдается увеличение содержания фазы *D* за счет фазы *Egg* и *Grt*:



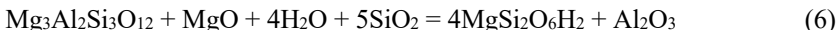
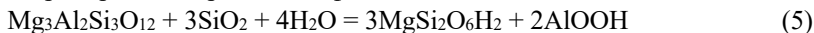
Впервые установленная [Bindi, Welch, Bendeliani et al., 2020] новая высокоплотная водосодержащая фаза *Si-Sur* в ассоциации с фазами *D* и  $\delta$  возникает в результате преобразования *Grt* и фазы *Egg*:



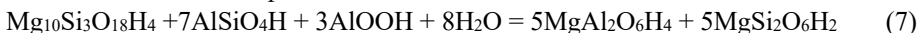
К настоящему моменту экспериментальные данные о стабильности магнезиального сурсассита в водонасыщенной системе, богатой алюминием, отсутствуют при давлениях выше 10 ГПа [Fockenburg, 1998]. Получение этой фазы при 24 ГПа позволяет рассматривать Mg-сурсассит в числе возможных поставщиков воды в нижнюю мантию.

Взаимодействие GLOSS и перидотита при 7 ГПа приводит к появлению магнезита, пироксена и граната, а также исчезновению оливина (в перидотите) и кианита (в GLOSS). При 12 ГПа отсутствие фазы *Egg*, которая характерна для системы GLOSS, определено присутствием больших концентраций MgO в системе, и в зоне *mPd* кристаллизуется вадслеит, в том числе его водосодержащая разновидность.

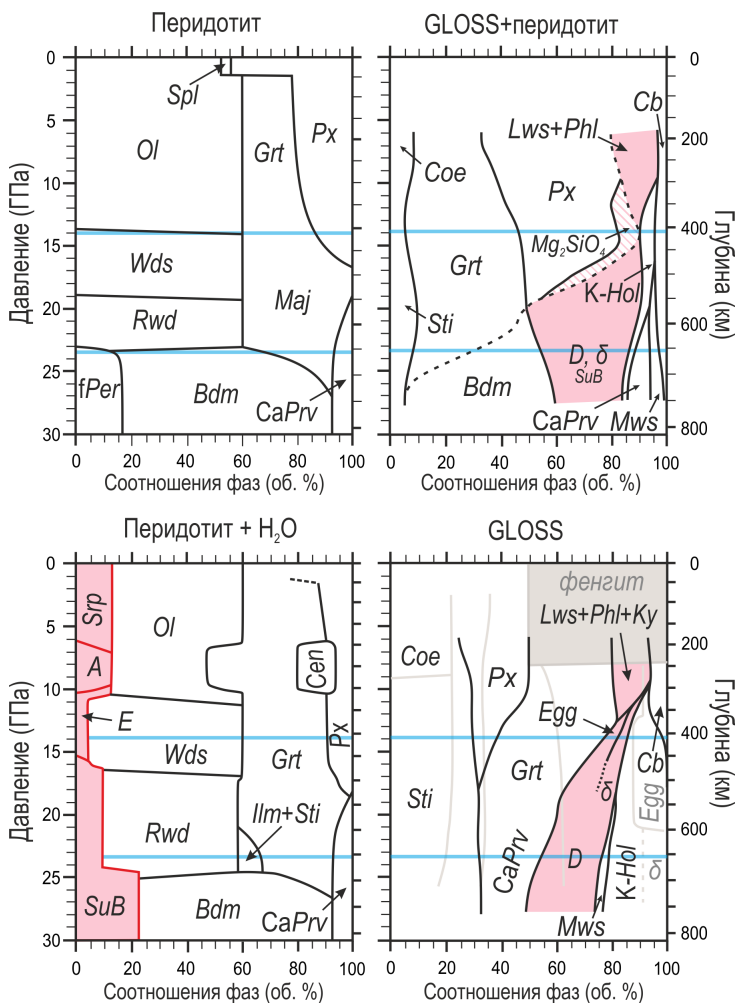
При 18 ГПа акимотоит не будет образовываться согласно классической реакции карбонатизации  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgCO}_3$ , что определяет кристаллизацию *SuB* в метаперидотитовой зоне. Привнос Mg в *mGLOSS* и Si в *mPd* будет контролировать образование фазы *D* в обеих зонах:



Привнос MgO в зону *mGLOSS* дестабилизирует фазу *Egg*, наблюдаемую в экспериментах в системе чистого GLOSS, а избыток глинозема приводит к накоплению алюминия в фазе *D*:



Как известно [Akaogi, 2007], с повышением давления до ~24 ГПа мэйджоритовый гранат сменяется ассоциацией минералов перовскитовой структуры (бриджманита и дэйвмаонта). До 1300°C гранат и фазы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и

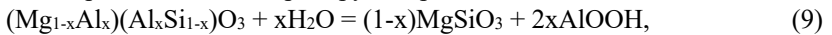


**Рис. 4.** Изменение соотношения фаз с давлением в системах (а) перидотит, (б) перидотит+H<sub>2</sub>O (по данным [Litasov, Ohtani, 2007 и ссылки в ней]), (в) GLOSS-перидотит и (г) GLOSS, согласно результатам экспериментов настоящей работы при 7–24 ГПа и 900–1400°C. Серыми линиями на рисунке (г) обозначены объемные соотношения фаз в метасадке из работ, обобщенных в исследовании [Litasov, Ohtani, 2007]. Объемные содержания фаз получены на основании результатов наших опытов, а также масс-балансовых расчетов с учетом минеральных ассоциаций, полученных в экспериментах прошлых лет (для давлений до 7 ГПа [Sekine, Wellie, 1982; Poli, Smidt 2002; Schmidt, Poli, 2003; Wang, Foley, 2018; Perchuk et al., 2020], для диапазона 7–12 ГПа [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2015]). В соответствии с данными [Komabayashi et al., 2004], выбран следующий температурный градиент: 7 ГПа – 900°C, 12 ГПа – 1100°C, 18 ГПа – 1200°C, 24 ГПа – 1400°C.

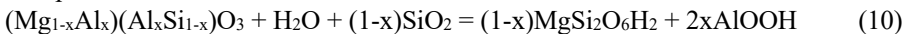
MgSiO<sub>3</sub> отсутствуют в продуктах опытов, а основной объем занимают водосодержащие фазы (*D* и  $\delta$ ). Стабильность приобретает фазовая ассоциация *D*+ $\delta$ +*CaPrv*:



При 1400 °C основной объем образца занимает бриджманит, который является преобладающей фазой в обеих зонах, и лишь в реакционной области на границе между ними начинает количественно уступать водосодержащим высокоглиноземистым фазам. В водосодержащей системе максимальное содержание Al в бриджманите контролируется реакцией



которая определяет массовую кристаллизацию водосодержащих высокоглиноземистых фаз в зоне метаосадка. В общем виде такую реакцию можно представить как:



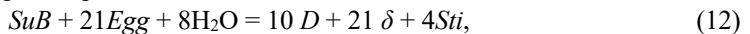
Впервые синтезированная фаза *Mg-Egg* [Bindi, Bendeliani et al., 2020] в ассоциации с *SuB* при отсутствии фазы *D* связана с избытком магния, привнесенного из зоны метаперидотита в зону метаосадка:



Таким образом, важным признаком корово-мантийного взаимодействия при 18 и 24 ГПа является образование высокоглиноземистых водосодержащих фаз. Набор таких фаз контролируется составом системы: *Egg*,  $\delta$ , высокоглиноземистая фаза-*D* в GLOSS, *Mg-Egg* в метаосадке, при его взаимодействии с перидотитом, *SuB*, низкоглиноземистая фаза *D* в метаперидотитовой зоне, подвергшейся влиянию GLOSS.

## 5.2 Фазы DHMS и возможные сценарии транспортировки воды в нижнюю мантию Земли

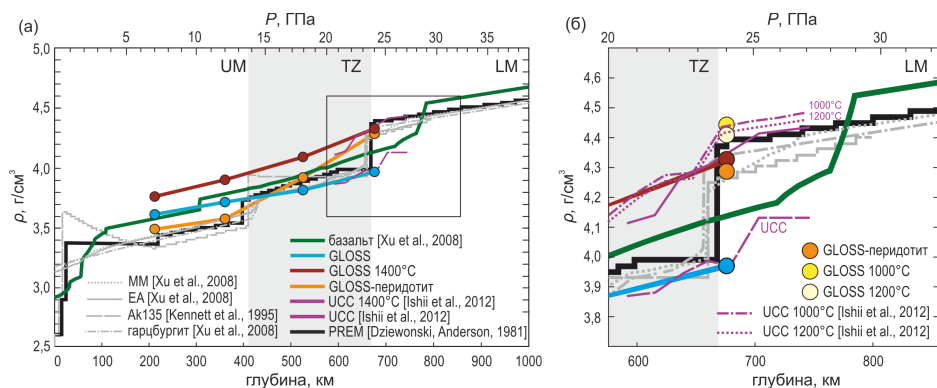
С увеличением давления сопряжены несколько преобразований ассоциаций водосодержащих фаз. Первое из них,



требует дополнительный источник воды, так как ассоциация фаз *D* +  $\delta$  содержит больше воды при 24 ГПа, чем *Egg* и *SuB* при 18 ГПа. Второе связано с эволюцией состава фазы *Egg* в ряду твердого раствора от AlSiO<sub>4</sub>H (обнаружена в экспериментах при 18 ГПа) до полиморфа фазы *H* MgSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (*Mg-Egg* синтезирована в экспериментах при 24 ГПа). Третье преобразование характеризуется сменой ассоциаций фаза  $\delta$  + фаза *D* → фаза  $\delta$  + фаза *H* [например, Liu et al., 2019] в нижнемантийных условиях.

С целью определения возможных механизмов погружения GLOSS и новообразованной фазовой ассоциации, полученной в системе GLOSS–перидотит проведена оценка плотности метаосадка в диапазоне 200–670 км (рис. 5а). Принимая температуру GLOSS равной температуре поверхности океанической литосферы, которая может оказаться даже ниже 1200°C на глубинах,

соответствующих верхней части нижней мантии Земли (например, [Kirby et al., 1996]), можно считать плотность GLOSS выше плотности мантийного вещества, что сделает возможным погружение метаосадка в нижнюю мантию (рис. 5б). Если перидотит мантийного клина оказывается не просто гидратированным, а реагирует с осадочным материалом, то в качестве модели, которая учитывала бы это взаимодействие, вместо простых систем перидотит+H<sub>2</sub>O, следует рассматривать систему GLOSS–перидотит. Стагнация может происходить именно на границе переходной зоны и нижней мантии и не будет затрагивать всю переходную зону, как рассматривается многими исследователями [например, Wang et al., 2018]. Плотность и емкость по содержанию воды для ассоциации *D*+ $\delta$  выше по сравнению с данными параметрами для *Egg* и *SuB*, в связи с чем на границе 660 км возможно образование «водного резервуара» [Ringwood, 1991; Каминский, 2018].



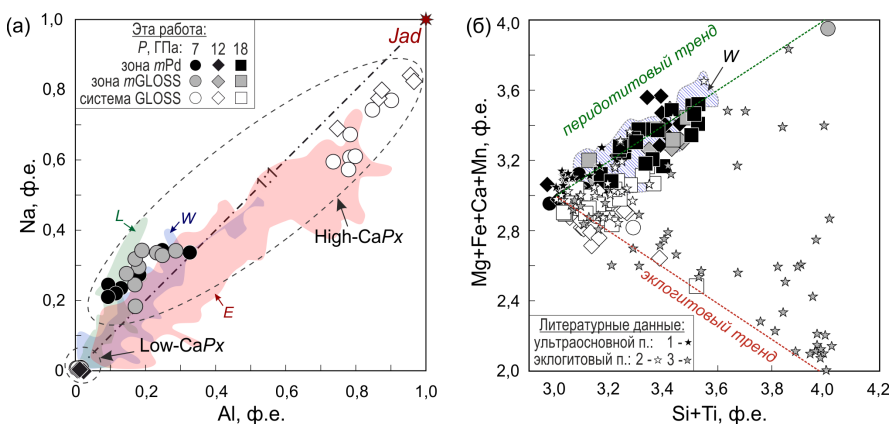
**Рис. 5.** Изменение плотностей модельного GLOSS и фазовой ассоциации в системе GLOSS–перидотит в сравнении с плотностями коровых субстратов [Xu et al., 2008; Ishii et al., 2012] и модельных мантийных систем [Dziewonski, Anderson, 1981; Kennett et al., 1995; Xu et al., 2008]: (а) профили плотностей до глубин 1000 км, (б) сравнение плотностей GLOSS, рассчитанных для условий геотерм холодных субдукционных обстановок в нижнемантийных условиях. UCC – верхняя континентальная кора, MM – механическая смесь базальта и гарцбургита, валовый состав которой соответствует составу пиролита; EA – равновесная ассоциация пиrolита по [Xu et al., 2008].

Несмотря на стабильность фазы *SuB* до давлений 32 ГПа [Ohtani et al., 2003], ее присутствие в нижней мантии маловероятно ввиду более низких плотностей в сравнении с фазами *D* и *Egg*. Таким образом, можно предположить, что *SuB* будет играть ключевую роль при гидратации мантийного клина.

В верхней мантии и переходной зоне вода преимущественно транспортируется в составе фазы *Egg*, присутствие которой характерно только для системы GLOSS. Фаза *D* является основным поставщиком воды на нижнемантийные глубины, где впоследствии фаза *D* и *Egg* будут преобразованы в фазу *H*, которая окажется главным концентратором воды в ассоциации с фазой  $\delta$ .

### 5.3 Особенности состава минералов – индикаторов корово-мантийного взаимодействия

Большинство гранатов и пироксенов, полученных в системе GLOSS, можно отнести к эклогитовой ассоциации, на что указывает присутствие *Jad* и компонента  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}^{4+}_{0.5})\text{AlSiO}_6$  в пироксенах (рис. 6а), и  $(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  – в гранатах (рис. 6б). Составы гранатов, полученных в зоне *mPd*, попадают лишь в крайнюю низкохромистую область дунит-гарцбургитового парагенезиса. Согласно результатам [Матросова, Бенделиани и др., 2019], высокое содержание хрома в гранате недостижимо в протолите с низким отношением Cr/Al, которое дополнительно снижается при взаимодействии с коровым материалом. В итоге, в системе GLOSS–перидотит, гранаты, как и пироксены, в основном попадают в промежуточное пироксенитовое поле (рис. 6). На участие корового материала, в составе пироксена указывает содержание одновременно высоких концентраций Na и Ti в составе компонента  $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ .



**Рис. 6.** Вариации составов фаз, синтезированных в настоящей работе. (а) Состав пироксенов по содержанию Na и Al, ф.е., пунктиром ооконтурены поля Low-CaPx и High-CaPx в соответствии с разделением, описанным в тексте. Штрихпунктирной линией отношение Na/Al = 1:1 (тренд  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{--NaAlSi}_2\text{O}_6$ ). Красными звездочками показаны составы крайних членов твердых растворов пироксенов. Полями ооконтурены диапазоны составов пироксенов из включений в алмазах с разделением по парагенезисам: *L* – лерцолитовый, *W* – вебстеритовый, *E* – эклогитовый, по данным [Stachel, Harris, 2008]; (б) составы гранатов по содержанию Mg+Fe+Mn+Ca – Si+Ti, ф.е., в сравнении с данными по гранатам из включений в природных алмазах (1) ультраосновного, (2) эклогитового парагенезисов [Stachel et al., 2000; 2001; Davies et al., 2004; Pokhilenko et al., 2004; Sobolev et al., 2004] и (3) гранатов, синтезированных в базальтовых системах [Hirose, Fei, 2002; Irifune et al., 1986; Ono, Yasuda, 1996; Gasparik, 1996]. Ооконтурено поле составов граната пироксенитовой ассоциации, по данным [Kiseeva et al., 2016].

Для нижнемантийных условий также можно выделить минералы-индикаторы протолита. Высокие содержания алюминия и титана в бриджманите указывают на его образование при участии корового вещества. Вместе с тем,

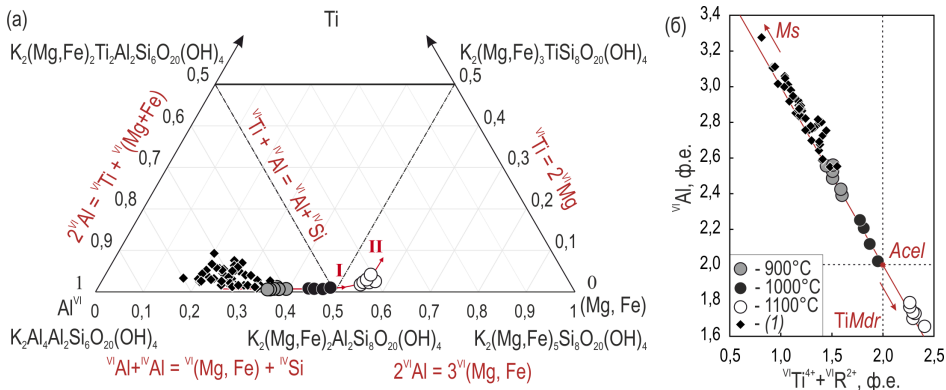
парагенезис с другими фазами (например, фазой *D*) может приводить к перекрытию полей составов (рис. 26), и более чувствительным индикатором парагенезиса в таком случае окажется отношение Cr/Ti. Натрийсодержащий бриджманит, полученный нами в щелочной карбонатно-силикатной системе при 24 ГПа и 1300–1700°C [Bobrov et al., 2023], служит индикатором развития частичного плавления в карбонатизированном мантийном веществе в условиях нижней мантии.

Эффекты состава оказываются важны и для парагенетического разделения водосодержащих фаз, хотя само их появление служит признаком корового субстрата в мантии. Так, например, в системах водосодержащего перидотита или в упрощенных системах MASH и CMASH была получена лишь низкоглиноземистая фаза *D*, а высокоглиноземистые разности образуются только при участии корового (осадочного субстрата) [Liu et al., 2019 и результаты настоящей работы]. Еще одним индикатором корового вещества является присутствие примеси титана в  $MgAl_2O_6H_2$  (до 1 мас.%  $TiO_2$ ). Противоположная тенденция характерна для фазы *Egg*, которая была обнаружена во включении в алмазе [Wirth, et al., 2009], но при этом экспериментально была получена только в системах ASH и моделирующих осадочный материал (GLOSS, пелит). Накопление Mg в составе фазы *Egg*, полученной в настоящей работе, явилось результатом взаимодействия осадочного субстрата с мантийным перидотитом.

#### **5.4 Вхождение титана и хрома в состав мантийных слюд, как пример наследования минералами особенностей химического состава протолита**

##### *Вхождение титана в диоктаэдрические слюды*

Состав диоктаэдрических слюд, синтезированных в системе базальт+ $K_2CO_3+H_2O$ , с увеличением температуры и давления изменяется согласно схеме  ${}^VI Al + {}^{IV} Al = {}^VI(Mg+Fe) + {}^{IV} Si$  (рис. 7а). Примечательно, что в отличие от результатов предыдущих исследований [например, Schmidt, Poli, 1998; Schmidt et al., 2004], показавших нестабильность фенгита в водонасыщенной базальтовой системе при температурах  $>1000^\circ C$ , в наших опытах алюмоселадонит был получен также при  $1100^\circ C$ . Синтетический алюмоселадонит может содержать монтдоритовый компонент  $KMg_{2.5}Si_4O_{10}(OH)_2$  [например, Nazzareni et al., 2008] с  $(Mg + Fe)/{}^VI Al > 1$  и более высокими концентрациями титана по сравнению со слюдой мусковит-алюмоселадонитовой серии при 900 и  $1000^\circ C$  (рис. 7б). Накопление монтдоритового компонента в слюде оказывает существенное влияние на механизм накопления титана (тренд II на рис. 7а) и контролируется вкладом гипотетического минала  $KMg_{1.5}Ti_{0.5}Si_4O_{10}(OH)_2$ , что может стабилизировать диоктаэдрические слюды в область более высоких температур. Механизм изоморфного вхождения можно записать как  $2{}^VI Al = {}^VI Ti^{4+} + {}^VI Mg$ , что является комбинацией схем  $2{}^VI Al = 3{}^VI Mg$  и  ${}^VI Ti^{4+} = 2{}^VI Mg$  (рис. 7а).



**Рис. 7.** Состав Ti-содержащего алумоселадонита, синтезированного в системе базальт– $K_2CO_3 + H_2O$ . (а) Треугольная диаграмма Al–Ti–(Mg, Fe), иллюстрирующая механизмы изоморфного вхождения Al и Ti в октаэдрическую позицию; (б) диаграмма, иллюстрирующая механизм замещения:  $2^{VI}Al = ^{VI}Ti + ^{VI}(Mg+Fe)$ , где  $R^{2+} = (Mg+Fe+Ca)^{2+}$  – сумма двухвалентных катионов.

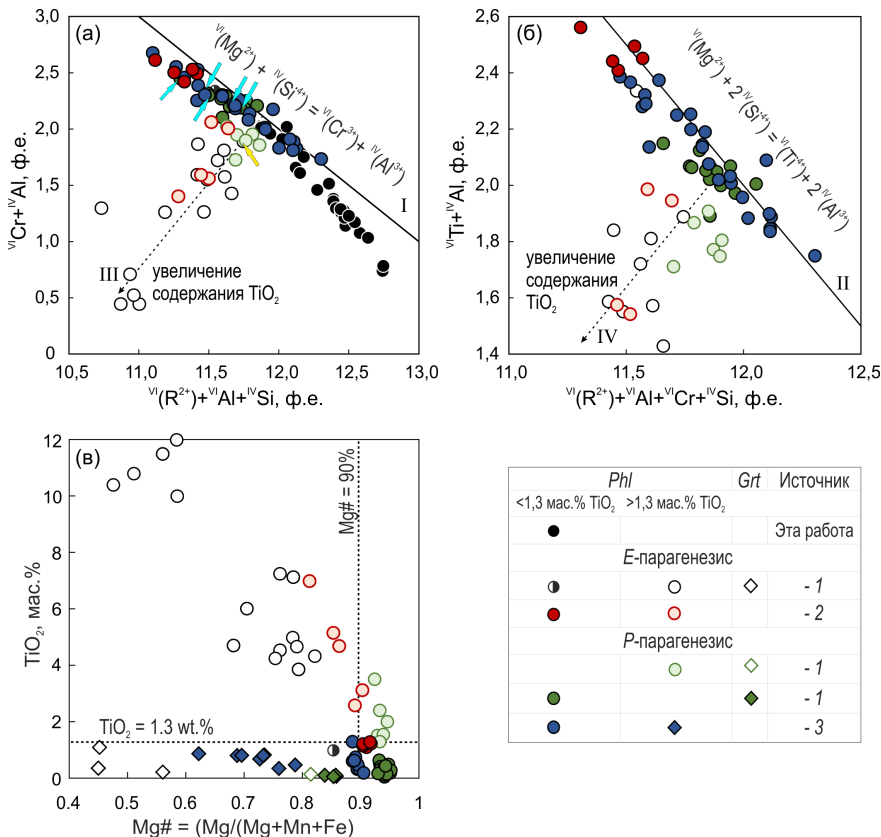
### *Вхождение хрома в триоктаэдрические слюды*

В большинстве хромсодержащих флогопитов из включений в алмазах [Соболев и др., 2009], синтезированных в различных экспериментальных системах [Foley, Pertermann, 2021; Shatskiy et al., 2022], а также полученных в настоящем исследовании, реализуется схема изоморфизма:  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$ , что согласуется с результатами атомистического моделирования, согласно которому, накопление хрома требует меньших энергетических затрат при замещениях:  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$  и  $3^{VI}(Mg^{2+}) = ^{VI}(Al^{3+}) + ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{VI}(\square)$ . Показано [Bendeliani et al., 2022], что вхождение высоких концентраций хрома (более 5,5 мас.%  $Cr_2O_3$ ) будет сопровождаться увеличением числа вакансий в октаэдрической позиции с ростом доли компонента  $K(Al,Cr,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$ . Такие высокохромистые слюды могут являться переходными между ди- и триоктаэдрическими слюдами.

*Конкурентные взаимоотношения  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  в составе флогопита и приложение результатов к природным слюдам*

Накопление титана до 1,3 мас.% преимущественно реализуется по схеме  $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$  (рис. 8а), что согласуется с результатами проведенного атомистического моделирования [Bendeliani et al., 2023], и не оказывает влияния на механизм вхождения ионов  $Cr^{3+}$  во флогопит.

Увеличение концентраций титана в составе хромсодержащих флогопитов выше 1,3 мас.%  $TiO_2$  сопровождается преобразованием слюды в менее магнезиальную разность (рис. 8б), что затрудняет вхождение хрома в структуру минерала из-за конкурентных отношений ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$ , которые замещают магний в октаэдрической позиции.



**Рис. 8.** Состав флогопитов, синтезированных в системе перидотит– $K_2CO_3 + H_2O$  при 7 ГПа и 900–1200°C в сравнении с данными по составу флогопитов (1) из включений в природных алмазах [Giardini et al., 1974; Gurney et al., 1979; Meyer et al., 1986; Sobolev et al., 1997; 1998, 2009; Leost et al., 2003; Weiss et al., 2010] и из некоторых экспериментальных исследований: (2) Foley, Pertermann (2021); (3) Shatskiy et al. (2022). Изоморфные схемы: (а)  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$ , (б)  $^{VI}Mg + 2^{IV}Si = ^{VI}Ti + 2^{IV}Al$ . Сплошные линии на (а) и (б) – твердые растворы флогопита с его хромистым и титанистым миналами:  $K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$  и  $K(Mg_2,Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$ , соответственно. Черные пунктирные линии со стрелками указывают на увеличение концентраций титана. Желтые и синие стрелки на (а) – флогопиты с наличием и отсутствием ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрической позиции, соответственно. (в) Диаграмма зависимости  $Mg\#-TiO_2$  для разделения на эклогитовый (Е) и перидотитовый (Р) парагенезис.

Так, схема  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$  становится нереализуемой, а накопление титана приводит к образованию вакансии в октаэдрической позиции, что приводит к невозможности накопления одновременно высоких концентраций титана и хрома во флогопите. Это может объяснить особенности состава флогопитов из включений в алмазах, в которых максимальные концентрации  $TiO_2$



в слюдах эклогитового парагенезиса в несколько раз превышают содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  во флогопитах перидотитовой ассоциации [Соболев и др., 2009]. Таким образом, высокая степень обогащения мантии титаном за счет корового материала практически исключает возможность присутствия значительных концентраций хрома в составе слюды. Сравнительный анализ полученных результатов атомистического моделирования с имеющимися литературными данными [Konzett, 1997; Koval et al., 1988; Griffin et al., 2009; Соболев и др., 2009; Ferenc et al., 2016; Butvina et al., 2019; Safonov et al., 2019] показал, что высокие концентрации титана, сопровождающиеся образованием вакансии в октаэдрической позиции, могут накапливаться только посредством схем, при которых титан присутствует в тетраэдрах, в частности,  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$  и  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + 2\text{OH}^- = \text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ , а схема  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  оказывается реализуемой только при элемента в микроконцентрациях.

Результаты исследований подтверждают идею Н.В. Соболева о возможности использования состава флогопита для разграничения алмазов на парагенетические ассоциации [Соболев и др., 2009]. В то же время, показано, что магнезиальность флогопита нельзя рассматривать в качестве единственного надежного индикатора протолита, так как в сложных водонасыщенных карбонатных системах присутствие многокомпонентного карбоната оказывает влияние на перераспределение Mg и Fe между сосуществующими гранатом, карбонатом и флогопитом [Bobrov, Litvin, 2009; Shatskiy et al., 2022], что приводит к уменьшению магнезиальности слюды. По этой причине более предпочтительным при отнесении минерала к тому или иному парагенезису (рис. 8в) оказывается разграничение флогопитов по содержанию типоморфных Ti и Cr.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение систем GLOSS и GLOSS-перидотит, моделирующих трансформации океанических осадков в зонах субдукции до нижнемантийных условий и их реакционное взаимодействие с мантийным субстратом показало, что при реализации наиболее водонасыщенного сценария поступление воды на глубину сопряжено с последовательной сменой ассоциаций водосодержащих фаз. Проведенные исследования показали, что на глубине 670 км может быть стабильна ассоциация, определяющая возможность существования нижнемантийного «водного резервуара». Условия кристаллизации и составы граната, пироксена, бриджманита и водосодержащих фаз определяют возможность их использования в качестве индикаторов протолита при разграничении высокобарных минеральных ассоциаций, в том числе образующих включения в природных алмазах. В результате изучения систем перидотит/базальт+ $\text{K}_2\text{CO}_3$ + $\text{H}_2\text{O}$  экспериментально установлены индикаторные особенности флогопита по содержанию (Cr и Ti) примесных элементов и оценены механизмы вхождения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в состав высокобарических слюд.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

(статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных АК МГУ)

1. Матросова Е.А., **Бенделиани А.А.**, Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатьев Ю.А. Фазовые отношения при плавлении модельного пиролита в связи с проблемой образования высокохромистых гранатов (эксперимент при 2.5, 3.0 и 7.0 ГПа и 1400-1800°C. Геохимия. 2019. Т. 64, №9, С. 974-985. DOI: [10.31857/S0016-7525649974-985](https://doi.org/10.31857/S0016-7525649974-985) (1 авт.л.) [*Импакт-фактор RINC 1.493*] Доля участия 0.5.

2. Еремин Н.Н., Гостищева Н.Д., Бобров А.В., **Бенделиани А.А.**, Бурова А.И. Оценка вхождения ионов  $Ti^{4+}$  в состав мантийных гранатов: результаты атомистического моделирования // Кристаллография. 2021. Т. 66, №1. С. 48-51. DOI: [10.31857/S0023476121010057](https://doi.org/10.31857/S0023476121010057) (0.32 авт.л.) [*Импакт-фактор RINC 0.89*] Доля участия 0.3.

3. Bindi L., **Bendeliani A.**, Bobrov A., Matrosova E., Irifune T. Incorporation of Mg in Phase Egg,  $AlSiO_3OH$ : Toward a new polymorph of Phase H,  $MgSiH_2O_4$ , a carrier of water in the deep mantle // American Mineralogist. 2020. V. 105. P. 132-135. DOI: [10.2138/am-2020-7204](https://doi.org/10.2138/am-2020-7204) (0.57 авт.л.) [*Impact Factor JCR 3.07*] Доля участия 0.5.

4. Bindi L., Welch M.D., **Bendeliani A.A.**, Bobrov A.V. Si-rich Mg-sursassite  $Mg_4Al_5Si_7O_{23}(OH)_5$  with octahedrally-coordinated Si: a new ultra-high-pressure hydrous phase // American Mineralogist. 2020. V. 105. P. 1432-1435. DOI: [10.2138/am-2020-7533](https://doi.org/10.2138/am-2020-7533) (0.57 авт.л.) [*Impact Factor JCR 3.07*] Доля участия 0.3.

5. **Bendeliani A.A.**, Bobrov A.V., Bindi L., Eremin N.N. Ti and Cr in high-pressure mica: Experimental study and application to the mantle assemblages // Petrology. 2022. V. 30. Suppl. 1. P. S157-S173. DOI: [10.1134/S0869591123010113](https://doi.org/10.1134/S0869591123010113). (1.54 авт.л.) [*Impact Factor JCR 1.3*] Доля участия 0.8.

6. **Bendeliani A.A.**, Eremin N.N., Bobrov A.V. Mechanisms and conditions of Ti and Cr incorporation in mantle phlogopite: the results of atomistic simulation // Physics and Chemistry of Minerals. 2023. V. 50. N. 8. DOI: [10.1007/s00269-023-01232-x](https://doi.org/10.1007/s00269-023-01232-x). (1.38 авт.л.) [*Impact Factor JCR 1.75*] Доля участия 0.8.

7. Bobrov A.V., Tamarova A.P., Bindi L., Matrosova E.A., **Bendeliani A.A.**, Kogarko L.N., Irifune T. Na-bearing bridgmanite: Synthesis, phase relations and application to the origin of alkaline melts in the uppermost lower mantle // Lithos. 2023b. V. 444-445. N. 107101. DOI: [10.1016/j.lithos.2023.107101](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107101) (1.35 авт.л.) [*Impact Factor JCR 4.02*] Доля участия 0.3.

(избранные тезисы докладов)

1. **Бенделиани А.А.**, Сироткина Е.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А. Синтез граната мэйджорит-кноррингитового состава при 7 ГПа и 1600-1900°C // X Международная Школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л.Перчука, сборник тезисов, г. Миасс, 2015. С. 11–11.

2. **Бенделиани А.А.**, Сироткина Е.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатьев Ю.А., Кадик А.А. Фазовые отношения и межфазовое распределение хрома в модельном пиролите при 7 и 3 ГПа и 1400–1900°C // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). ГЕОХИ РАН, Москва. 2016. С. 5–6.

3. **Bendeliani A.A.**, Sirotkina E.A., Bobrov A.V. Phase relations and formation of Cr-rich phases upon melting of model pyrolite at 2.5-7.0 GPa and 1400-1900°C // *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits Proceedings of XXXIV International Conference*. GEOKHI RAS, Miass, Russia. 2017. P. 39–39.

4. **Бенделиани А.А.**, Бобров А.В., Сироткина Е.А., Каргальцев А.А., Игнатев Ю.А.. Фазовые отношения при плавлении модельной системы GLOSS-перидотит при верхнемантийных РТ-параметрах // VIII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» Сборник материалов. Черноголовка. 2-3 ноября, 2017. С. 23–26.

5. **Бенделиани А.А.**, Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т. Высокоглиноземистые водосодержащие фазы мантии Земли (по результатам экспериментов в системе GLOSS-перидотит при 18, 24 ГПа и 1000-1400°C // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). ГЕОХИ РАН, Москва. 2020. С. 9-12.

6. **Бенделиани А.А.**, Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т. Образование высокоглиноземистых водосодержащих фаз в мантии Земли – признак корово-мантийного взаимодействия // *Материалы XI Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*. ИЭМ РАН, Черноголовка. 2020. С. 38-40.

7. **Бенделиани А.А.**, Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т. Признаки корово-мантийного взаимодействия: результаты экспериментов при 7-24 ГПа // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021). ГЕОХИ РАН Москва. 2021. С. 9-12.

8. **Бенделиани А.А.**, Бобров А.В., Бинди Л., Еремин Н., Ирифуне Т. Взаимодействие перидотита и материала океанической коры в условиях мантии Земли // *Материалы XII Международной Школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л.Перчука*. Петропавловск-Камчатский. 2022. С. 18–18.

9. **Bendeliani A.A.**, Eremin N.N., Bobrov A.V. Titanium and chromium in mantle phlogopites // 4th International Seminar “High-Pressure Mineralogy: Theory and Experiment”. Ed. by A. V. Bobrov. КДУ. Москва, 2022. P. 5–6.

10. **Бенделиани А.А.**, Еремин Н.Н., Бобров А.В. Титан и хром в составе мантийных флогопитов: результаты экспериментов и атомистического компьютерного моделирования // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). ГЕОХИ РАН Москва. 2022. С. 5-9.