

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

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

МОСКВА–2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	9
1.1. Признаки корового материала в алмазах.....	9
1.2. Результаты экспериментов по изучению фазовых отношений в водосодержащих системах .....	12
1.3. Водосодержащие фазы мантии Земли .....	16
1.4. Результаты экспериментов по моделированию корово-мантийного взаимодействия....	27
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ .....	31
2.1. Эксперименты на аппаратах высокого давления.....	31
2.2. Подготовка стартовых составов .....	32
2.3. Методика изучения экспериментальных образцов.....	35
2.4. Теоретические методы компьютерного моделирования кристаллических структур .....	36
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСАДКА И МАНТИЙНОГО ПЕРИДОТИТА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ, ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ .....	39
3.1. Фазовые отношения в системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа и 900–1400°C.....	39
3.1.1. Фазовые отношения в системе GLOSS при 7-24 ГПа.....	40
3.1.2. Фазовые отношения в системе GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа.....	42
3.2. Особенности состава фаз в системах GLOSS и GLOSS–перидотит.....	47
3.3. Особенности химической зональности при взаимодействии GLOSS–перидотит.....	54
Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ФЛОГОПИТА В СВЯЗИ С ПРОЦЕССАМИ КОРОВО- МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ .....	57
4.1. Высокобарический синтез флогопита с примесными элементами .....	59
4.2. Результаты атомистического моделирования кристаллических структур Ti и Cr-содержащих флогопитов.....	62
Глава 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	71
5.1. Эволюция фазового состава в системах GLOSS и GLOSS–перидотит с давлением .....	71
5.2. Фазы DHMS и возможные сценарии транспортировки воды в нижнюю мантию Земли.....	77
5.3. Особенности состава минералов – индикаторов корово-мантийного взаимодействия..	87
5.4. Вхождение титана и хрома в состав мантийных слюд как пример наследования минералами особенностей химического состава протолита.....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	106
ЛИТЕРАТУРА .....	107
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	127

## ВВЕДЕНИЕ

*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 высокобарных 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; 2003a,b; 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 [Irfune 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  $\text{Ti}^{4+}$ - и  $\text{Cr}^{3+}$ -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  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , 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+ $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  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  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , 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<sub>3</sub>, (Mg,Fe,Al)(Al,Si)O<sub>3</sub> в бриджманитах, (Na<sub>2</sub>Ca)Ti<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> – в высокобарных гранатах, NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Na(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CaTi<sup>4+</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – в пироксенах, MgAlSiO<sub>6</sub>H<sub>3</sub> – 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<sup>4+</sup> и Cr<sup>3+</sup> в условиях мантии Земли являются:  $^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Ti}^{4+}) + 2^{IV}(\text{Al}^{3+})$  и  $^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{IV}(\text{Al}^{3+}) = ^{VI}(\square) + 2^{IV}(\text{Ti}^{4+})$ ;  $^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + ^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{IV}(\text{Al}^{3+})$  и  $3^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = ^{VI}(\text{Al}^{3+}) + ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$ . 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<sup>4+</sup> и Cr<sup>3+</sup> 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 [Whitney, Evans, 2010; Warr, 2021]; другие фазы высокого давления: *CaPrv* – перовскит  $\text{CaSiO}_3$  (дэйвмаоит), *fPer* – ферропериклаз  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$ ; *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  $\text{B}$   $\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_4$ , 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.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

При получении физико-химических данных о составе и условиях образования мантийных минеральных ассоциаций, а также с целью моделирования петрологических процессов в мантии Земли, значительное внимание уделяется изучению твердофазовых реакций, межфазового распределения главных и примесных элементов, а также моделированию различных геодинамических процессов.

Исследования ассоциаций мантийных пород в условиях различных  $P$ – $T$  режимов, связанные с установлением серий фазовых переходов и химических реакций, являются основным источником информации для моделирования процессов, протекающих в мантии Земли. Одним из ключевых процессов является субдукция, в ходе которой материал океанической коры погружается на различные мантийные глубины, что приводит к развитию корово-мантийного взаимодействия. Тем самым, субдукция, кроме важного общегеологического и тектонического значения, способна обогащать мантию Земли различными элементами, типичными для коровых условий. Одним из главных компонентов, поступающих в мантию Земли с погружающимися осадками, безусловно, является вода.

### 1.1. Признаки корового материала в алмазах

Природные алмазы традиционно рассматриваются как носители информации о геохимии, минералогии и  $PT$ -условиях мантии Земли. Основными индикаторами генезиса алмазов больших глубин (от астеносферы до нижней мантии [Stachel et al., 2005; Harte, 2010]) являются относительно редкие находки включений высокобарных минералов, обнаруженных более чем в десятке месторождений:  $fPer + Bdm$  (трубка Коффифонтейн [Scott-Smith, Skinner, 1984]);  $Maj$  (трубка Монастери, ЮАР [Moore, Gurney, 1985, 1989]);  $Na-Al-Bdm$ ,  $fPer$ , джеффбенит (Джуина, Бразилия [Harris et al., 1997; Hutchinson et al., 2001]; Южная Австралия [Tappert, et al., 2009]; Якутия [Sobolev et al., 2004]);  $CaSi$ - и  $CaTiSi$ - перовскиты,  $Sti$  (Сао-Луис, Бразилия [Зедгенизов и др. 2016]). Такие высокомагнезиальные фазы, как  $Bdm$ ,  $Rwd$ ,  $Wds$ ,  $fPer$ ,  $Maj$ , характерны для сублитосферных ассоциаций алмаза ультраосновного типа [Harte, 2010]. Включения, обогащенные «коровыми» компонентами –  $Ca$ ,  $Al$ ,  $Si$  и  $Ti$ :  $Maj-Grt$ ,  $Ca-Si-Ti-Prv$ ,  $Ca-Si-Prv$ , мервинит,  $Ca-Al-Silicate$  ( $CAS$ ) [Zedgenizov et al., 2014; Зедгенизов и др., 2016], представлены в алмазах основной ассоциации.

Исследования, направленные на решения проблем происхождения алмазов, в значительной степени опираются на изотопные данные. Изотопный состав углерода  $\delta^{13}C$  варьирует в широком диапазоне от  $-38,5$  до  $5\%$ . Около  $72\%$  находится в узком интервале от  $-8$  до  $-2\%$ , соответствующем диапазонам мантийных значений. Отрицательные

величины (ниже  $-10\text{‰}$ ) характерны для значительной доли алмазов эклогитовой ассоциации (34%) и лишь для 2% алмазов перидотитовой. Алмазы, образованные за счет корового материала зон субдукции, характеризуются значениями  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-30$  до  $-3,3\text{‰}$  [Cartigny, 2005].

Для интерпретации данных об изотопном составе алмаза, в сочетании с составом кристаллических включений в них, разработан целый ряд моделей, объясняющих вариации состава изотопов углерода [Javoy et al., 1986; Galimov, 1991; Deines et al., 1993]. Ведущая гипотеза подразумевает различие в источниках углерода. В то время как для нижнемантийных алмазов генезис преимущественно связывают с ультраосновными субстратами примитивной мантии, сублитосферные алмазы верхней мантии и переходной зоны образуются из углерода коры, поступающего на различные глубины мантии в ходе субдукции изотопно-легкой органической углеродной фракции измененной океанической коры.

Составы включений во многих сублитосферных алмазах (мэйджоритовый гранат) нередко связываются с преобразованными базальтами океанической коры [Harte, Causer, 2007; Tappert et al., 2005], а глиноземистые включения обладают составами, указывающими на пелитовые осадочные отложения [Bulanova et al., 2010]. Многочисленные геохимические и изотопные данные подтверждают принадлежность микроэлементов, участвующих в генерации магматических расплавов, к океаническому или к континентальному осадочному материалу [Tommasini et al., 2011].

Согласно современным моделям, субдуцированный материал океанической коры, который мог быть аккумулярован в основании субкратонной литосферной мантии (на что указывают мантийные ксенолиты и включения в алмазах из кимберлитов [Jacob, 2004]), способен погружаться на глубины не менее 300 км [Vebout, 2007]. Впервые идея о том, что эклогитовые ксенолиты из кимберлитов представляют собой метаморфизованную океаническую кору [Helmstaedt, Doig, 1975], получила подтверждение, согласно данным изотопных исследований [Jagoutz et al., 1984]. Общепринятые разграничения парагенетических ассоциаций природных алмазов на перидотитовую (ультраосновную), эклогитовую (основную) [Meyer, Boyd, 1972; Meyer, 1987; Prinz et al., 1975; и др.] и промежуточную пироксенитовую (вебстеритовую) ассоциацию [Соболев, 1974; Shirey et al., 2013] основаны не только на химическом составе выделенных парагенезисов и определяют соответствующий минеральный состав, но и учитывают состав сосуществующих фаз. К минералогическим признакам метаморфизма океанической коры можно отнести состав гранатов, пироксенов и карбонатов по содержанию как главных, так и примесных компонентов. Кроме того, существуют минералы, например, слюды [Соболев и др., 2009], которые потенциально могли бы служить индикаторами

парагенезисов природных алмазов, но не рассматриваются в таком ключе в силу редкости их находок, сингенетичных с алмазом.

Приведенные оценки глубины погружения корового материала на мантийные глубины в настоящее время рассматриваются как минимальные [Maruyama, Okamoto, 2007]. Согласно исследованиям [Fukao et al., 2009], субдукция океанической коры способна достигать уровня нижней мантии и даже ее наиболее глубинных горизонтов. Плотности MORB, рассчитанные по различным профилям температуры, показывают, что коровый материал погружающейся плиты плотнее окружающей мантии и, таким образом, слэб может достигать даже границы ядро–мантия [Ono et al., 2001; Hirose et al., 2005].

Редкость находок алмазов с включениями фаз сверхвысокого давления (условия нижней части переходной зоны и нижней мантии), которые могут возникнуть при субдукции корового материала, позволяет предположить, что, если реликты океанической коры находятся в нижней мантии, процесс их подъема к поверхности кимберлитовой магмой, ввиду высокой плотности и отрицательной плавучести, весьма затруднителен [Ono et al., 2005; Ricolleau et al., 2010]. Недавние находки водосодержащих фаз, таких как фаза *Egg* [Wirth et al., 2007], водосодержащий рингвудит [Pearson et al., 2014; Gu et al., 2022] и лёд VII [Tschauer et al., 2018] во включениях в природных сверхглубинных алмазах являются прямым минералогическим свидетельством присутствия структурно связанной воды на глубинах переходной зоны [Ohtani, 2020]. При этом подтверждением погружения океанических осадков со значительными объемами летучих компонентов на глубины, соответствующие, по крайней мере, условиям переходной зоны, является природная находка во включении в алмазе водосодержащей фазы *Egg* [Wirth et al., 2007], которая экспериментально была получена только в модельных системах, соответствующих составу осадков [Ono et al., 1998; Schmidt, Poli, 1998]. Другими коровыми «метками» в мантии являются такие нижнемантийные фазы, как оксиды со структурой кальциферрита, фаза *NAL* [Miyajima et al., 1999], Al-Ti-Fe-содержащий бриджманит, высокотитанистый кальциевый перовскит, которые были обнаружены в редких включениях в алмазах района Juina (Бразилия) [Harte, 2010; Walter et al., 2011]. Такие фазы были также получены в экспериментах по плавлению базальтовых составов при мантийных условиях [Ono et al., 2001; Hirose et al., 2005]. Природная находка *TAPP* (джеффбенит) во включении в алмазе [Nestola et al., 2016] также может выступать в качестве признака корово-мантийного взаимодействия. Недавно полученные результаты изучения геохимических особенностей полиморфной модификации силиката кальция  $\text{CaSiO}_3$  со структурой перовскита, обнаруженного во включении в алмазе из кимберлитовых трубок Куллинан и Орапа (Южная Африка) [Nestola et al., 2018; Tschauer et al., 2021], связывают высокие концентрации титана в составе изученного включения с

составом, соответствующим базальтовой океанической коре, которая в процессе субдукции может погружаться на глубины верхней части нижней мантии Земли. Кроме того, исследования, направленные на решение проблем происхождения алмазов, в значительной степени опираются на изотопные данные [Cartigny, 2005]. Так, по данным катодолюминесцентного анализа, и данным об изотопии углерода алмаза, была подтверждена идея о возможности субдукции океанических осадков на глубины, соответствующие нижней мантии Земли [Walter, 2011].

## 1.2. Результаты экспериментов по изучению фазовых отношений в водосодержащих системах

Погружение океанических осадков в процессе субдукции и смена их фазовых ассоциаций, позволяют транспортировать значительные объемы летучих компонентов на глубину, что приводит к развитию корово-мантийного взаимодействия и определяет метасоматические преобразования отдельных участков мантии. Одним из главных компонентов, поступающих в мантию Земли с погружающимися осадками, является вода [Ohtani, 2015; Ohtani, 2020]. К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных исследований по изучению фазовых отношений практически во всех водных и безводных системах, моделирующих ассоциации мантийных пород [Litasov, Ohtani 2005; 2007], направленных, в частности, на реконструкцию процессов корово-мантийного взаимодействия [Sekine, Wyllie, 1982; Zhang et al., 2019]. Исследования проводятся как в относительно простых (модельных) системах, так и с использованием составов, приближенных к природному веществу. При этом, даже во втором случае, экспериментаторы стремятся к определенным упрощениям и выделяют целый набор граничных составов: пиролит, перидотит, MORB и др. (табл. 1). В их числе и GLOSS (GLObal Subducted Sediment), который моделирует состав среднестатистического субдукционного океанического осадка [Plank, Langmuir, 1998]. GLOSS состоит из 76 мас.% терригенного осадка, 7 мас.% карбонатов, 10 мас.% опала и 7 мас.% H<sub>2</sub>O в составе водосодержащих минералов и, таким образом, является одной из рассматриваемых систем, в ходе высокотемпературной эволюции которой могут напрямую образовываться водосодержащие фазы. Рассмотрим главные экспериментальные результаты (рис. 1), полученные в ходе изучения фазовых отношений в вышеупомянутых системах.

В работах А.Е. Рингвуда [Ringwood, 1966a,b] была предложена *пиролитовая модель* мантии Земли. В рамках этой модели считается, что при постоянном химическом составе наблюдается серия фазовых переходов и твердофазовых реакций на различных мантийных глубинах.

Так, оливин претерпевает последовательные фазовые трансформации, чему



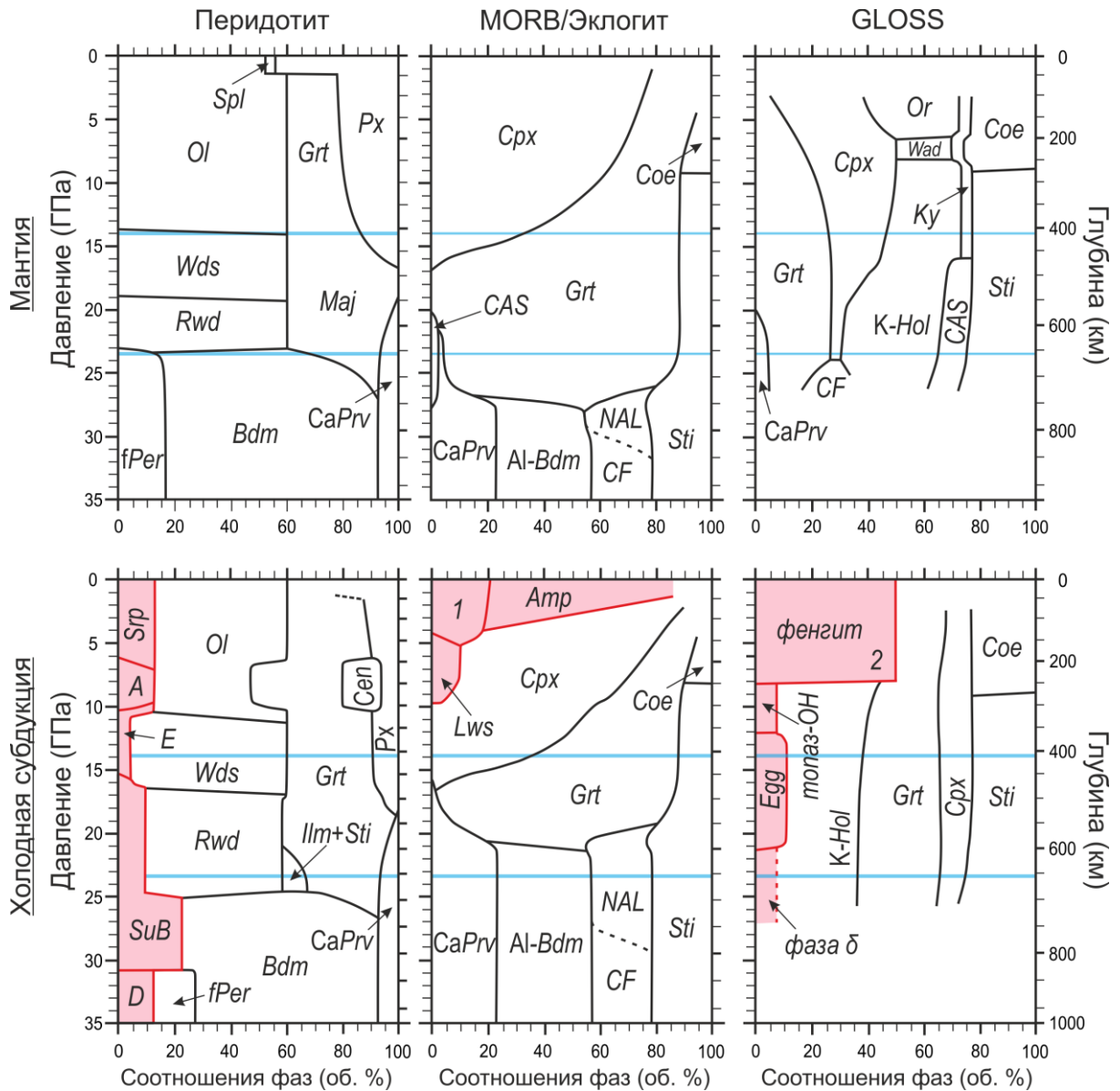
соответствуют сейсмические границы в мантии: переходы от оливина к вадслеиту (сейсмическая граница 410 км), затем к рингвудиту (520 км). Впоследствии полиморфные модификации  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  исчезают, уступая место парагенезису бриджманита и ферропериклаза (660 км). Компоненты орто- и клинопироксенов начиная с давления 7 ГПа растворяются в структуре граната, в результате чего образуется твердый раствор пироп–мэйджорит (так называемый мэйджоритовый гранат), общая доля которого в переходной зоне достигает 40 об.%. С дальнейшим повышением давления гранат разлагается с образованием фаз перовскитовой структуры – бриджманита, и  $\text{CaSiO}_3$  перовскита (дэйвмаюита) (рис. 1). Граница нижней мантии, отвечающая глубине 660 км, связана с увеличением скорости распространения продольных и поперечных волн и реакцией разложения рингвудита с образованием бриджманита и ферропериклаза. Таким образом, в рамках пиролитовой модели рассматривается следующий фазовый состав нижней мантии: 78–80 об.% бриджманита, 15–16 об.% ферропериклаза и 5–6 об.% Са-перовскита [Wood, 2000]. Считается, что самая нижняя часть мантии, слой D'', содержит так называемый постперовскит [Murakami et al., 2004], постстишовитовые компоненты, такие как фазы кремнезема со структурами типа  $\text{CaCl}_2$  или  $\alpha\text{-PbO}$ ,  $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ , а также некоторые сплавы Fe [Luo et al., 2002].

**Таблица 1.** Представительные составы пород мантии Земли и океанической коры

	<i>GLOSS</i>	<i>Перидотит</i>	<i>Пиролит</i>	<i>Пиклогит</i>	<i>N-MORB</i>	<i>MORB</i>	<i>Эклогит</i>
$\text{SiO}_2$	58,55	45,07	45,10	47,00	49,47	50,70	50,45
$\text{TiO}_2$	0,62	-	0,20	0,40	1,04	1,62	1,62
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	0,40	0,20	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,91	3,48	4,30	8,60	14,57	15,30	15,26
$\text{FeO}$	5,21	11,35	8,00	10,80	8,08	10,50	10,43
$\text{MnO}$	0,32	-	0,10	0,10	0,20	-	0,17
$\text{MgO}$	2,48	37,25	38,10	24,00	10,66	7,62	7,58
$\text{CaO}$	5,95	2,49	3,10	8,00	12,21	11,40	11,3
$\text{NiO}$	-	-	0,20	0,10	-	-	-
$\text{Na}_2\text{O}$	2,43	0,36	0,40	1,00	2,19	2,69	2,68
$\text{K}_2\text{O}$	2,04	-	0,03	0,10	0,16	0,11	0,11
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,19	-	0,02	-	0,09	-	0,15
$\text{CO}_2$	3,01	-	-	-	-	-	-
$\text{H}_2\text{O}$	7,29	-	-	-	-	-	-
Сумма	100,00	100,00	99,95	100,3	98,67	100,00	99,75

Примечание. *GLOSS* - [Plank, Langmuir, 1998], *перидотит* - [Boyd, Danchin, 1980], *пиролит* - [Ringwood, 1966a], *пиклогит* - [Anderson, Bass, 1986], *N-MORB*, *MORB* - [Presnall, Hoover, 1987], *эклогит* - [Hofmann, 1988]

Фазовые ассоциации *водосодержащего перидотита* (система CMASH), имеющего в составе 0,5–5,0 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ , при давлениях от 4 до 25 ГПа были изучены во многих экспериментальных работах [Asahara, Ohtani, 2001; Litasov, Ohtani 2002, 2003a,b] и схожи с ассоциациями в безводной системе, за исключением некоторых принципиальных отличий.



**Рис. 1.** Диаграмма изменения фазовых ассоциаций в сухой и водосодержащей пиролитовой мантии, MORB и модельном океаническом осадке [Litasov, Ohtani, 2007]. 1 – многофазовое поле, включающее *Chl*, *Ep*, *St*, *Cld*, *Zo* и некоторые другие фазы; 2 – область, включающая фенгит (резко преобладает), *Bt*, *Lws*, *Zo*, *St*, *Cld*, *Tlc*, *Amp*. CAS – Ca-Al фаза, NAL – Na-Al фаза. Голубые линии на диаграмме – границы верхней мантии и переходной зоны (верхняя, 410 км), переходной зоны и нижней мантии (660 км, нижняя).

В системе перидотита границы переходов оливин–вадслеит, вадслеит–рингвудит зависят от растворимости воды в вадслеите, оливине, рингвудите и бриджманите. Вадслеит может содержать в 5–40 раз больше воды по сравнению с оливином при 1100°C, рингвудит содержит больше воды (до 2,6 мас.% H<sub>2</sub>O), чем бриджманит и ферропериклаз (< 100 ppm) [Litasov, Ohtani, 2007]. Кроме того, распределение Mg/Fe между данными фазами также оказывают влияние на границы переходов [Irifune, Isshiki, 1998; Chen et al., 2002], однако данные эффекты до сих пор недостаточно изучены. Значительный сдвиг фазового перехода от вадслеита к рингвудиту в сторону более высоких давлений в системе водосодержащего перидотита был обнаружен в экспериментальных работах

[Kawamoto, 2004] и согласуется с изменениями глубины перехода на 520 км [Deuss, Woodhouse, 2001].

Основными водосодержащими фазами в системе *перидотит + H<sub>2</sub>O* являются серпентин и плотные водосодержащие магнезиальные силикаты DHMS (при давлениях выше 6 ГПа), которые по мере увеличения давления сменяют друг друга от серпентина и фазы *A* до фазы *D* [Gasparik, 1993; Frost, 1999].

На рис. 1 охарактеризовано изменение фазового состава *безводного MORB*, погружающегося на различные глубины мантии Земли. Появление «коровых» компонентов на глубинах основания верхней мантии и переходной зоны позволяет рассматривать в этих условиях присутствие гранатита [Anderson, 1989]. Фазовые ассоциации не содержат полиморфов Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а общее содержание мэйджорита достигает 90 об.%, в то время, как остальные 10 об.% слагает стишовит. При достижении глубины 600 км количество мэйджорита начинает постепенно убывать, что сопровождается образованием CaSiO<sub>3</sub> со структурой перовскита и возрастанием доли стишовита. На глубине 660 км становится стабильной ассоциация CaSiO<sub>3</sub> со структурой перовскита, бриджманита, высокоглиноземистых фаз и стишовита в отношении 2:4:2:1 [Hirose et al., 1999; Hirose, Fei, 2002].

Минералогия *водосодержащего базальта* в переходной зоне и нижней мантии практически такая же, как и у *безводного базальта*: первоначально возникающий эклогитовый парагенезис под воздействием давления сменяется гранатитом, а затем бриджманитсодержащей ассоциацией [Hirose, Fei, 2002]. Минеральные комплексы MORB выше 22 ГПа состоят из Al- и Fe-содержащих бриджманитов, Ca-перовскита, стишовита и богатых Al фаз NAL (Na-Al-содержащая фаза) или CF (богатая алюминием фаза со структурой Ca-феррита) [Hirose, Fei, 2002; Litasov, Ohtani, 2005]. Распространенность водосодержащих фаз в этой системе ограничивается давлением 10 ГПа (рис. 1).

Прямые исследования, направленные на изучение смены фазовых ассоциаций в системе GLOSS с увеличением давления до глубин переходной зоны и нижней мантии, отсутствуют. В то же время, многие исследованные в экспериментах системы можно в первом приближении рассматривать как модели преобразования осадочного материала на различных глубинах. Большая часть экспериментальных работ, направленных на изучение смены фазовых ассоциаций *модельных осадков*, выполнена до давлений 3 ГПа. Т. Ирифуне с соавторами [Irifune et al., 1994] определили субсолидусные и ликвидусные фазовые соотношения в веществе безводной верхней континентальной коры, близкой к составу пелагических отложений. В субсолидусных условиях ассоциация *Grt+CaPx+K-Hol+Sti* стабильна до 15 ГПа. *CAS* и *CaPrv* последовательно появляются в системе при 15 и 20 ГПа, соответственно. Клинопироксен переходит в CF-фазу при 24 ГПа. Фазами

ликвидуса являются коэсит (6 ГПа), кианит (10 ГПа), клинопироксен (16 ГПа) и стишовит (более 21 ГПа).

Минеральные ассоциации в метапелитах неплохо описываются системой KFMASH (+CaO, Na<sub>2</sub>O) [Poli, Schmidt, 2002]. До 4,5 ГПа тальк, цоизит, амфибол, биотит и фенгит являются основными водосодержащими фазами этой системы и, в принципе, соответствуют природным осадочным ассоциациям [Hermann, 2002]. Фенгит устойчив при давлениях ниже 8 ГПа, топаз-ОН стабилен при 8–12 ГПа и температурах до 1200°C, в то время как лавсонит и сурссасит подвергаются дегидратации при 8–9 ГПа [Ono, 1998].

Система ASH, которая может соответствовать сильно упрощенному модельному океаническому осадку, характеризуется ассоциацией топаз-ОН (выше 5 ГПа), фаза *Pi* – Al<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub> [Wunder et al. 1993a,b] (5 ГПа, 700°C).

Фазовые отношения при плавлении водных осадков изучались многими исследователями [Johnson, Plank, 1999; Poli, Smidt 2002; Schmidt, Poli, 2003]. При 2 ГПа на солидусе системы присутствуют фенгит, биотит, плагиоклаз, гранат, кварц, кианит. При более высоких давлениях ассоциация *Ph+Cpx+Grt+Coe+Ku* идентична базальтовым системам [Vielzeuf, Schmidt, 2001].

### 1.3. Водосодержащие фазы мантии Земли

Содержание воды в переходной зоне мантии Земли рассчитано на основе геофизических данных о сейсмических аномалиях и не превышает 1,0 мас.% H<sub>2</sub>O [Suetsugu et al., 2006]. Показано, что переходная зона под зонами субдукции в наибольшей степени обогащена водой, которая поступает в мантию из слэба [Suetsugu et al., 2006; Ohtani, 2020]. Таким образом, субдукция является одним из наиболее вероятных источников воды в мантии. В настоящее время активно обсуждаются модели транспортировки воды при погружении плиты в переходную зону и нижнюю мантию Земли. Роль воды в магматизме зон субдукции [Wyllie, 1988] и влияние дегидратации на сейсмичность в течение продолжительного времени обсуждается учеными [Peacock, Wang, 1999; Hacker et al., 2003; Abers et al., 2006]. Традиционно считается, что дегидратация обуславливается разложением амфиболов при переходе амфиболита в эклогит, генерируя воду для частичного плавления клина вышележащей мантии. Исследования в области экспериментальной петрологии показывают, что такие минералы, как лавсонит, хлоритоид, фенгит и другие, могут быть стабильными при давлениях до 6 ГПа [Poli, Schmidt, 2002], транспортируя значительные количества воды в составе коры на глубины, соответствующие полю стабильности алмаза (ультравысокобарные метаморфические комплексы) [Chopin, 2003; Liou et al., 2009; Zheng, 2012].

Обогащение мантии происходит путем переноса расплавов из субдуцирующей плиты в вышележащий мантийный клин, где часть перенесенных элементов вовлекается в расплавы, участвующие в вулканизме островных дуг. Реликты океанической коры, не участвующие в данном процессе, погружаются на большие глубины в мантию Земли, где в конечном итоге происходит их перемешивание с мантийным материалом. Согласно результатам геохимических исследований [Dixon et al., 2002], островодужные базальты содержат элементы, образовавшиеся при плавлении субдуцированной океанической литосферы, что связано с процессами дегидратации. Для оценки количества воды, содержащейся в слэбе при его дальнейшем погружении на глубины мантии Земли, необходимо определить количество воды в перидотите после его серпентинизации [Schmidt, Poli, 2003]. Вода, присутствующая в перидотитах, которые погружаются на глубины порядка 220 км, а также океаническая кора, погруженная до глубин 300 км, не будут обособленно погружаться и дальше, в ходе субдукции плиты, а станут участвовать в механическом перемешивании с веществом мантии Земли. До давлений порядка 2 ГПа, субдуцируемая океаническая литосфера находится в поле стабильности серпентина. Серпентинизация перидотита не будет приводить к образованию высоких концентраций водного флюида до 3–6 ГПа (в зависимости от режима субдукции). Согласно исследованиям [Schmidt, Poli, 1998], степень серпентинизации перидотита, погруженного ниже границы Мохо, может достигать 20%.

Присутствие воды в составе водосодержащих фаз играет значительную роль в геодинамике и влияет на реологические свойства пород мантийной ассоциации. Такие водные минералы, как серпентин, слюда и многие глиноземистые фазы, содержат воду в форме гидроксил-иона  $\text{OH}^-$ . По мере транспортировки в зонах субдукции на различные глубины мантии Земли, большинство водосодержащих минералов разлагается на безводные минералы и  $\text{H}_2\text{O}$ . Тем не менее, согласно экспериментальным исследованиям [Litasov, Ohtani, 2005], а также природным находкам, вода может транспортироваться в нижнюю мантию Земли водосодержащими фазами в ходе погружения субдуцирующей плиты. Как следует из обзора Э. Отани [Ohtani, 2015], значительная часть магнезиальных водосодержащих фаз высокого давления имеют существенную примесь глинозема и часто образуют сложные твердые растворы с высокоглиноземистыми фазами. При рассмотрении взаимодействия в системе перидотит–океанический осадок этот факт имеет решающее значение, так для GLOSS характерны высокие концентрации алюминия.

Остановимся на более подробной характеристике высокоглиноземистых водосодержащих фаз мантии Земли (табл. 2).

Таблица 2. Основные водосодержащие фазы, характерные для перидотитовой мантии, MORB и GLOSS					
Фаза	Формула	$P_{\max}$ , ГПа	$T$ , °C	$H_2O$ , мас. %	Первый синтез и ключевые исследования
Хлорит	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	3,5	850	13,0	Deer et al., 1992
Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	7,0	700	13,0	Ulmer, Trommsdorff, 1995; Wunder, Schreyer, 1997
Mg-сурсассит	$Mg_5Al_5Si_6O_{21}(OH)_7$	10,0	800	8,0	Schreyer et al., 1986; Fockenberg, 1998; Bromiley, Pawley, 2002, Gottschalk et al., 2000; Maurice et al., 2018
Фаза 10A	$Mg_3Si_4O_{14}H_6$	8,0	700	13,0	Sclar et al., 1965; Yamamoto, Akimoto, 1977; Fumagalli et al., 2001
Фаза A	$Mg_7Si_2O_8(OH)_6$	17,0	1050	11,8	Ringwood, Major, 1967; Wunder, 1998
Фаза B	$Mg_{12}Si_4O_{19}(OH)_2$	23,0	1000	2,4	Ringwood, Major, 1967; Finger et al., 1989, 1991
SuB	$Mg_{10}Si_3O_{12}(OH)_4$	32,0	1300	5,8	Gasparik, 1993; Ohtani et al., 2003
Фаза D	$MgSi_2O_4(OH)_2$	44,0	2400	10-14	Yang et al., 1997; Frost, Fei, 1998; Shieh et al., 1998, 2000
Фаза E	$Mg_{2.3}Si_{1.25}H_{2.4}O_6$	17,0	1100	11,4	Kanzaki, 1991; Kudoh et al., 1993; Inoue, 1994; Frost, 1999
Флогопит	$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	10,0	1400	4,0	Sudo, Tatsumi, 1990; Luth, 1997; Trønnes, 2002
Цоизит	$Ca_2Al_2Si_3O_{12}OH$	3,0	800	2,0	Poli, Schmidt, 1998
Фаза X	$K_4Mg_8Si_8O_{25}(OH)_2$	21,0	1300	1,8	Luth, 1997; Yang et al., 2001; Konzett, Fei, 2000
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	5,0	700	4,8	Yamamoto, Akimoto, 1977; Bose, Ganguly, 1995
Фенгит	$K(Al,Mg)AlSi_3O_{10}(OH)_2$	4,5	1050	4,0	Schmidt, 1996; Domanik, Holloway, 2000
Лавсонит	$CaAl_2Si_2O_{10}H_4$	10,0	850	11,0	Pawley, 1994; Schmidt, 1995; Okamoto, Maruyama, 1999
Топаз-ОН	$Al_2SiO_4(OH)_2$	12,0	1400	10,7	Wunder et al., 1993a,b
Фаза Pi	$Al_3Si_2O_7(OH)_3$	7,0	700	9,0	Wunder et al., 1993a,b
Фаза Egg	$AlSiO_3OH$	23,0	1700	7,5	Eggleton et al., 1978; Schmidt et al., 1998; Ono, 1998; Sano et al., 2004
Фаза $\delta$	$(Mg_{0.07}Si_{0.07}Al_{0.86})OOH$	134,0	2000	15,0	Suzuki et al., 2000; Ohtani et al., 2001
Фаза H	$MgSiO_2(OH)_2$	62,0	1400	15,0	Bindi et al., 2014; Nishi et al., 2014; Tsuchiya et al., 2013
Al-SuB	$Mg_{1.8}Al_{1.9}Si_2H_{5.9}O_{18}$	24,0	1600	11,1	Kakizawa et al., 2018

#### Ассоциации низкого давления

Серпентин является главной водной фазой в условиях низкого давления, соответствующего глубинам 0–200 км вдоль температурных градиентов поверхности слэба [Ulmer, Trommsdorff, 1995], причем при разложении серпентина в гидратированной мантии будет образовываться на порядок больше  $H_2O$ , чем при дегидратации АОС (Altered Oceanic Crust – измененная океаническая кора). В условиях холодной субдукции, не сопровождающейся выделением флюида (в отличие от горячей субдукции) при преобразовании серпентина в фазу A [Schmidt, Poli, 2014], существует ряд реакций, в результате которых погружающийся коровый материал может переносить воду в составе водосодержащих минералов от серпентина до Mg-сурсассита ( $Mg_5Al_5Si_6O_{21}(OH)_7$ ) [Bromiley, Pawley, 2002] и фазы A ( $Mg_7Si_2O_8(OH)_6$ ) [Fumagalli et al., 2001]. В то же время, количество воды, находящейся в фазах перидотитовой зоны сильно зависит от  $P-T$

условий [Schmidt, Poli, 2003]. Серпентинизированный перидотит ниже 6 ГПа и 580°C [Kawamoto et al., 1995] насыщен H<sub>2</sub>O и формирует цепочку водосодержащих соединений в последовательности увеличения давления: фаза A, фаза E, затем *SuB* (Mg<sub>10</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>14</sub>(OH)<sub>4</sub>) и фаза D (Mg<sub>1.14</sub>Si<sub>1.73</sub>H<sub>2.81</sub>O<sub>6</sub>) [Ohtani et al., 2004]. Вместе с тем, в океанической литосфере, при 580°C, 6 ГПа и 720°C, 7 ГПа, образуется фаза A [Fumagalli et al., 2001], концентрации воды в перидотите достигают 0,6 мас.% H<sub>2</sub>O, и последующее погружение на большие глубины в поле устойчивости фазы A не приведет к сохранению и транспорту H<sub>2</sub>O в составе водосодержащих фаз, так как большая часть свободной H<sub>2</sub>O, полученной при разложении серпентина, уже выделилась. Однако экспериментальные исследования при данном температурном режиме показали, что вода может сохраняться в зонах субдукции за счет образования последовательности с участием фазы 10Å (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>H<sub>6</sub>): *Serp* – фаза 10Å – фаза A [Fumagalli et al., 2001; Schmidt, Poli, 2014; Raschenko et al., 2016], температурная устойчивость которой оказывается выше *T* стабильности серпентина и фазы A при рассматриваемых давлениях. Следует отметить, что фаза 10Å недавно была описана в виде включений в мантийных оливинах [Khisina, Wirth, 2004]. Описанная цепочка является ярким примером важности синтеза новых водосодержащих силикатов и исследования твердофазовых реакций преобразований ассоциаций водосодержащих фаз с увеличением давления в широком температурном диапазоне в системах, близких к природным. Таким образом, независимо от того, какая реакция или механизм ответственны за перенос летучих из серпентин/хлорит-содержащих ассоциаций при давлении выше 6 ГПа, появление фазы A в ассоциации с энстатитом, является вероятной причиной дальнейшего переноса воды при субдукции на различные глубины мантии Земли [Poli, Schmidt, 2002].

Клиногумит и хондрит также были обнаружены в перидотитах верхней мантии [Aoki et al., 1976]. Са-амфибол (тремолит при низкой температуре и паргасит при высокой) могут присутствовать в составе пиролита до 3 ГПа и 1150°C, в зависимости от пропорций СаО и Na<sub>2</sub>O в системе [Niida, Green, 1999]. Стабильность фенгита при плавлении океанического субдуцированного осадка подробно описана в работе [Hermann, Spandler, 2008], где экспериментально исследованы фазовые отношения в субдуцированных пелитах при давлениях 2,5–4,5 ГПа и температурах 600–1050°C. Во всех экспериментах фенгит стабилен до 1000°C при 4,5 ГПа и до 950°C при 3,5 ГПа.

В системах с повышенными концентрациями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хлорит является наиболее важной водной фазой, способной транспортировать воду в процессах субдукции. Эксперименты в системе MASH и перидотите показывают, что хлорит разлагается при ~5 ГПа. Вместе с тем, и в этом случае можно говорить о стабилизирующем влиянии алюминия на минералы при повышении давления. Так, в экспериментальной работе [Gemmi et al., 2018] были

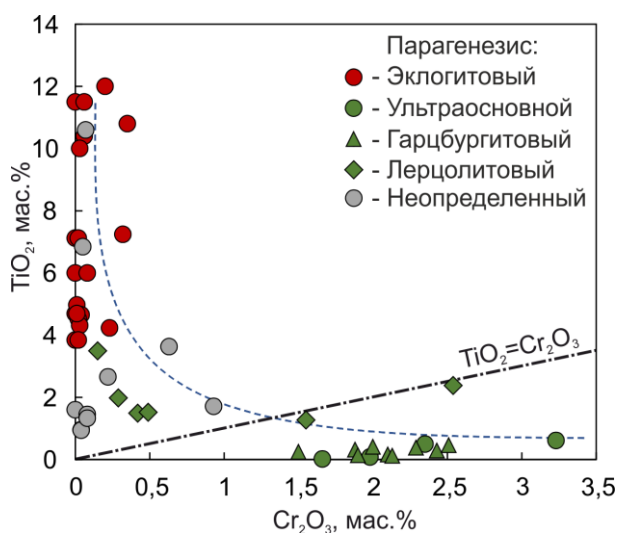
идентифицированы две новые водные фазы, образующиеся в качестве продуктов дегидратации хлорита: фаза *Il*,  $5\text{Å Mg}_6\text{Al}(\text{OH})_7(\text{SiO}_4)_2$  и фаза *HySo*  $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , со средним содержанием воды 13 и 8,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Кроме того, в ходе взаимодействия хлорита и энстатита, помимо реакции  $\text{Chl} + \text{En} = \text{Prp} + \text{Fo} + \text{H}_2\text{O}$ , имеет место реакция с образованием Mg-сурсассита:  $\text{Chl} + \text{En} = \text{Mg-Sur} + \text{Fo} + \text{H}_2\text{O}$ . В связи с обнаружением Mg-сурсассита в наших опытах, остановимся на характеристике этой фазы более подробно.

Классический сурсассит  $\text{Mn}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_6$ , присутствует в месторождениях марганцевых руд [Nagashima et al., 2009] и, как правило, является минералом низкого давления. Эта фаза представляет собой соросиликат с группами  $\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{SiO}_4$ , со структурным типом пумпеллиита и арденнита. Общая структурная формула минералов группы сурсассита:  $M^{1,\text{VII}}M^{2+}_2 M^{2,\text{VI}}M^{2+}_2 M^{3,\text{VI}}(M^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_2 M^{4,\text{VI}}\text{Al}_2 M^{5,\text{VI}}\text{Al}_2 T^{1,\text{IV}}\text{Si}_2 T^{2,\text{IV}}\text{Si}_2 T^{3,\text{IV}}\text{Si}_2 \text{O}_{21-23}(\text{OH})_{5-7}$ , где  $T^2\text{Si}$  и  $T^3\text{Si}$  образуют группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Степень заполнения водородных позиций варьирует от 0,5 до 1. Композиционные изменения в фазах группы сурсассита включают (а) гомовалентное замещение в позициях  $M(1,2)$  ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ); (б) гетеровалентное замещение в позиции  $M3$ , ( $\text{Mg}$  на  $\text{Al}$ ); (в) компенсацию заряда согласно замещению  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ . Известно два различных по стехиометрии типа минерала:  $\text{M}^{2+}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_6$  и  $\text{M}^{2+}_5\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$ , существование которых определено схемой:  $\text{Al} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{M}^{2+} + \text{OH}^-$ . Mg-сурсассит был впервые синтезирован в системе MASH при 5 ГПа и  $900^\circ\text{C}$  [Schreyer et al., 1986]. В настоящее время поле стабильности Mg-Sur определяется диапазоном давлений 3,4-10 ГПа и температур 550–800°C [Fockenburg, 1998], а максимальные концентрации воды достигают 8 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$  [Maurice et al., 2018]. Обнаружение данных фаз указывает на то, что процесс выделения воды является сложным и дегидратация может происходить многоступенчато.

Другими водными фазами, которые могут быть стабильными в верхнемантийных условиях, являются тальк и K-содержащие минералы, такие как флогопит. Тальк ограничен более низким давлением (2 ГПа), однако он может стабилизироваться в более высокобарическую область (до 5 ГПа) [Poli, Schmidt, 2002] в результате вхождения в его состав алюминия в виде Чермаковского компонента  $\text{AlAlMg}_{-1}\text{Si}_{-1}$  (гипотетический Чермак-тальк  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) [Baker et al., 1994; Howe, Pawley, 2019]. Флогопит и K-рихтерит могут существовать в широком диапазоне температур и давлений, до  $\sim 1400^\circ\text{C}$  и 10–15 ГПа, соответственно [Trønnes, 2002]. Мантийный перидотит практически не содержит калий, вместе с тем, флогопит и K-рихтерит являются наиболее распространенными водными фазами в мантийных ксенолитах перидотитов и эклогитов во всем мире [Pearson et al., 2003], что свидетельствует о значительном локальном обогащении щелочами вещества верхней мантии и определяет минералы как индикаторы



мантийного метасоматоза надсубдукционного клина [Sekine, Wyllie, 1982]. Гораздо реже флогопит можно встретить в виде включений в алмазах. До недавнего времени таким редким включениям слюды, являющимся контейнерами OH, F и Cl, уделялось крайне мало внимания. Впервые на информативность их состава обратил внимание академик Н.В. Соболев [Соболев и др., 2009], указав на различие магнезиальности  $Mg\# = [100Mg/(Mg+Fe)]$  и содержания примесей Ti и Cr во флогопитах из алмазов эклогитового ( $Mg\# = 47,4-85,3$ ; до 12 мас.%  $TiO_2$ ) и ультраосновного (дунит-гарцбургитового и лерцолитового) парагенезисов ( $Mg\# = 92,4-95,2$ ; до 3,5 мас.%  $Cr_2O_3$ ) (рис. 2).



**Рис. 2.** Содержания  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  (мас.%) во флогопитах из включений в алмазах по данным [Giardini et al., 1974; Prinz et al., 1975; Gurney et al., 1979; Meyer et al., 1986; Sobolev et al., 1997; 1998; Leost et al., 2003; Weiss, et al., 2010]. Пунктирной линией показана тенденция накопления примесей в слюде; штрихпунктирная линия определяет значение  $TiO_2/Cr_2O_3 = 1$ . Разделение минералов на парагенезисы приведено согласно работе [Соболев и др., 2009].

Вхождение примесных хрома и титана в состав флогопита и схемы изоморфизма обсуждаются в целом ряде работ, основанных на анализе состава природных флогопитов из различных пород [Arima, Edgar, 1981; Zhang et al., 1993; Henry et al., 2005; Thu et al., 2016; Ferenc et al., 2016; Ventruti et al., 2020], однако интерпретация этих данных остается неоднозначной из-за широких вариаций состава минерала по содержанию в нем как главных, так и примесных компонентов, что контролируется ассоциирующим минеральным парагенезисом. Роль примесей в составе биотита обсуждается в приложении к некоторым геотермометрам (биотит-мусковитовый, биотит-гранатовый и Ti в биотите) и петрогенезису метаморфических и магматических пород [White et al., 2000; Wu, Chen, 2015; Tajčmanová et al., 2016; Dachs, Benisek, 2019; Samadi et al., 2021]. На содержание примесей в минерале в последнее время обращают внимание и в петрологических исследованиях в приложении к мантийному метасоматозу [Foley, Pertermann, 2021; Shatsky et al., 2022]. В результате экспериментов по исследованию метасоматического взаимодействия лампроитового расплава с гранатовым перидотитом [Foley, Pertermann, 2021] отмечено, что флогопит, образующийся в зоне перидотита, имеет более высокую магнезиальность  $Mg/(Mg+Fe)$  и концентрацию  $Cr_2O_3$  при более низких содержаниях  $TiO_2$  ( $Mg\# = 91,81\%$ , 1,7 мас.%  $Cr_2O_3$ , 1,3 мас.%  $TiO_2$ ) в сравнении с флогопитом из лампроита

(Mg# = 90,3%, 0,7 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,9 мас.% TiO<sub>2</sub>). Подводя итог, следует отметить, что накопление примесей в составе флогопитов из включений в алмазах в основном определяется химическим и минеральным составом алмазоносных пород, степенью их частичного плавления и закономерностями межфазового распределения элементов-примесей в условиях различных *P–T* параметров.

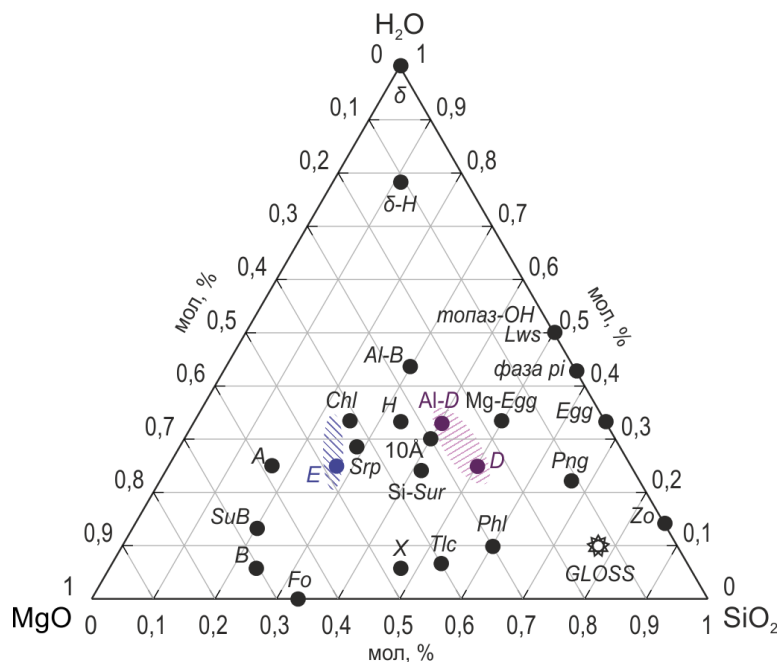
В связи с недостаточностью экспериментальной информации одной из задач настоящей диссертационной работы стал синтез слюд в модельных водо- и карбонатсодержащих перидотитовых и эклогитовых системах (раздел 4.1) с целью установления влияния корового материала на примесный состав мантийных слюд и возможности его использования для выделения парагенетических ассоциаций природных алмазов. Получение хром- и титансодержащих слюд позволит рассмотреть механизмы изоморфизма в них и выбрать наиболее реалистичные из них с привлечением метода атомистического компьютерного моделирования (раздел 4.2).

#### *Номинально безводные фазы мантии Земли.*

Многие исследования воды в недрах Земли были сосредоточены не только на пределе стабильности и механизмах разложения водных минералов, но также на пределе растворимости и механизме растворения воды в так называемых номинально безводных минералах. Водные фазы не являются преобладающими при давлениях выше 10 ГПа, где присутствуют номинально безводные минералы (NAM), такие как вадслеит, оливин, гранат и клинопироксен, для которых доказана возможность вхождения в их состав гидроксил-иона (например, до 3000 ppm OH<sup>-</sup> в клинопироксене при 6 ГПа и 1000°C [Katayama, Nakashima, 2003] и до 3,3 мас.% H<sub>2</sub>O в вадслеите [Kohlstedt et al., 1996]). В переходной зоне, из-за высокой растворимости воды в вадслеите и рингвудите [Inoue et al., 1995], может быть сконцентрировано большое количество воды, о чем свидетельствует находка водосодержащего рингвудита во включении в ультравысокобарном алмазе [Pearson et al., 2014].

#### *Высокоплотные магнезиальные силикаты (фазы DHMS)*

В течение трех последних десятилетий различными научными группами проводится изучение плотных водосодержащих магнезиальных силикатов, являющихся фазами-концентраторами воды, чьи поля стабильности достигают условий высоких и сверхвысоких давлений. DHMS (или так называемые алфавитные фазы: A, B, суперводная фаза B (*SuB*), D, E, H) [Frost, 1999; Komabayashi et al., 2004], а также фазы Egg и δ-AlOOH, наряду с номинально безводными фазами (рис. 3), могут последовательно трансформироваться при увеличении давления в зонах субдукции и, таким образом, играть главную роль в качестве переносчиков воды в нижнюю мантию Земли.



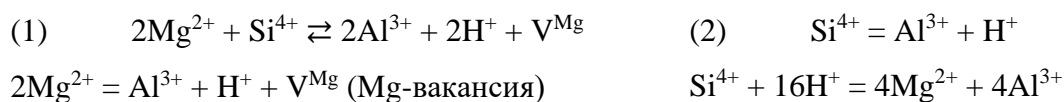
**Рис. 3.** Треугольная диаграмма, иллюстрирующая составы плотных водосодержащих магнезиальных силикатов и прочих фаз мантийных ассоциаций. Синей штриховкой обозначено поле составов фазы *E*, фиолетовой – поле составов фазы *D*, в соответствии с литературными данными (табл. 2). Звездочкой отмечен состав GLOSS (табл. 1).

Фаза *A* ( $Mg_7Si_2O_8(OH)_6$ ) стабильна в различных системах от 3 до 17 ГПа, и ее устойчивость расширяется в область высоких температур (до 1100°C) при 11 ГПа [Yamamoto, Akimoto, 1977; Pawley, Wood, 1996; Frost, 1999]. Эта фаза образуется в результате реакции  $Fo + H_2O = \text{фаза } A + En$  при 8 ГПа и 800°C [Luth, 1995] или при разложении серпентина при 6 ГПа и 600°C [Ulmer, Trommsdorff, 1995]. Она была также обнаружена при 10 ГПа и ниже 900°C вместе с фазой *E*, клиногумитом и энстатитом [Kawamoto et al., 1995]. Ассоциация *фаза A* + *Ol* (+ *Grt* + *Cpx* + *CEn*) может быть стабильна при 7–10 ГПа и ниже 800°C [Stalder, Ulmer, 2001]. В перидотитовых системах (CMAS + 2 мас.%  $H_2O$  [Litasov, Ohtani, 2003a,b] и насыщенный  $H_2O$  перидотит [Kawamoto et al., 1995]), *фаза A* стабильна при 6–13 ГПа и температуре до 1050°C. В системах с низким содержанием  $H_2O$  *фаза A* играет ограниченную роль в условиях верхней мантии, так как значительное количество воды может накапливаться в оливине и вадслеите.

В условиях переходной зоны и верхней части нижней мантии Земли господствующим водосодержащим алюмосиликатом является *суперводная фаза B* ( $Mg_{10}Si_3O_{14}(OH)_4$  *SuB*). Это соединение было впервые синтезировано Т. Гаспариком [Gasparik, 1993] в ассоциации со стишовитом при давлениях 16–24 ГПа и температурах 800–1400°C, в системе  $MgO-SiO_2-H_2O$  ( $Mg/Si = 1,5$ , концентрация  $H_2O$  3,6 мас.%). В условиях водонасыщенного перидотита в системе CMASH, *SuB* сосуществует с *фазой D* при давлениях, превышающих 20 ГПа и до 1100°C [Kawamoto, 2004; Litasov et al., 2008]. *SuB* стабильна в пределах переходной зоны мантии Земли в зависимости от общего содержания воды в погружающейся плите. Так как рингвудит содержит не более 2 мас.%  $H_2O$ , *SuB* может появляться только в качестве продукта разложения водного рингвудита при давлениях, соответствующих границе раздела 660 км при температурах ниже 1400°C [Ohtani et al., 2000]. Ограниченная растворимость  $H_2O$  в рингвудите может

стабилизировать *SuB* в системе пиролит + 2 мас.% H<sub>2</sub>O при 18–24 ГПа. *SuB* стабильна в верхней части нижней мантии Земли и разлагается на периклаз, бриджманит и фазу *D* при давлениях около 30–32 ГПа и температурах ниже 1250°C [Ohtani et al., 2003]. *SuB* может содержать высокие концентрации алюминия, аналогично другим DHMS фазам, что было показано в ряде экспериментальных работ [Ghosh, Schmidt, 2014; Cai et al., 2015; Nishi et al., 2014].

Для исследования механизмов переноса воды в переходной зоне и верхней части нижней мантии Земли были проведены эксперименты по изучению химического состава и поля стабильности глиноземистой суперводной фазы *B* (Mg<sub>7,8</sub>Al<sub>3,9</sub>Si<sub>1,3</sub>H<sub>3,4</sub>O<sub>18</sub>) [Kakizawa et al., 2018]. Al-*SuB*, содержащая значительные концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 14 до 32 мас.%), устойчива в диапазоне давлений от 20 до 24 ГПа, при температурах от 1400°C. Были обнаружены два типа *SuB* с различным химическим составом, сосуществующих в данном диапазоне давлений при температуре 1600°C. Характерно, что с увеличением температуры концентрации MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивались, а содержания SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O снижались. Таким образом, были установлены два механизма изоморфизма:

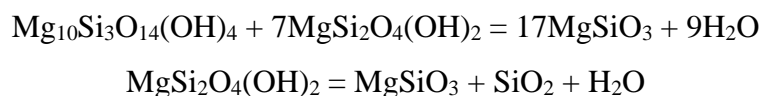


Максимальное содержание H<sub>2</sub>O в Al-*SuB* составляет 11,1 мас.% [Kakizawa et al., 2018]. Соответственно, такая фаза может быть стабильной при субдукционных процессах в условиях высоких концентрациях алюминия в коровом материале и транспортировать значительные количества воды в глубинные зоны мантии Земли.

Фаза *E* (Mg<sub>2,3</sub>Si<sub>1,25</sub>H<sub>2,4</sub>O<sub>6</sub>) обнаружена в системе Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + 20 мас.% H<sub>2</sub>O при 13–17 ГПа и 800–1000°C [Kanzaki, 1991] и имеет относительно широкие вариации состава, располагающиеся приблизительно вдоль линии *Fo*–H<sub>2</sub>O (рис. 3). Поле устойчивости фазы *E* частично перекрывается с вадслеитом. При низких температурах вадслеит может вмещать до 3,3 мас.% H<sub>2</sub>O [Inoue et al., 1995]. Фаза *E* нестабильна, если вадслеит ненасыщен H<sub>2</sub>O [Frost, 1999]. Она сосуществует с насыщенным H<sub>2</sub>O вадслеитом при 12 ГПа и 1050°C в системе CMASH, содержащей 2 мас.% H<sub>2</sub>O [Litasov, Ohtani, 2003a].

Фаза *D* (Mg<sub>1,14</sub>Si<sub>1,73</sub>H<sub>2,81</sub>O<sub>6</sub>–MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) была впервые синтезирована в системе Mg(OH)<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> при 15,5 ГПа и температуре 800°C [Kanzaki, 1991]. Она является потенциально самой важной водной фазой среди DHMS, потому что имеет самую высокую стабильность по давлению и может представлять собой основной резервуар для воды в нижней мантии Земли. Данная фаза – единственная DHMS, в которой Si полностью находится в октаэдрической координации [Kudoh et al., 1997; Yang et al., 1997]. В системе MSH фаза *D* наблюдалась при давлениях выше 15 ГПа и температурах до 1100°C [Ohtani et al., 2001; Frost, Fei, 1998]. В модельном пиролите в системе CMASH

*фаза D* не наблюдалась до давления до 25 ГПа [Litasov, Ohtani, 2002], однако в водной многокомпонентной перидотитовой системе, содержащей FeO, наблюдалось ее сосуществование с *SuB* при 20–22 ГПа [Kawamoto, 2004]. Стабильность ассоциации *SuB* и *фазы D* при давлениях до 24 ГПа ограничивается реакцией:



При более низких давлениях (18 ГПа), обнаруживаются ассоциации *SuB* + *фаза δ* + *Wad* + *Mws* + *Sti* + *Maj* + *фаза D* [Ghosh, Schmidt, 2014].

Состав *фазы D* сильно варьирует, и существует взаимосвязь между отношением Mg/Si и содержанием H<sub>2</sub>O, которое достигает 14 мас. %. Было изучено влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поле стабильности *фазы D* [Ghosh, Schmidt, 2014] и высказано предположение о его расширении в область более высоких температур при растворении глинозема.

Теоретическими расчетами [Tsuchiya et al., 2013] было предсказано, что *фаза D* (MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) при давлениях выше 40 ГПа разлагается с образованием *фазы H* (MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) и стишовита, при сохранении химического состава системы MSH. Образование *фазы H* было экспериментально подтверждено [Nishi et al., 2014]. Согласно теоретическим расчетам из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности [Tsuchiya et al., 2013; Tsuchiya, Unemoto, 2019], по мере увеличения давления, *фаза H* также разлагается с образованием бриджманита и воды, например, по реакции MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = MgSiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (лед VII). Оценки давления разложения *фазы H* и оценки распределения неупорядоченных положений водорода показали, что верхний предел стабильности *фазы H* составляет 62 ГПа при 1000 К, что соответствует глубине ~1500 км [Tsuchiya, Unemoto, 2019]. Таким образом, транспортировка воды посредством погружающегося слэба ограничивается глубиной середины нижней мантии в системе Mg–Si–O.

*Фаза δ-AlOOH* (δ-[Al<sub>0.86</sub>Mg<sub>0.07</sub>Si<sub>0.07</sub>]OOH) впервые была синтезирована при 21 ГПа и температуре 1000°C в системе пироп–5 мас.% H<sub>2</sub>O в ассоциации с *Maj* и фазой *Egg* [Suzuki et al., 2000].

Большое количество экспериментальных исследований направлено на определение поля стабильности фазы δ-AlOOH. Минимальное значение давления, при котором происходит дегидратация фазы δ-AlOOH, согласно реакции δ-AlOOH = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) + H<sub>2</sub>O, составляет 9.5 ГПа при 1160°C [Sano et al., 2004]. Граница перехода слабо зависит от температуры и обладает пологим положительным наклоном [Ohtani et al., 2001]. Несмотря на это, авторы цитируемой работы отмечают, что поле стабильности фазы δ-AlOOH может расширяться вплоть до давления 30 ГПа. В настоящий момент известно, что, в отличие от *фаз D* и *H*, которые разлагаются при давлении ниже 60 ГПа, фаза δ-AlOOH стабильна до 134 ГПа и 2000°C [Nishi et al., 2014; Sano et al., 2008], образует твердый

раствор с фазой *H* и сосуществует с бриджманитом и постперовскитом в нижней мантии Земли. Линия дегидратации  $\delta$ -AlOOH в нижней мантии не ограничена, и фаза может быть потенциальным носителем воды до границы ядро-мантия [Ohira et al., 2014].

Фаза *Egg* (AlSiO<sub>3</sub>OH) была впервые синтезирована в ассоциации с корундом, коэситом, стишовитом и кианитом при давлениях 10–15 ГПа и температуре 1000°C в системе ASH с различными вариациями концентраций воды и отношения Al/Si [Eggleton et al., 1978]. Фаза *Egg* была диагностирована во включении в алмазе из трубки Juina (Бразилия) [Wirth et al., 2007]. В условиях высоких температур фаза стабильна до 17 ГПа при 1625°C, а затем разлагается с образованием стишовита и  $\delta$ -AlOOH при давлениях выше 23 ГПа и температурах до 1200°C [Sano et al., 2004]. При температурах выше 1200°C (при 23 ГПа) наблюдается разложение фазы *Egg* на корунд, стишовит и воду. При этом, оценки стабильности фазы *Egg*, определенные вплоть до условий верхней части нижней мантии Земли (26 ГПа при 1200 и 1400°C) [Pamato et al., 2015], оказываются существенно завышенными, в сравнении с оценками в предыдущих экспериментальных работах [Eggleton et al., 1978; Schmidt et al., 1998; Ono et al., 1998; Ono, 1999]. Подтверждение этих данных обнаружено в экспериментальной работе [Fukuяama et al., 2017], согласно которой фаза стабильна только в условиях переходной зоны.

Таким образом, следует принимать во внимание, что фаза *Egg* стабильна в условиях переходной зоны [Sano et al., 2008], в то время как в нижнемантийных условиях вода может транспортироваться в составе фаз  $\delta$ -AlOOH, фазы *D* с формулой Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>H<sub>2</sub> [Pamato et al., 2015] и фазы *H* [Tsuchiya, Unemoto, 2019].

Подводя итоги рассмотрения поведения водосодержащих фаз в мантии Земли, следует обратить внимание на три ключевых положения:

(1) Геотерма зоны субдукции является основополагающим фактором, контролирующим возможность транспортировки воды, и в случае высокого геотермического градиента DHMS фазы разлагаются на значительно меньших глубинах. Все Mg–Si крайние члены DHMS распадаются при температурах ниже мантийной геотермы. Переменные *P–T* градиенты вдоль поверхности плиты являются ключевым фактором в механизме переноса воды. При современном стиле субдукции, вода корового вещества способна проникать на значительные глубины мантии Земли. В случае горячей субдукции, воды для транспортировки до нижнемантийных глубин в составе погружающейся плиты будет недостаточно [Zheng et al., 2016].

(2) Фазы DHMS способны транспортировать H<sub>2</sub>O на значительные глубины в мантии Земли, среди которых, согласно вышеприведенному обзору, можно выделить следующую цепочку: фаза *10A*, фаза *A*, *SuB*, фаза *E*, фаза *Egg*, фаза *D* и фаза  $\delta$  [Ono, 1998; Angel et al., 2001; Ulmer, Trommsdorf, 1999, Ohtani et al., 2000]. При этом вхождение алюминия

расширяет поле стабильности водосодержащих фаз по температуре и нередко по давлению (например, фаза *D*, *SuB*).

(3) Несмотря на то, что DHMS имеют широкие поля стабильности по давлению и температуре [Nishi et al., 2014; Ohtani et al., 2001, 2014; Pamato et al., 2015; Sano et al., 2008] (табл. 1), процесс транспортировки воды в составе этих фаз может быть ограничен в системах, близких к природным. Кроме того, некоторые фазы, успешно синтезированные в простых системах ASH, в частности фазы *Egg* (найденная во включении в алмазе [Wirth et al., 2007]) и *δ* [Eggleton et al., 1978; Suzuki et al., 2000; Sano et al., 2004; Fukuyama et al., 2017], не характерны для систем перидотит/базальт+H<sub>2</sub>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].

*Все вышеперечисленные наблюдения и факты указывают на важность исследования многокомпонентных, близких к природным, водосодержащих систем, моделирующих состав структурных единиц разреза океанической коры, а также взаимодействия их с породами мантийного клина в ходе субдукции, что позволит приблизиться к пониманию метасоматических преобразований в мантии и уточнить модели рециклинга коры.*

#### **1.4. Результаты экспериментов по моделированию корово-мантийного взаимодействия**

Идея корово-мантийного взаимодействия [Nickolls, Ringwood, 1973] нашла отражение во многих экспериментальных работах прошлых лет, и исследования проведены в широком диапазоне температур и давлений с использованием различных систем, соответствующих материалу коры и мантийному веществу [например, Sekine, Wyllie, 1982; Rapp et al., 1999; Перчук и др., 2013; Zhang et al., 2015; Gervasoni et al., 2017].

Первые экспериментальные работы [Sekine, Wyllie, 1982] были направлены на изучение процессов взаимодействия водонасыщенных кислых расплавов, образующихся при плавлении океанической коры в зонах субдукции и реагирующих с вышележащим перидотитом мантии с образованием реакционных зон. Впервые методика проведения эксперимента с последовательной закладкой стартовых веществ в ампулу (сэндвич-эксперимент) была применена в работе [Takahashi, Kushiro, 1983] с целью избежать эффектов изменения состава расплава за счет быстрого образования закалочных структур на краях первичных фаз. Однако, в последнее время все чаще используют сэндвич-эксперимент с целью проследить реакционное взаимодействие между магмой и вмещающими мантийными породами [Kelemen et al., 1992]. К ним относятся эксперименты и термодинамическое моделирование в системе GLOSS–лерцолит при давлении 2,9 ГПа и в диапазоне температур 750–900°C, проведенные с целью

воспроизведения метасоматических преобразований мантии под воздействием флюидов и расплавов, которые выделяются в процессе дегидратации и декарбонатизации субдукционного осадка [Перчук и др, 2019; 2020]. Тот же диапазон давлений (2–3 ГПа и 1000–1100°C) охватывают эксперименты в системе филлитовый (глинистый) осадок – обедненный перидотит (дунит) [Wang, Foley, 2018] с особым акцентом на анализ микроэлементов и перераспределение REE по зонам и обсуждением условий зарождения богатых калием магм.

Кроме того, имеются экспериментальные работы коллектива авторов [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2015] в системе перидотит–осадок при давлениях 7,5–12 ГПа в широком диапазоне температур, которые охватывают множество аспектов минерало- и магмообразования в зонах субдукции. Кратко рассмотрим результаты вышеперечисленных исследований в системах с участием GLOSS.

Эксперименты Булатова с соавторами [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015], проведенные при давлениях 7,5–12 ГПа в диапазоне температур 900–1400°C, дают представление о поведении химических элементов и их распределении при взаимодействии субдуцированного океанического осадка и мантийного клина на глубинах 200–400 км. В экспериментах по изучению взаимодействия между осадком и перидотитом были получены следующие ассоциации: *Ol*, *low-CaPx*, *Grt* в зоне измененного перидотита; *Coe*, *Grt*, *Cpx*, *Cb*, *Ru*, *Zirc* (циркон) в зоне осадка, что соответствует специфике фазовых ассоциаций в системе MORB. Водо- и калийсодержащие фазы отсутствуют в продуктах опытов, а К и H<sub>2</sub>O концентрируются в составе закаленного агрегата, представляющего собой смесь твердой, жидкой и газовой фаз. Перераспределение SiO<sub>2</sub> в зону измененного перидотита и MgO в зону осадка приводит к замещению оливина пироксеном в перидотитовой зоне. Вследствие повышенных концентраций MgO в зоне осадка, кианит замещается гранатом. За счет отсутствия оливина в зоне перидотита, отмечается образование магнезита и низкокальциевого пироксена. Зона осадка представлена следующими фазами: полиморфами SiO<sub>2</sub>, *Grt*, *Ca-Na-Px*, *Cb*. С увеличением температуры, магнезит и клинопироксен из зоны измененного перидотита исчезают, а количество расплава увеличивается, кроме того, зона измененного осадка характеризуется отсутствием карбоната. В. Булатов с соавторами отмечают сходство составов гранатов и клинопироксенов из экспериментов по взаимодействию перидотитов с осадками с составами минералов из высокомагнезиальных алмазоносных эклогитов. Предполагается, что такие породы являются кумулатами высокого давления [Barth et al., 2002] или продуктами метасоматических изменений ультраосновных пород [Smart et al., 2009].

Эксперименты, проведенные группой А. Вудланда [Woodland et al., 2018] при давлениях 7,5–12 ГПа, отличаются от вышеописанных, в первую очередь, методикой с



использованием рениевой ампулы, на дне которой, находится осадочный слой в холодной зоне (400–1200°C), перекрытый перидотитом при 900–1500°C. Полученные в ходе эксперимента образцы характеризуются зональным строением с развитием нескольких слоев различного состава. Зона перидотита не содержит оливин и представлена в основном ортопироксеном; отмечено наличие K-содержащих фаз (флогопита и фенгита) и карбонатов в зоне осадка только до температур 700°C. В холодных участках (в зоне осадка) наблюдается появление циркона, рутила и фосфатов. Перераспределение элементов характеризуется резким обогащением перидотита SiO<sub>2</sub> по сравнению с исходным составом, в то время как осадок обогащается MgO, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характерно, что калий полностью экстрагируется в расплав, а натрий и кальций в значительной степени сохраняются в самой холодной части осадка в клинопироксене. Расплав является продуктом частичного плавления осадка и перидотита, отмечено низкое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Эксперименты А.Л. Перчука с соавторами [Перчук и др., 2019] были проведены при давлениях 2,5–3,0 ГПа в диапазоне температур 750–900°C с целью моделирования метасоматических преобразований мантии под воздействием флюидов и расплавов, которые выделяются в процессе дегидратации и декарбонатизации субдукционного осадка. Основным выводом работы является невозможность образования гранатсодержащих парагенезисов в результате взаимодействия перидотита и GLOSS, в отличие от метасоматических преобразований перидотита, связанных с метабазами. Было показано, что флюидные потоки не приводят к выносу значительных количеств углерода в перидотит из осадка. Таким образом, было сделано предположение о необходимости более мощных потоков водного флюида для обогащения мантийного материала углеродом, либо перемещения карбонатсодержащих пород в субдукционных меланжах.

Согласно вышеприведенному обзору, работы, направленные на выявление смены фазовых ассоциаций водосодержащих осадков с давлением в системах близких к природным, а также исследования по моделированию корово-мантийного взаимодействия ограничены диапазоном давлений до 12 ГПа, а эксперименты в условиях, соответствующих глубинам переходной зоны и, тем более, нижней мантии Земли, проводятся лишь в простых модельных системах и фактически не учитывают корово-мантийное взаимодействие. Таким образом, диаграмма изменения фазовых отношений в системе осадка с глубиной весьма схематична (рис. 1). В то же время, еще Рингвудом было выдвинуто предположение о том, что континентальные и океанические осадки могут сохраняться в переходной зоне мантии [Ringwood, 1982]. Имеющиеся в настоящее время многочисленные экспериментальные исследования указывают на возможность

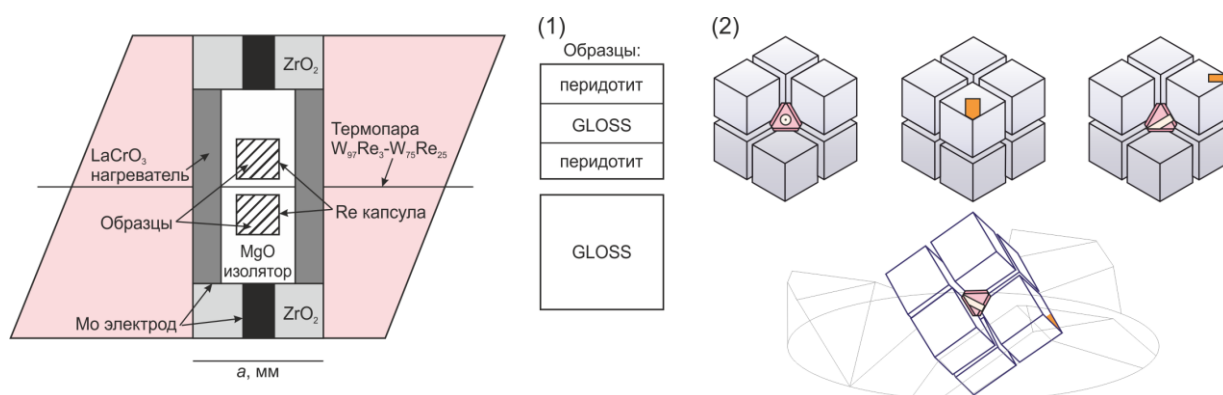
транспортировки водных кремнистых и карбонатных отложений на значительные глубины мантии Земли [Wu et al., 2009; Poli et al., 2009]. Эти факты наряду с геофизическими наблюдениями, оценками содержания воды в мантии, природными находками богатых водой и содержащих коровые «метки» высокобарических фаз, а также колоссальным объемом экспериментальных данных по изучению водосодержащих фаз высокого давления, позволяют рассматривать корово-мантийное взаимодействие до глубин по крайней мере верхней части нижней мантии Земли при температурах, не превышающих 1400°C.

## Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальное исследование систем GLOSS и GLOSS–перидотит при 7, 12, 18 и 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-, 3000-т. Эксперименты в системах перидотит +  $K_2CO_3$  +  $Cr_2O_3$  +  $H_2O$  и базальт +  $K_2CO_3$  +  $TiO_2$  +  $H_2O$  проводились при 7 ГПа и 900–1200°C, на установке типа «наковальня с лункой» в ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского. Образцы исследовались с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, монокристалльной рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии. Механизмы вхождения примесей во флогопит исследовались методами атомистического компьютерного моделирования.

### 2.1. Эксперименты на аппаратах высокого давления

Общий принцип действия *многопуансонных аппаратов высокого давления* типа Kawai Orange 1000-, 2000-, 3000-т заключается в использовании гидравлического пресса, сдавливающего два направляющих блока из трех внешних стальных пуансонов, разделенных вдоль внешней окружности тремя поддерживающими клиньями. Размер и кубическая конфигурация полости, в которой внешними пуансонами сжимаются восемь внутренних кубических равновеликих наковален с треугольными рабочими площадками, отличаются для 3000- и 2000-, 1000-тонных прессов. Это определяет размер кубических наковален, изготовленных из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью, которые сжимают октаэдрическую (Mg, Co)O ячейку высокого давления с *внешним* нагревом (рис. 4). В зависимости от выбранного давления, использовались ячейки следующих размеров: 10/4, 8/3 и 18/11 (длина ребра октаэдра / размер рабочей площадки, мм).



**Рис. 4.** Схема ячейки в сборке, использованная в экспериментах на многопуансонных аппаратах Kawai type 1000-, 2000-, 3000-тон.  $a$ , мм – диаметр LaCrO<sub>3</sub>-нагревателя, который зависит от длины ребра октаэдра: 3,2 мм для 8/3, 3,5 мм для 10/4, 6 мм для 18/11. На врезках показаны: (1) последовательность закладки стартовых смесей в ампулу (2), расположение ячейки и ампул (белый цилиндр) относительно горизонтальной поверхности при ее загрузке в пресс

*Нагрузка прессы* выбиралась с учетом калибровок при комнатной температуре, основанных на фазовых переходах: Bi I–II при 2,55 ГПа, Bi III–V при 7,7 ГПа, ZnS при 15,5 ГПа, GaAs при 18,3 ГПа [Irifune et al., 2004; Zou, Irifune 2012]. Погрешность определения давления оценивается в 0,5 ГПа [Irifune et al., 1991]. Нагрев образца осуществлялся с помощью трубчатого LaCrO<sub>3</sub> нагревателя. Образцы (по два в ячейке) размещались в рениевых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO. С целью контроля температур использовались термопары W<sub>97</sub>Re<sub>3</sub>–W<sub>75</sub>Re<sub>25</sub>, которые помещались в центр нагревателя между двумя рениевыми капсулами. Холодные концы термопары подключались к автоматическому блоку контроля. Вариации температуры в ходе опыта находились в пределах ±10°C. Давление при высоких температурах (1400°C) скорректировано согласно фазовым переходам Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [Yamada et al., 2004]. Поправки на давление для электродвижущей силы термопары не производились.

*Установка высокого давления НИ-13Т с тороидальным уплотнением ячейки типа «наковальня с лункой»* представляет собой модификацию камеры высокого давления Бриджмена. Ячейка имеет диаметр 30 мм, изготавливается из прессованного CaCO<sub>3</sub> с добавлением Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Внутри ячейки располагается графитовый нагреватель диаметром 7 мм и высотой 7,5 мм, центральная часть которого имеет цилиндрическую полость размером 2,5×2,5 мм, куда помещается стартовый материал [Матросова, Бенделиани и др., 2019].

*Температура* в эксперименте контролировалась с точностью ±20°C по кривой зависимости от мощности тока нагрева, построенной с помощью термопары Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>/Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub> (ПП30/6) [Литвин, 1991]. Спай термопары диаметром 0,5 мм, получен посредством соприкосновения с термографитом. Изоляция термопары осуществлена путем помещения в алундовую трубку, реакционный объем ампулы заполнялся MgO. *Давление* в образце при комнатной температуре задавалось с точностью ±0,2 ГПа по калибровке, проведенной по реперным полиморфным превращениям в висмуте (изменение электросопротивления) при 2,55 (Bi I–Bi II), 2,7 (Bi II–Bi III) и 7,7 (Bi III–Bi V) ГПа [Homan, 1975].

После нагрузки, нагрева и выдержки при заданных *P–T* параметрах (время выдержки обратно пропорционально температуре) осуществлялась закалка путем мгновенного отключения напряжения. Далее аппараты разгружались, а ячейки с образцами извлекались из-под наковален.

## **2.2. Подготовка стартовых составов**

С целью моделирования корово-мантийного взаимодействия были выбраны модельные системы GLOSS и перидотит. *Стартовый состав GLOSS* представляет собой

смесь оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO, CaO, MgO, MnO), гидроксидов (Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>) и карбонатов (CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Состав представлен в таблице 3 и, таким образом, аналогичен составу глобального субдуцированного океанического осадка [Plank, Langmuir, 1998]. Исходная смесь перидотита приготовлена из оксидов (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и силиката Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и соответствует составу гранатового перидотита (Ol<sub>60</sub>Op<sub>x16</sub>Cpx<sub>12</sub>Grt<sub>12</sub>) с добавлением 0,5 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 3).

**Таблица 3.** Составы стартовых экспериментальных систем (\*) и модельные составы GLOSS [Plank, Langmuir, 1998] и перидотит [Boyd, Danchin, 1980], приведенные к 100 мас.%

	GLOSS	GLOSS*	перидотит	перидотит*
SiO <sub>2</sub>	58,55	58,66	45,07	44,99
TiO <sub>2</sub>	0,62	0,62	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,91	11,93	3,48	3,39
FeO	5,21	5,22	11,35	11,27
MnO	0,32	0,32	-	-
MgO	2,48	2,49	37,25	37,17
CaO	5,95	5,96	2,49	2,41
Na <sub>2</sub> O	2,43	2,44	0,36	0,27
K <sub>2</sub> O	2,04	2,04	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0	-	-
CO <sub>2</sub>	3,01	3,02	-	-
H <sub>2</sub> O	7,29	7,30	-	-

Для системы GLOSS–перидотит использовалась так называемая закладка типа «сэндвич»: Re-ампула заполнялась смесями в последовательности перидотит–GLOSS–перидотит, в соотношении 1:1:1 (рис. 4). Расположение смеси GLOSS между двумя более тугоплавкими смесями перидотита обусловлено необходимостью детального изучения не только зоны взаимодействия, но и изменений в метаосадочной зоне. Это оказывается важным ввиду нижеперечисленных аспектов. Предыдущие экспериментальные исследования корово-мантийного взаимодействия [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2018; Перчук и др., 2019; 2020] были акцентированы на двухпозиционное взаимодействие только между осадком и перидотитом, где можно выделить множество тонких зон (от непосредственного контакта, до практически неизменных пород в краевых частях ампулы). Мы повторили эту методику как при 7, 12 ГПа, так и при 18 и 24 ГПа (образцы 3157 и 3429-2) и обнаружили, что при давлениях, соответствующих условиям переходной зоны и нижней мантии Земли, зона осадка практически полностью перерабатывается, замещаясь фазовой ассоциацией, не характерной ни для перидотитовой системы, ни для системы чистого GLOSS. При этом, важным аспектом является расположение GLOSS относительно термодпары: с ее горячего или холодного конца; это оказывает определенный эффект на фазовые ассоциации (подробнее обсуждается в разделах 3.1 и 3.3). Таким образом, важно было провести такие эксперименты, в которых

зона осадка полностью прореагировала с перидотитом. Фазовый состав и объемное содержание фаз практически равномерно по всей зоне. Такое наблюдение позволяет утверждать, что в выбранной методике зона метаосадка представляет собой область взаимодействия и может полностью перерабатываться. Вторым аспектом, повлиявшим на необходимость выбора именно такой методики, является температурный градиент в ампуле. Несмотря на то, что градиент должен быть небольшим (менее 50°C), многие экспериментаторы встречаются с проблемой возникновения различающихся фазовых ассоциаций в разных температурных зонах (например, [Cai, Inoue, 2019]). Использование закладки типа «сэндвич» позволяет расположить GLOSS в центре ампулы, где температурный градиент оказывается минимальным [Zhang et al., 1993; Zhou et al., 2021]. Отметим также, что тройная закладка иногда приводит к асимметричному расположению фазовых ассоциаций в зонах перидотита, находящихся с холодного и горячего концов ампулы. Вторая ампула полностью заполнялась смесью GLOSS с целью выявления особенностей фазового состава и смены фазовых ассоциаций осадков с давлением в зонах субдукции.

#### *Выбор количества H<sub>2</sub>O*

Ввиду неизбежной потери летучих при погружении плиты, выбранные концентрации воды в составе GLOSS в экспериментах при 18 и 24 ГПа являются заведомо завышенными для условий переходной зоны и нижней мантии Земли. В настоящей работе во всех системах использовался модельный состав GLOSS с равным количеством воды, составляющим 7,29 мас.% H<sub>2</sub>O, так как до сих пор не существует экспериментальных или теоретических достоверных оценок концентраций воды, которые сохраняет слэб при погружении до глубин по крайней мере переходной зоны мантии Земли. Такая методика позволяет рассмотреть сценарий корово-мантийного взаимодействия при транспортировке *максимально допустимых концентраций воды*, а также продемонстрировать преимущественное образование тех или иных водосодержащих фаз в различных *P–T* условиях *при фиксированном содержании воды*.

Для экспериментов, направленных на синтез титан- и хромсодержащих высокобарных слюдов, в качестве стартовых составов были выбраны две карбонатно-силикатные водосодержащие смеси: *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*, моделирующие ультраосновной и эклогитовый парагенезис алмазообразующих систем. Стартовые составы (табл. 4) представляют собой смеси оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), гидроксидов (Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>), карбоната K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и талька Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. Их состав был подобран из расчета 69,5% перидотита (с 1 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/ 69% базальта (с 1,7 мас.% TiO<sub>2</sub>), 30% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, с участием 0,5 мас.% H<sub>2</sub>O в перидотитовой системе и 1 мас.% H<sub>2</sub>O в базальтовой.

Выбранные концентрации летучих компонентов являются оптимальными [Gervasoni et al., 2017; Foley, Pertermann, 2021] для кристаллизации слюды как акцессорного минерала рассматриваемого парагенезиса.

**Таблица 4.** Стартовые составы экспериментальных систем и исходные составы модельных перидотита [Boyd, Danchin, 1980] и базальта [Hofmann, 1988], приведенные к 100%

	Перидотит+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Базальт + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Перидотит	MORB
SiO <sub>2</sub>	30,78	36,01	44,99	50,70
TiO <sub>2</sub>	-	1,16	-	1,62
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	-	0,50	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	10,89	3,39	15,30
FeO	7,55	7,45	11,27	10,50
MgO	26,65	5,41	37,17	7,62
CaO	2,14	8,07	2,41	11,40
Na <sub>2</sub> O	0,19	-	0,27	2,69
K <sub>2</sub> O	19,67	20,45	-	0,11
CO <sub>2</sub>	9,19	9,5	-	-
H <sub>2</sub> O	0,57	1,01	-	-

Оксиды смешивали в необходимых пропорциях, растирали до гомогенного состояния в присутствии этилового спирта. Затем смеси помещали в подготовленную ячейку.

### 2.3. Методика изучения экспериментальных образцов

Каждый образец изучался под бинокляром с целью установления его однородности и выявления структурно-текстурных особенностей и первичного отбора материала для исследования методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Затем производилось погружение в эпоксидную смолу и полировка образцов с использованием алмазных шкурки и паст.

Изучение структурных особенностей и состава продуктов опытов проведено в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-IT500 (Япония), оснащенный энергодисперсионным анализатором INCA X-Max<sup>n</sup> и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd, Великобритания). Образцы изучались под углеродным напылением толщиной ~30 нм. Растровые электронные изображения получены в отраженных электронах с ускоряющим напряжением 20 кВ. Количественный микроанализ выполнен по индивидуальным программам оптимизации и стандартизации профилей анализируемых элементов при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда ~0,7 нА. Локальность анализа 2 мкм.

На основе полученных электронно-зондовых анализов рассчитывались формулы минералов по кислородному методу, в котором количество катионов (в ф. е.) в формуле каждого минерала определяется содержанием атомов кислорода. Формулы К-рихтерита

рассчитаны по катионному методу с фиксированным значением ф.е. для сумм катионов:  $K^+ + Ca^{2+} + Na^+ = 1$  и  $H^+ = 2$ . Концентрации воды в синтезированных водосодержащих фазах рассчитывались по содержанию  $OH^-$  в их идеальных формулах.

Для некоторых экспериментальных образцов, полученных в результате изучения системы GLOSS–перидотит, были получены *концентрационные карты*, отражающие содержания оксидов  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Cr_2O_3$  с расширением  $95 \times 127$  точек. Усреднение концентраций оксидов в каждой из 95 точек позволяет получить общий (интегральный) профиль химического состава, представленный 127 точками. Каждая из 127 точек химического профиля характеризует средний химический состав на соответствующем отрезке по всей ширине образца.

Изучение специально отобранных *водосодержащих фаз*, синтезированных в системах GLOSS и GLOSS–перидотит, проводилось *методом монокристаллической рентгеновской дифракции* в Департаменте Наук о Земле Университета Флоренции (Италия) на автоматическом дифрактометре CMOS Bruker D8 Venture Photon 100 с графитовым монохроматическим излучением  $MoK\alpha$ , работающим при 60 кВ. Расстояние от детектора до кристалла составляло 50 мм. Распределение элементов фаз по позициям проводилось на основе кристаллохимических критериев, с учетом химического состава, и контролировалось  $R$  фактором. Для фаз, впервые синтезированных в настоящих исследованиях, проводилась полная расшифровка структуры (*Mg-Egg* [Bindi, Bendeliani et al., 2020a], *Si-Sur – Mg-сурсассит* с октаэдрически координированным Si [Bindi, Welch, Bendeliani et al., 2020b]). Для остальных водосодержащих фаз (*SuB*, фаза  $\delta$ , *Egg*, фаза  $D$ ), а также К-голландита была проведена качественная диагностика.

*Инфракрасные (ИК) спектры поглощения и отражения* получены в ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН для *номинально безводных фаз*  $Mg_2SiO_4$ , синтезированных в образцах 2166-2, 2384-2 с использованием инфракрасного микроскопа Микран-3 и спектрофотометра ФТ-801 (Симекс, Новосибирск, Россия). Измерения проводились в точке с апертурой от 20 до 30 мкм. Количество накопления составило от 128 до 1024, разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ . Результаты измерения ИК спектров приведены в Приложении 1.

## **2.4. Теоретические методы компьютерного моделирования кристаллических структур**

Моделирование механизмов вхождения примесных компонентов в структуру флогопита проводилось с использованием программы GULP (General Utility Lattice Program) [Gale, Rohl, 2003], в основу которой положен метод минимизации структурной энергии кристалла с помощью полуэмпирических межатомных потенциалов.



Для разработки модели силового поля флогопита в качестве стартового использовался набор потенциалов межатомного взаимодействия, хорошо зарекомендовавший себя при молекулярно-динамическом моделировании различных силикатов и силикатных стекол с фиксированной степенью ионности связи  $f=0.6$  для всех межатомных взаимодействий [Pedone et al., 2006]. Для атомов кислорода, входящих в гидроксильные группы, дополнительно использовался потенциал O–H вида Морзе из работы [Lewis, Catlow, 1985] с добавлением потенциала вида Букингема из работы [Steele et al., 2000]. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия приведены в таблице 5. Для модельной структуры флогопита была использована кристаллографическая информация из работы [Redhammer, Roth, 2002].

**Таблица 5.** Параметры парных потенциалов межатомного взаимодействия, используемые в настоящей работе

Морзе	$D_{ij}$ , эВ	$a_{ij}$ , Å <sup>-2</sup>	$r_0$ , Å	Ссылка
K <sup>0.6</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,011612	2,062605	3,305308	[Pedone et al. 2006]
Mg <sup>1.2</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,038908	2,281000	2,586153	
Ti <sup>2.4</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,024235	2,254703	2,708943	
Cr <sup>1.8</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,399561	1,785079	2,340810	
Al <sup>1.8</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,361581	1,900442	2,164818	
Si <sup>2.4</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,340554	2,006700	2,100000	
O <sup>-1.2</sup> -O <sup>-1.2</sup>	0,042395	1,379316	3,618701	
H <sup>0.6</sup> -O <sup>OH-1.2</sup>	7,052500	2,198600	0,948500	[Saul et al. 1985]
Букингем	A, эВ	$p$ , Å	C, эВ Å <sup>6</sup>	[Lewis, Catlow, 1985]
H <sup>0.6</sup> -O <sup>-1.2</sup>	312,0000	0,250000	0,000000	

Моделирование дефектов в структуре флогопита осуществлялось двумя различными способами, что позволило контролировать воспроизводимость и корректность результатов. Первый подход заключался в использовании стандартной процедуры расчета точечных дефектов методом двух вложенных сфер Мотта-Литтлтона [Mott, Littleton, 1938], реализованный в программе GULP. В рамках такого подхода точечный дефект кристаллической структуры  $D$  и непосредственная область вокруг дефекта, определяемая сферой радиуса  $r_1$ , участвуют в процедуре минимизации энергии межатомного взаимодействия с полностью снятыми симметричными ограничениями. Между областью дефекта и периодическим кристаллом вводится экранирующий слой, определяемый радиусом  $r_2$ . Для корректного расчета точечного дефекта обычно достаточно использовать величину  $r_1$  около 6–7 Å (150–300 атомов), а толщина экранирующего слоя ( $r_2-r_1$ ) равна 10 Å (1500–2000 атомов). Вместе с тем, необходимость расчета ассоциатов точечных дефектов (см. раздел 4.2), потребовала увеличить размерность этих параметров до 10 и 20 Å, соответственно. Как показали проведенные нами тестовые расчеты, использование сфер большего радиуса оказалось нецелесообразным, так как при этом существенно увеличивалось только расчетное время, при крайне незначительном изменении точности расчета.

Второй способ определения энергии дефекта кристаллической структуры заключался в непосредственном моделировании ассоциата в центральных областях сверхъячеек различной размерности модельной структуры флогопита со снятой нетрансляционной симметрией (расчет проводился в рамках пространственной группы  $P1$ ). Использовались 2 вида сверхъячеек:  $4 \times 2 \times 2$  (704 атома) и  $6 \times 3 \times 3$  (2376 атомов).

При моделировании с помощью сверхъячеек расчеты комплексов дефектов проводились для нескольких топологически различных конфигураций дефектов, разнесенных друг от друга по пространству сверхъячейки на некоторое расстояние. Выбор топологических конфигураций основывался на подборе атомов с такими координатами, чтобы расстояние между ними было минимальным (от 3,2 до 5,5Å).

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

При давлениях 7–24 ГПа в диапазоне температур 900–1400°C были изучены системы GLOSS и GLOSS–перидотит, что позволило определить смену фазовых ассоциаций океанического осадка при погружении в зонах субдукции, а также провести моделирование корово-мантийного взаимодействия в условиях различных глубин мантии Земли и выявить эффекты взаимного влияния систем GLOSS и перидотита.

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

Условия и фазовые ассоциации продуктов опытов приведены в таблице 6. Химический состав фаз приведен в Приложении 2 (Таблица 2)

**Таблица 6.** Условия и результаты продуктов опытов в системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 7, 12, 18, 24 ГПа

Образец	Время, час	P, ГПа	T, °C	Фазовые ассоциации	
<i>система GLOSS</i>					
2130	3	7	900	$Grt + Ky^{\circ} + Coe^{\circ} + Rt$	
2375	2,5	7	1300	$Grt + Px + Coe^{\circ} + Ky^{\circ} + Rt$	
2372	2,5	7	1400	$Grt + Px + Coe^{\circ} + Ky^{\circ} + Rt$	
2155	3	12	1000	$Grt + Px^{\circ} + Sti^{\circ} + Egg$	
2382	2,5	12	1100	$Grt + Px^{\circ} + Sti^{\circ} + Egg$	
2166	2,5	12	1200	$Grt + Px^{\circ*} + Sti^{\circ} + Egg$	
2165	2	12	1400	$Px^{\circ*} + Grt + Sti^{\circ} + Egg$	
2169	3	18	1000	<i>фаза D + фаза δ + Sti<sup>o</sup> + CaPrv</i>	
2178	2,5	18	1100	$Grt + Egg + Sti^{\circ} + \text{фаза } \delta + \text{фаза D} + Cb$	
2171	2	18	1400	$Grt + Egg + \text{фаза } \delta + Sti^{\circ}$	
3405	2	24	1300	<i>фаза D + CaPrv + фаза δ + Sti<sup>o</sup></i>	
3429	2	24	1400	<i>фаза D + CaPrv + фаза δ + K-Hol + Si-Sur + Sti<sup>o</sup></i>	
<i>система GLOSS-перидотит</i>					
				зона метаGLOSS	зона метаперидотита
2130-2 <sup>s</sup>	3	7	900	$Px^{\circ} + Grt + Coe^{\circ}$	$Px + Grt + Coe + Cb$
2370-2	2,5	7	1200	$Px^{\circ} + Grt + Coe^{\circ}$	$Px + Grt + Coe + Cb$
2375-2	2,5	7	1300	$Grt + Px^{\circ} + Coe^{\circ}$	$Px + Grt + Cb$
2372-2	2,5	7	1400	$Grt + Px^{\circ} + Coe^{\circ}$	$Px + Grt + Cb$
2155-2	3	12	1000	$Px^{\circ} + Grt + Sti^{\circ}$	$Px + Grt + Cb + Wds$
2166-2	2,5	12	1200	$Px^{\circ*} + Grt + Sti^{\circ}$	$Px + Grt + Cb + Wds$
2165-2	2	12	1400	$Px^{\circ*} + Grt + Sti^{\circ}$	$Px + Grt + Cb$
2169-2	3	18	1000	<i>фаза D + фаза δ + Sti<sup>o</sup> + CaPrv</i>	$CaPrv + \text{фаза D} + Cb$
2178-2	3	18	1100	$Grt + \text{фаза D} + \text{фаза } \delta + Sti^{\circ}$	$Grt + Rwd^{\circ} + \text{фаза D} + Cb$
2350-2	2,5	18	1200	$Grt + \text{фаза D} + Sti^{\circ}$	$Grt + Rwd^{\circ} + \text{фаза D} + Cb + SuB$
2384-2	2	18	1400	$Grt + Sti^{\circ} + \text{фаза } \delta$	$Grt + Rwd + \text{фаза D} + Cb + SuB$
2156-2	3	24	1000	<i>фаза D + фаза δ + CaPrv + Sti<sup>o</sup></i>	<i>фаза D + фаза δ + CaPrv + Sti<sup>o</sup> + Cb</i>
3406-2	2,5	24	1200	<i>фаза D + фаза δ + CaPrv + Sti<sup>o</sup></i>	<i>фаза D + CaPrv + Sti + Cb + Mws</i>
3405-2	2,5	24	1300	<i>фаза D + фаза δ + CaPrv + Sti<sup>o</sup></i>	<i>фаза D + CaPrv + Sti + Cb + SuB + Mws</i>
2387-2	2,5	24	1400	$Bdm + \text{фаза D} + Sti^{\circ}$	$Bdm + CaPrv + Cb$
3429-2 <sup>s</sup>	2,0	24	1400	<i>фаза D + фаза δ + CaPrv + Sti<sup>o</sup></i>	$Bdm + CaPrv + Cb + Sti$
3157 <sup>s</sup>	2,5	24	1400	$Bdm + \text{фаза D} + Mg-Egg$	$Bdm + CaPrv + Cb + SuB + Sti^{\circ}$

*Примечание.* <sup>s</sup> - Продукты опытов получены в системе в соответствии с упрощенной (simple) закладкой стартовых смесей в ампулы (GLOSS–перидотит 1:1). Во всех остальных случаях использовалась закладка стартовых составов типа “сэндвич” (pd–GLOSS–pd).

\* Из-за мелкого размера зерен составы фаз не были определены.

° - помечены фазы (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, не подтвержденные структурно, но определенные как рингвудит 18 ГПа по аналогии с фазами (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> из образца 2384-2, для которых получены ИК-спектры (Приложение 1).

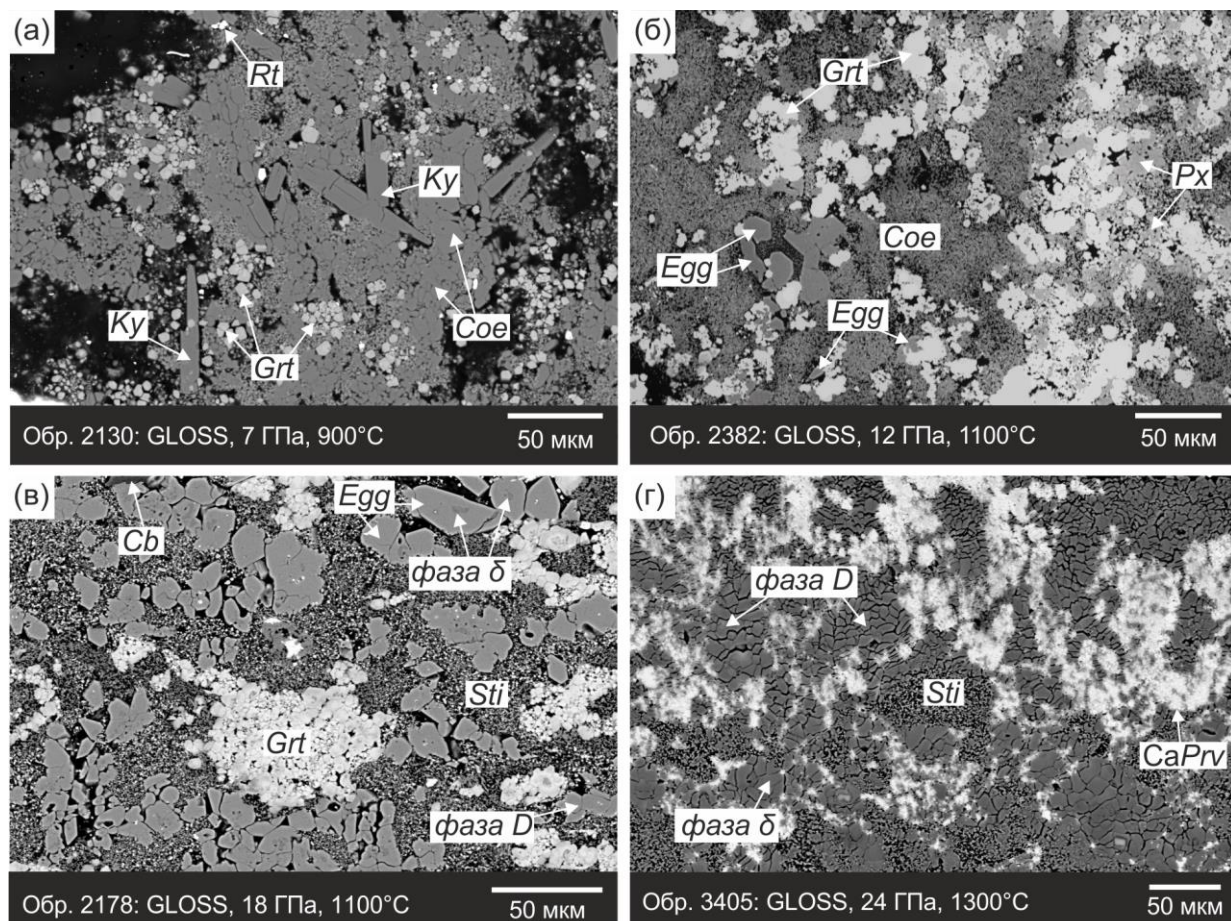
° – выделены фазы, которые присутствуют, как в виде кристаллов, так и в закалочной матрице

### 3.1.1. Фазовые отношения в системе GLOSS при 7-24 ГПа

Продукты опытов, полученные в системе GLOSS (рис. 5), характеризуются микрозернистой структурой. Мелкие идиоморфные, изометричные кристаллы граната размером до 15 мкм (при 7 ГПа) и 25 мкм (12 ГПа) образуют агрегатные обособления в кианит-коэситовом (7 ГПа) и пироксен-стишовитовом (12 ГПа) матриксе (рис. 5 а, б, Приложение 3, рис. 3.1 а,б,г). При 7 ГПа увеличение температуры оказывает влияние на объемное содержание минералов в образцах: уменьшается размер (от 70 мкм при 900°C до 30 мкм при 1400°C) и количество кристаллов кианита, и минерал реже наблюдается в виде крупных кристаллов, в основном, присутствуя в виде относительно небольших удлиненных зерен и их срастаний и в большей степени слагая кианит-коэситовый агрегат. Пироксен присутствует при температурах выше 1300°C и представлен в кианит-коэситовой матрице удлиненными, призматическими кристаллами размером до 30 мкм, нередко слагающими крупные срастания (Приложение 3, рис. 3.1б). Рутил содержится в образцах в количестве менее 2%.

В серии экспериментов при 12 ГПа не обнаружено отчетливой зависимости содержания фаз от температуры. Главной особенностью и отличием этой серии экспериментов от опытов при 7 ГПа является отсутствие кианита и рутила и присутствие глиноземистой водосодержащей фазы *Egg* (рис. 5б, Приложение 3, рис. 3.1в,г). При 1000°C (Приложение 3, рис. 3.1в) резко преобладающим минералом является гранат, в закаленной массе главной фазой является стишовит, а пироксен слагает мелкие зерна, зачастую с закалочной морфологией. Увеличение температуры приводит к исчезновению крупных кристаллов пироксена, который при температурах выше 1200°C обнаруживается только в составе пироксен-стишовитовой матрицы, а фаза *Egg* оказывается в виде включений в зернах граната.

Увеличение давления до 18 ГПа приводит к исчезновению пироксена и образованию тонкого кристаллического агрегата, сложенного стишовитом, кальциевым перовскитом и рядом высокоглиноземистых водосодержащих фаз (рис. 5в, Приложение 3, рис. 3.1е). Увеличение температуры сильно влияет на фазовый состав образцов. При 1100°C образуется гранат (рис. 5в), который представлен крупными (до 100 мкм) срастаниями относительно мелких (до 20 мкм) зерен. Увеличение температуры приводит к уменьшению объемного содержания водосодержащих фаз и увеличению содержания и размера зерен граната (размер зерен до 150 мкм при 1400°C) (Приложение 3, рис. 3.1ж). Увеличение температуры не приводит к образованию пироксена в условиях высоких давлений, в отличие от серий экспериментов при 7 и 12 ГПа, и глинозем накапливается в составе водосодержащих фаз, таких как фаза *Egg* и фаза  $\delta$ , которые чаще всего



**Рис. 5.** Представительные результаты экспериментов в системе GLOSS при (а) 7 ГПа, 900°С, (б) 12 ГПа, 1100°С, (в) 18 ГПа, 1100°С, (г) 24 ГПа, 1300°С. Изображения в отраженных электронах

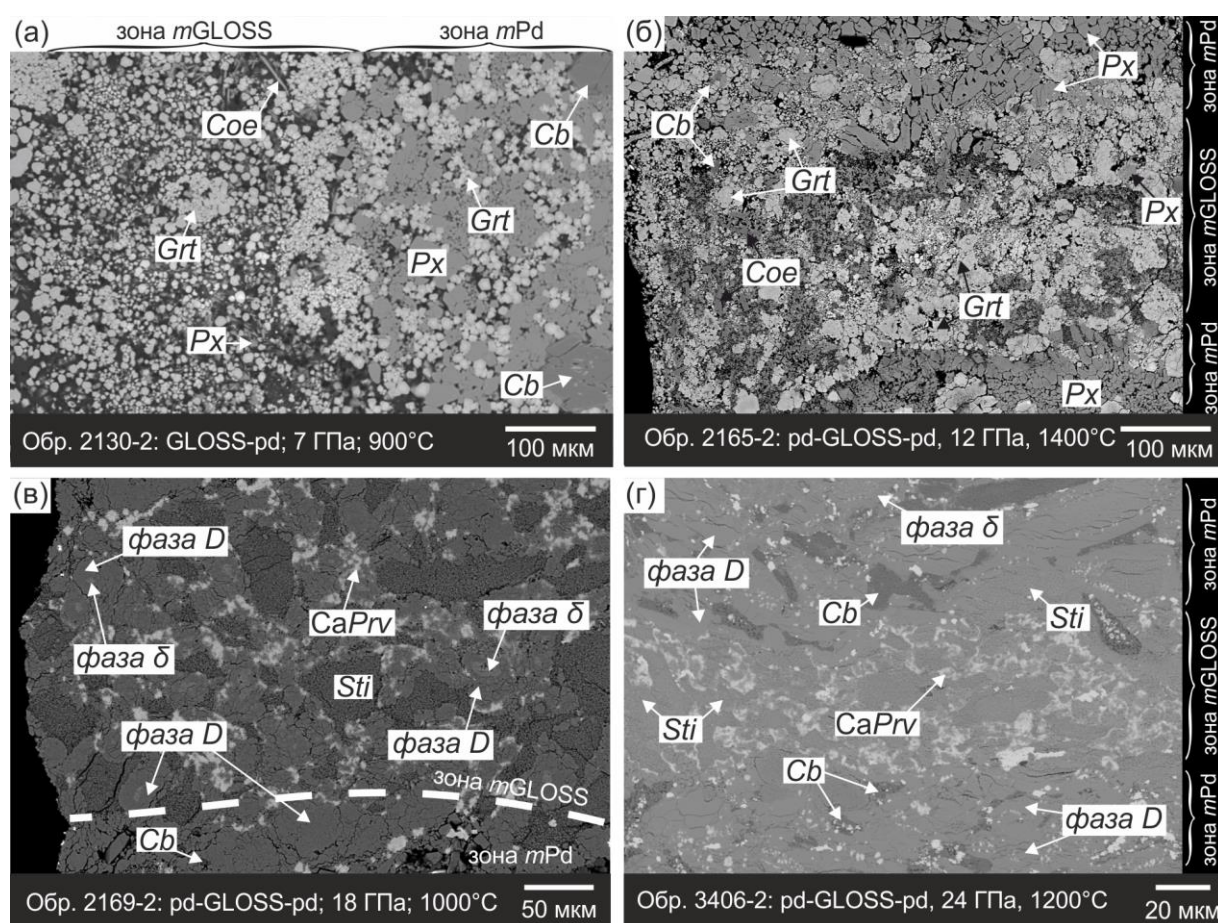
наблюдаются в виде включений в зернах граната и сростаний с ними (Приложение 3, рис. 3.1ж).

При 24 ГПа продукты опытов заметно отличаются от образцов предыдущих серий преобладанием водосодержащих фаз. Крупные (до 100 мкм) скопления зерен фазы *D* и фазы  $\delta$  (размер отдельных зерен не превышает 30 мкм) равномерно распределены в микрокристаллическом матриксе стишовита (рис. 5г). Кальциевый перовскит распространен повсеместно и представлен ксеноморфными изометричными выделениями размером до 20 мкм. Присутствуют скопления зерен фазы *D* (до 30 мкм) и фазы  $\delta$ . При температуре 1400°С обнаружены крупные удлиненные ( $L=3$ ) кристаллы К-голландита, длина которых достигает 300 мкм (Приложение 3, рис. 3.1з). К-голландит содержит включения стишовита и фазы  $\delta$ . Помимо таких высокоглиноземистых водосодержащих фаз, как *D* и  $\delta$ , при температуре 1400°С была обнаружена новая ультравысокобарная водосодержащая фаза, Mg-сурсассит, с октаэдрически координированным кремнием (Si-Sur) [Bindi et al., 2020b].



### 3.1.2. Фазовые отношения в системе GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа

Результатом взаимодействия перидотита с модельным GLOSS (GLOSS–pd) является отчетливое образование трех зон (рис. 6) в соответствии с закладкой стартовых смесей в ампулу: зона измененного перидотита (*mPd*), зона измененного осадка (*mGLOSS*) и еще одна зона измененного перидотита. В некоторых образцах проявлена асимметричность фазовых ассоциаций в зонах *mPd*, обусловленная разницей температур на горячем и холодном концах ампулы. Как было показано в методическом разделе (2.2), наличие выраженной реакционной зоны между материалами GLOSS и перидотита установлено не для всех образцов, и во многих случаях реакционные эффекты проявлены только в зоне GLOSS, которая частично или полностью перерабатывается. В этих случаях можно рассматривать зону *mGLOSS* как реакционную область, а ее сравнение с соответствующими фазовыми ассоциациями системы «чистого» GLOSS позволяет выявить особенности корово-мантийного взаимодействия. Тем самым, в большинстве случаев фазовые ассоциации, представленные в таблице 6 для зоны *mGLOSS* подразумевают парагенезисы, возникшие в ходе реакционного взаимодействия контрастных стартовых составов.



**Рис. 6.** Представительные результаты экспериментов в системе GLOSS–перидотит при (а) 7 ГПа, 900°C, (б) 12 ГПа, 1400°C, (в) 18 ГПа, 1000°C, (г) 24 ГПа, 1200°C. Изображения в отраженных электронах

Зона метAPERИДОТИТА в образцах при 7–12 ГПа представлена кристаллическим агрегатом, сложенным пироксеном. При 7 ГПа отмечаются редкие кристаллы коэсита в

пироксеновом кристаллическом агрегате, размеры которых не превышают 10 мкм (рис. 6 а). С увеличением температуры уменьшается объемное содержание коэсита в зоне метаперидотита (Приложение 3, рис. 3.2а,б), и при 1400°C минерал полностью отсутствует в этой зоне (рис. 7а). При 12 ГПа SiO<sub>2</sub> не характерен для продуктов опытов в зоне *mPd* (рис. 6б, Приложение 3, рис. 3.2в). В пироксеновом матриксе присутствуют крупные идиоморфные кристаллы граната (от 40 до 150 мкм при 7 ГПа и от 30 до 60 мкм при 12 ГПа), нередко образующие сростания, причем размер зерен граната увеличивается с увеличением температуры. Карбонат представлен небольшими зернами (до 15 мкм), которые зачастую представлены крупными сростаниями размером до 100 мкм (обр. 2372-2, 2166-2 на рис. 7а,б). При 12 ГПа важным отличием от серии при 7 ГПа является появление вадслеита, которое характерно только для низкотемпературной зоны образца в ассоциации с карбонатом (Приложение 3, рис. 3.2в, рис. 7б) и не установлено в экспериментах при 12 ГПа и 1400°C.

С увеличением давления до 18 ГПа морфологическая граница между зонами проявлена слабее. При низких температурах основной объем образца занимает фаза *D*, которая образует крупные скопления зерен (рис. 6в). Увеличение температуры приводит к кристаллизации граната и (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> рингвудита (*Rwd*) (выше 1100 °С, Приложение 3, рис. 3.2г,д, рис. 7в), содержание и размер зерен которых увеличивается с ростом температуры. Так, при 1400°C основной объем *mPd* зоны занимают крупные кристаллы рингвудита и граната размером до 150 мкм, в которых присутствуют включения водосодержащих фаз (Приложение 3, рис. 3.2д). Среди водосодержащих соединений, помимо фазы *D*, в зоне метаперидотита присутствует суперводная фаза *B* при температурах выше 1200°C (рис. 7в). При 1200 °С *SuB* слагает рыхлый кристаллический агрегат, сложенный мелкими зернами, размер которых не превышает 10 мкм (рис. 7в). При 1400°C *SuB* формирует крупные (до 40 мкм) кристаллы, расположенные по краю образца (Приложение 3, рис. 3.2д). Карбонат образует скопления зерен, размером до 20 мкм (рис. 6в, Приложение 3, рис. 3.2г), размер которых уменьшается с ростом температуры.

*Зона взаимодействия*, замещающая первичный объем GLOSS, при 7, 12, и 18 ГПа отличается от продуктов опытов в системе чистого GLOSS отсутствием кианита (при 7 ГПа) и таких водосодержащих фаз, как *SuB* и *Egg* (при 12 и 18 ГПа), вместо которых присутствуют фаза *D* и фаза  $\delta$ . При этом во всем диапазоне давлений отмечаются те же закономерности изменения содержания и размера фаз с увеличением температуры.

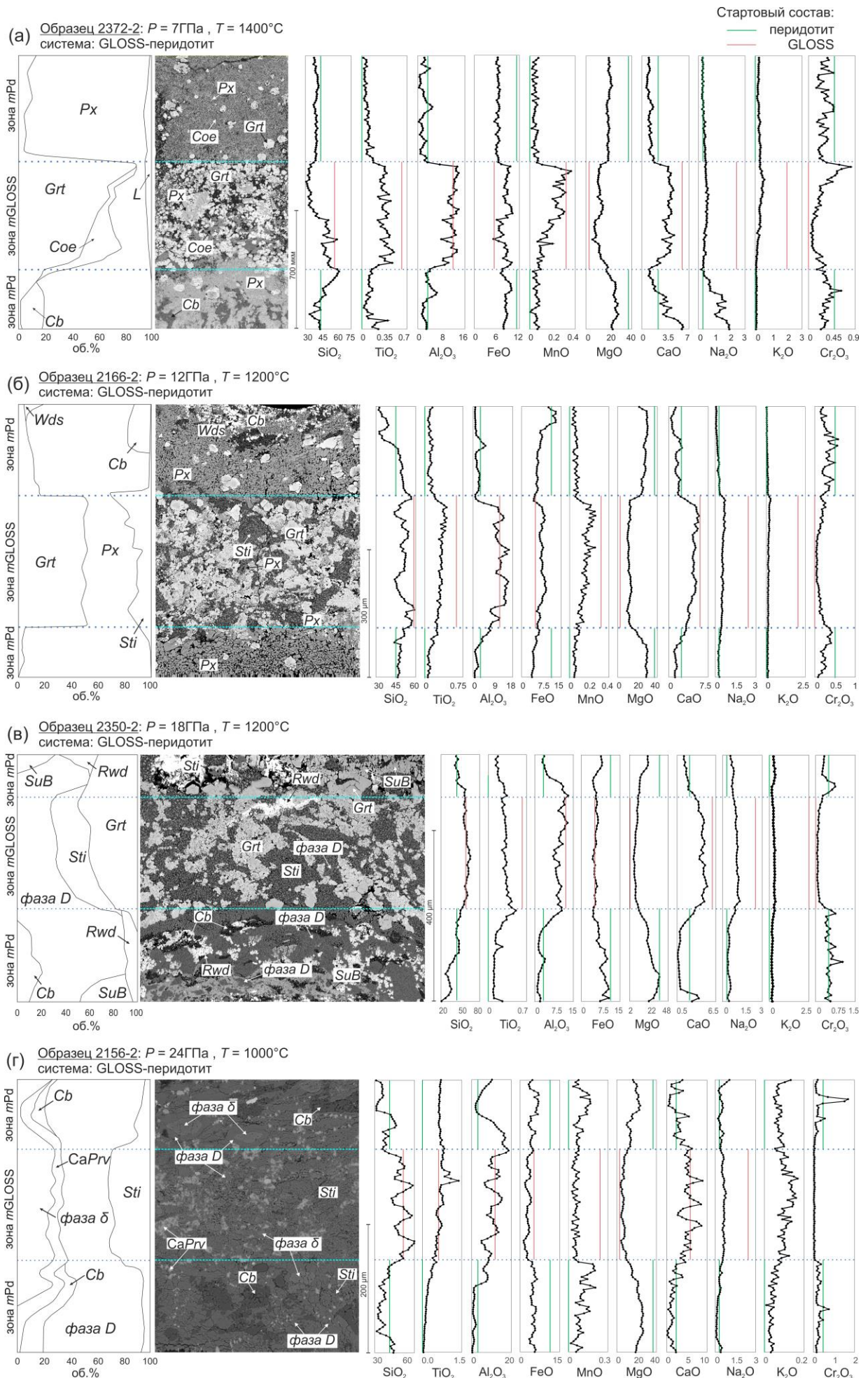
Отдельно рассмотрим результат *взаимодействия перидотита с модельным GLOSS при 24 ГПа*, который определяется образованием трех зон, аналогично экспериментам при 7, 12 и 18 ГПа. При температурах ниже 1400°C морфологические границы проявлены

слабо, а при 1400°C зона взаимодействия, полностью замещая первичный объем GLOSS, становится ярко выражена.

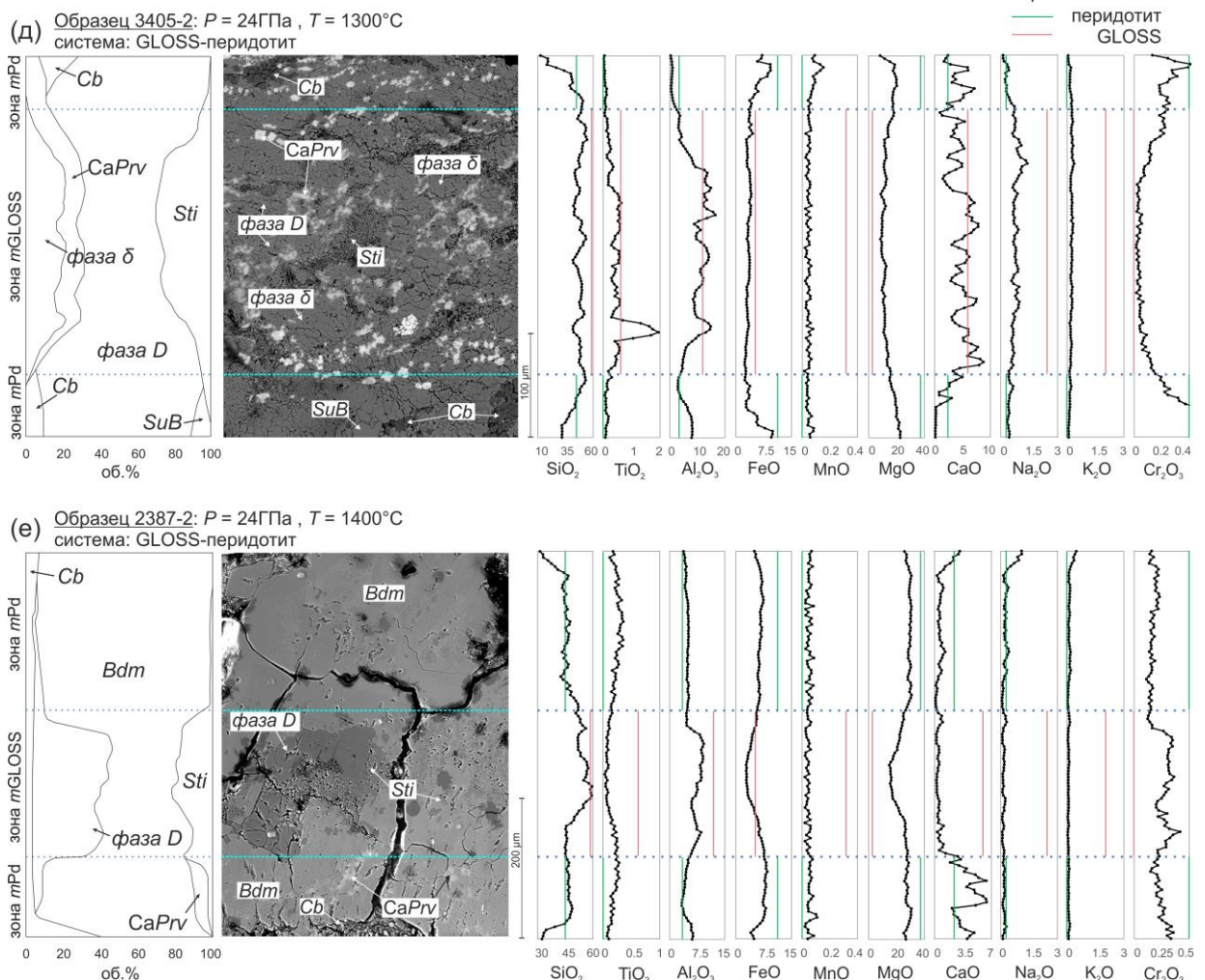
При температурах 1000–1300°C зоны метаперидотита и зона метаосадка представлены трещиноватым агрегатом, сложенным *фазой D* (рис. бг, рис. 7г,д). Характерно, что объемное соотношение *фазы D* и стишовита больше в зоне *mPd*, чем в зоне *mGLOSS*, и увеличивается с ростом температуры (рис. 7г,д). При 1000°C (обр. 2156) *фаза δ* характерна для обеих зон и обнаружена как в виде самостоятельных кристаллов (до 25 мкм), так и в виде включений в *фазе D* (рис. 7г). Отчетливо наблюдается нуклеация *фазы δ* в матриксе, причем зерна *фазы D* образуют трещиноватые агрегаты, подобные характерным для *фазы δ* формам (рис. 7г). При температурах 1200 и 1300°C *фаза δ* присутствует только в зоне *mGLOSS*, а ее объемное содержание слабо зависит от температуры (рис. бг, рис. 7г). Суперводная фаза *B* была обнаружена в образце 3405 в зоне *mPd*, где образует зерна размером до 30 мкм (рис. 7д). Стишовит маркирует зону *mGLOSS* и образует мелкокристаллические выделения, а также изометричные призматические кристаллы, размер которых составляет не более 10 мкм. В зоне перидотита доля стишовита составляет не более 5–7 об.% и, таким образом, этот минерал является аксессуарным. Наряду со стишовитом, морфологическую зональность в образцах в системе GLOSS–перидотит при температурах до 1400°C определяет присутствие карбоната только в зоне перидотита, который образует скопления зерен общим размером до 20 мкм (рис. бг, рис. 7г,д). Отметим, что кальциевый перовскит, несмотря на повсеместное распределение в образце, в значительной степени приурочен к зоне *mGLOSS*. В зоне перидотита объемное содержание *CaPrv* не превышает 10 об.%, и с увеличением температуры его количество уменьшается.

При температуре 1400°C привычная фазовая ассоциация полностью сменяется, и резко преобладающим минералом в обеих зонах становится бриджманит, представленный относительно крупными кристаллами размером до 300 мкм (обр. 2387-2, 3157-2 [Bindi et al., 2020]). В зоне взаимодействия, замещая часть первичного объема GLOSS, кристаллизуются высокоглиноземистые водосодержащие фазы. Несмотря на отсутствие четкой границы между зонами, появление многочисленных включений стишовита в бриджманите указывает на переход к зоне *mGLOSS* (рис. 7е). Кальциевый перовскит практически не характерен для зоны *mGLOSS*, в отличие от экспериментов при более низких температурах и давлениях, и распространен в основном на периферии перидотитовой зоны, в то время как богатые глиноземом фазы (*фаза D*, *фаза δ*, *SuB*, *Mg-Egg*) характерны непосредственно для области взаимодействия или же располагаются ближе к ней.





Продолжение



**Рис. 7.** Результаты экспериментов в системе GLOSS–перидотит при (а) 7 ГПа,  $1400^\circ\text{C}$ , (б) 12 ГПа,  $1200^\circ\text{C}$ , (в) 18 ГПа,  $1200^\circ\text{C}$ , (г) 24 ГПа,  $1000^\circ\text{C}$ , (д) 24 ГПа,  $1400^\circ\text{C}$ , (е) 24 ГПа,  $1300^\circ\text{C}$ , показанные на изображениях в отраженных электронах. Слева представлены пропорции фаз, в соответствии с масс-балансовыми расчетами. Справа приведены интегральные профили, отражающие концентрации элементов в пересчете на мас. % (см. пояснения в тексте). Сплошными линиями показаны содержания оксидов в стартовых составах перидотита (зеленые) и GLOSS (красные). Голубыми пунктирными линиями разграничены зоны *mGLOSS* и *mPd*

Карбонат образуется в низкотемпературной части образца на краю зоны *mPd* (Приложение 3, рис. 3.2ж,з), для нее характерна ассоциация карбоната, бриджманита и кальциевого перовскита (дэйвмаонита).

Отдельно стоит обратить внимание на то, что образцы 3157 и 3429-2 (Приложение 3, рис. 3.2ж,з) получены в соответствии с упрощенной закладкой стартовых смесей в ампулу (GLOSS–перидотит). При этом стартовая смесь GLOSS в образце 3429-2 располагалась в холодном конце ампулы сверху от термопары, а в образце 3157 смесь GLOSS располагалась с горячего конца ампулы непосредственно над термопарой (рис. 4). В образце 3157 объем исходного GLOSS представлен двумя зонами: одна из них сложена бриджманитом, а другая – водосодержащими фазами (*фаза D*, *SuB*, *Mg-Egg*). В образце 3429-2 зона *mGLOSS* не содержит бриджманита, а полностью сложена *фазой D* (Приложение 3, рис. 3.2ж). В то же время, в объеме первичного GLOSS также можно

выделить две зоны. Первая содержит *фазу D*, а избыток кремнезема компенсируется образованием самостоятельных зерен стишовита в объемах, значительно превышающих содержание минерала в аналогичных экспериментах 3429-2 и 3157 (Приложение 3, рис. 3.1ж,з). Вторая, находящаяся с холодного конца ампулы, сложена ассоциацией карбоната, кальциевого перовскита и *фазы D* (Приложение 3, рис. 3.2ж). Таким образом, можно рассмотреть два варианта объяснения образовавшейся зональности и различия в формировании фазовых ассоциаций, что определено разницей в расположении материала GLOSS относительно термопары. Первый подразумевает твердофазовый процесс преобразования GLOSS за счет прогрева нижней части ампулы, который приводит к образованию безводного минерала (бриджманита) и кристаллизацию водосодержащих фаз только в центре ампулы, что наиболее характерно для образца 3157. Вторым сценарий определен нагревом с отделением и последующим просачиванием карбонатно-силикатного расплава из зоны осадка в верхнюю часть образца, что, по всей видимости, представлено в образце 3429-2. В частности, такая разница привела к необходимости использовать трехслойную закладку стартовых смесей в ампулу с целью избежать возможных дополнительных методических ошибок при интерпретации экспериментальных данных.

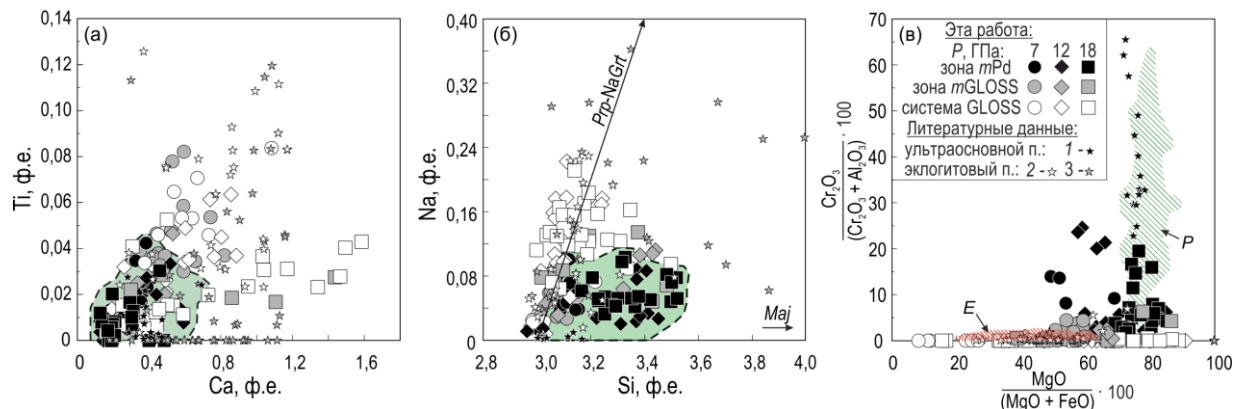
### 3.2. Особенности состава фаз в системах GLOSS и GLOSS-перидотит

Для большей части фаз, синтезированных в изучаемых системах, характерны широкие вариации составов (Приложении 2, табл. 2). Различный состав фаз определяется не только их принадлежностью к различным зонам (субстратам), но и химической зональностью, сформированной при взаимодействии контрастных субстратов (см. раздел 3.3).

*Гранат*, синтезированный в исследуемых системах (7–18 ГПа), в целом характеризуется повышенными концентрациями кремния (>3,0 ф.е. Si), что указывает на присутствие в нем мэйджоритового компонента, содержание которого увеличивается с давлением [Gasparik et al., 2002] и достигает 3,5 ф.е. Si (до 50 мол.% *Maj*) при 18 ГПа (Приложении 2, табл. 2).

Особенности стартового состава смесей определяют различие составов гранатов из разных зон (рис. 8). Гранаты из зоны метаперидотита характеризуются средним составом  $Prp_{42}Maj_{26}Alm_{19}Grs_{10}NaMaj_2Sp_{S1}$ . Основным отличием составов граната из *mPd* от гранатов зоны *mGLOSS* ( $Prp_{37}Alm_{27}Grs_{18}Maj_{14}NaMaj_3Sp_{S1}$ ) и синтезированных в системе GLOSS ( $Prp_{43}Grs_{20}Alm_{17}Maj_{12}NaMaj_7Sp_{S1}$ ) является присутствие существенно меньшей доли мэйджоритового компонента. В них также фиксируются более высокие содержания гроссуляровой и алемандиновой составляющих (Приложение 2).





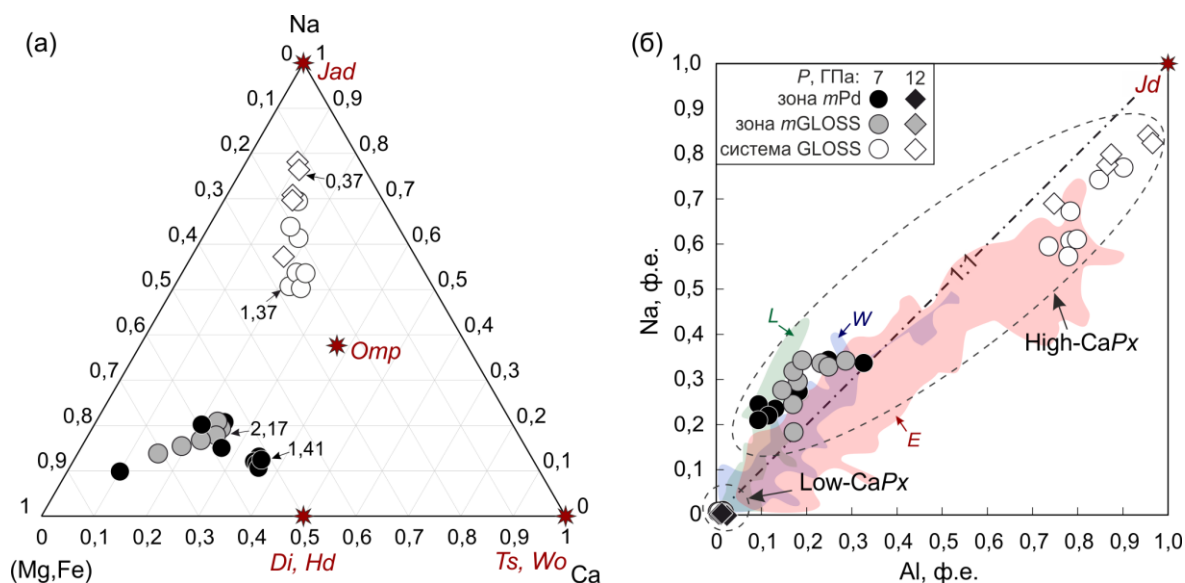
**Рис. 8.** Вариации составов гранатов, синтезированных в системах GLOSS и GLOSS–перидотит в диапазоне давлений 7–18 ГПа, по содержанию (а) Ti – Ca, ф.е., (б) Na – Si, ф.е., (в)  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ , в сравнении с включениями в природных алмазах (1) – ультраосновного, (2) – эклогитового парагенезиса [Stachel et al., 2000; Stachel et al., 2001; Davies et al., 2004; Sobolev et al., 2004; Pokhilenko et al., 2004;] и гранатов, синтезированных в экспериментальных базальтовых системах [Irifune et al., 1986; Gasparik, 1996; Ono, Yasuda, 1996 Hirose, Fei, 2002]. Закрашенное зеленое поле соответствует составам гранатов, синтезированных в системе GLOSS–перидотит в зоне *mPd* и совпадает с полем составов гранатов из включений в алмазах перидотитового парагенезиса. Заштрихованными полями околнурены составы гранатов из включений в алмазах перидотитового (*P*, зеленый) и эклогитового (*E*, красный) парагенезисов, по данным [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Taylor, Anand, 2004].

Рассмотрим особенности распределения примесных компонентов в гранатах различных зон. Несмотря на перекрытие полей составов (рис. 8а,б), концентрации титана и натрия в гранатах зоны *mPd* ниже (0,5 мас.%  $\text{TiO}_2$  до 0,7 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), чем в гранатах из зоны *mGLOSS* (до 1,5 мас.%  $\text{TiO}_2$  и до 1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и синтезированных в системе чистого GLOSS (до 1,4 мас.%  $\text{TiO}_2$  и до 1,4 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Большинство гранатов из обеих зон характеризуются накоплением *NaMaj* компонента ( $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ ). В то же время, отклонение гранатов от тренда *Prp–NaMaj* в область с меньшими концентрациями Si (рис. 8б) указывает на присутствие натрия в составе компонента  $(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  [Bishop et al., 1978] и одновременное накопление титана и натрия в высококальциевых гранатах. Зона *mGLOSS* содержит бедные кноррингитовым компонентом гранаты (до 0,9 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), в то время как гранаты зоны *mPd* обогащены хромом (до 3,0 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 18 ГПа). Для марганца наблюдается незначительное увеличение содержания в составе граната с давлением (Приложение 2 табл. 2). Зона метаперидотита содержит значительно меньшие концентрации MnO (до 0,4 мас.% MnO) в сравнении с гранатами, синтезированными в системе чистого GLOSS (до 3,1 мас.% MnO). В гранатах из зоны метаосадка содержание марганца также невелико (до 0,5 мас.% MnO).

*Пироксен* синтезирован в экспериментах при 7 и 12 ГПа и представлен двумя сериями (рис. 9а): низко- (*low-CaPx*: до 0,15 мас.% CaO) и высококальциевыми (*high-CaPx*: более 2,3 мас.% CaO).

*Low-CaPx* преимущественно характерны для зоны метаперидотита и представлены твердым раствором  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{–Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , преимущественно бронзитового и энстатитового

состава ( $Mg\# = 82-96\%$ ), причем магнезиальность увеличивается с ростом давления. Вхождение титана и марганца не характерно для Low-CaPx, а примеси  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  не превышают 0,3 мас.% (Приложение 2, табл. 2).

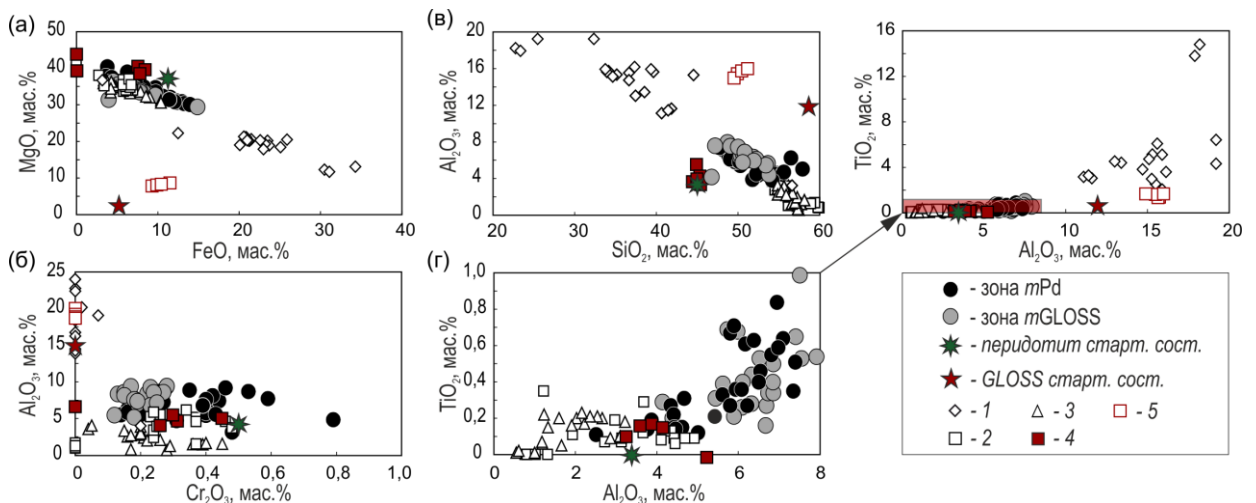


**Рис. 9.** Вариации составов пироксенов, синтезированных в настоящем исследовании, по содержанию главных компонентов: (а) (Mg,Fe)–Na–Ca, (б) Na–Al. Цифрами на треугольной диаграмме указаны максимальные концентрации  $TiO_2$  (мас.%). Пунктиром оконтурены поля Low-CaPx и High-CaPx в соответствии с разделением, описанным в тексте. Штрихпунктирной линией показано содержание  $Na/Al = 1:1$  (тренд  $(Mg,Fe)_2Si_2O_6-NaAlSi_2O_6$ ). Красными звездочками показаны составы крайних членов твердых растворов пироксенов, полями оконтурены диапазоны составов пироксенов из включений в алмазах с разделением по парагенезисам: *L* – лерцолитовый, *W* – вебстеритовый, *E* – эклогитовый, по данным [Stachel, Harris, 2008].

*High-CaPx* представлены сложным твердым раствором, диапазон составов которого представлен на рисунке 9а. В системе GLOSS *high-CaPx* оказываются существенно обогащены жадеитовым компонентом, содержание которого увеличивается с давлением и температурой (55–77 мол.% *Jd* при 7 ГПа и 69–85 мол.% *Jd* при 12 ГПа, Приложение 2, табл. 2). Такие пироксены характеризуются избытком глинозема (рис. 9б), что указывает на присутствие молекулы Чермака. Содержание титана в пироксенах достигает 1,4 мас.%  $TiO_2$  (7 ГПа), 0,4 мас.%  $TiO_2$  (12 ГПа), за что отвечает компонент  $CaTi^{4+}Al_2O_6$  (или  $Ca(Mg_{0.5}Ti^{4+}_{0.5})AlSiO_6$  [Mason, 1974]. В системе GLOSS–перидотит *high-CaPx*, синтезированные в обеих зонах, образуют единое поле составов по содержанию главных компонентов (рис. 9). Различие составов по зонам наиболее заметно только по содержанию титана: в пироксенах зоны *mPd* средние концентрации составляют 0,7 мас.%  $TiO_2$ , в *mGLOSS* – 1,8 мас.%  $TiO_2$  (рис. 9а). Избыток натрия относительно тренда  $(Mg,Fe)_2Si_2O_6-NaAlSi_2O_6$  (рис. 9б) может указывать на присутствие компонента  $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$  [Sirotkina et al., 2016].

*Бриджманит* был получен только в системе GLOSS–перидотит при 24 ГПа, температуре 1400°C (табл. 6) и характеризуется относительно узким диапазоном составов, соответствующая по магнезиальности ( $Mg\# = 79-95\%$ ) составам Mg-перовскитов из

включений в алмазах ( $Mg\# = 84\text{--}95\%$ ) (рис. 10а, Приложение 2, табл. 2). Важно, что составы фаз из зоны *mPd* и *mGLOSS* крайне близки, а основное отличие наблюдается лишь по содержанию хрома: до 0,8 мас.%  $Cr_2O_3$  в зоне *mPd* и до 0,3 мас.%  $Cr_2O_3$  в зоне *mGLOSS* (рис. 10б, Приложение 2, табл. 2). При этом, бриджманиты настоящей работы занимают промежуточное положение по содержанию алюминия (до 7,4 мас.%  $Al_2O_3$ ) и титана (до 0,9 мас.%  $TiO_2$ ) между бриджманитами, синтезированными в экспериментальных системах прошлых лет состава MORB (до 6,7–14,8 мас.%  $TiO_2$  и 19,2 мас.%  $Al_2O_3$ ) [Litasov, Ohtani, 2005; Hirose, Fei, 2002; Ono et al., 2001; Litasov et al., 2004; Hirose et al., 1999] и системах, в которых изучалось частичное плавление перидотита (до 0,4 мас.%  $TiO_2$  и 4,9 мас.%  $Al_2O_3$ ) [Litasov, Ohtani, 2003a; Wang, Takahashi, 2000; Wood, 2000], а также включениями Mg-перовскитов в природных алмазах (до 0,3 мас.%  $TiO_2$  и 3,2 мас.%  $Al_2O_3$ ) [Зедгенизов и др., 2015; Stachel et al., 2000; Hutchinson, 1997; Zedgenizov et al., 2020; Haymann et al., 2005; Kaminsky et al., 2001] (рис. 10в,г). Тем не менее, присутствие значительных концентраций  $Al_2O_3$  в составе GLOSS не приводит к накоплению столь же высоких концентраций, как в  $MgSiO_3$ , синтезированных в системе MORB (рис. 10, Приложение 2, табл. 2). Такое различие состава фаз, кристаллизующихся в системах, близких по содержанию главных компонентов, обусловлено невозможностью бриджманита накапливать высокие концентрации глинозема в водонасыщенных условиях [Litasov et al., 2003; Nakatsuka et al., 2021; 2022].



**Рис. 10.** Вариации составов бриджманитов, синтезированных в настоящей работе, по содержанию (а)  $MgO\text{--}FeO$ , (б)  $Al_2O_3\text{--}Cr_2O_3$ , (в)  $Al_2O_3\text{--}SiO_2$ , (г)  $TiO_2\text{--}Al_2O_3$ , мас.% (на врезке показан рассматриваемый диапазон состава бриджманитов по содержанию титана и алюминия) в сравнении с  $MgSiO_3$  из (1) экспериментов в системах MORB [Hirose et al., 1999; Ono et al., 2001; Hirose, Fei, 2002; Litasov et al., 2004; Litasov, Ohtani, 2005], (2) экспериментов в перидотитовых системах [Wang, Takahashi, 2000; Wood, 2000; Litasov, Ohtani, 2003a], (3) включений в природных алмазах *перидотитового парагенезиса* [Зедгенизов и др., 2015; Hutchinson, 1997; Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2001; Haymann et al., 2005; Zedgenizov et al., 2020]. На диаграмму нанесены стартовые составы экспериментальных систем (4) перидотита и (5) MORB, а также составы стартовых систем GLOSS (красная звезда) и перидотит (зеленая звезда), использованных в настоящей работе.

Таким образом, наблюдаются закономерные различия составов бриджманитов, гранатов и пироксенов, несмотря на описанные перекрытия. Сильное взаимное влияние GLOSS и перидотита не позволяет однозначно соотносить состав фаз и принадлежность к зоне. Признаки процессов взаимодействия, которые определяют геохимические особенности минералов, будут описаны подробно в разделе 5.3.

*Дэйвмаоит (кальциевый перовскит)* не обнаружен в ассоциации с гранатом (табл. 6) и в экспериментах является главным концентратором титана, аккумулируя до 0,75 мас.%  $\text{TiO}_2$  при 18 ГПа, с увеличением до 3,7 мас.%  $\text{TiO}_2$  при 24 ГПа. Характерно, что концентрации титана в фазе из зоны метаперидотита меньше в сравнении с фазой из зоны метаосадка и в системе чистого GLOSS (Приложение 2, табл. 2). Кроме того, *CaPrv* является главным концентратором натрия в системе и содержит до 1,5 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

*Кианит*, наблюдаемый в экспериментах в системе GLOSS и в зоне *mGLOSS* в системе GLOSS–перидотит, характеризуется невысокой примесью титана (до 0,4 мас.%  $\text{TiO}_2$ ).

*Карбонат* не содержит примесей титана и хрома и характеризуется средним составом:  $\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.07}\text{Ca}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{CO}_3$ .

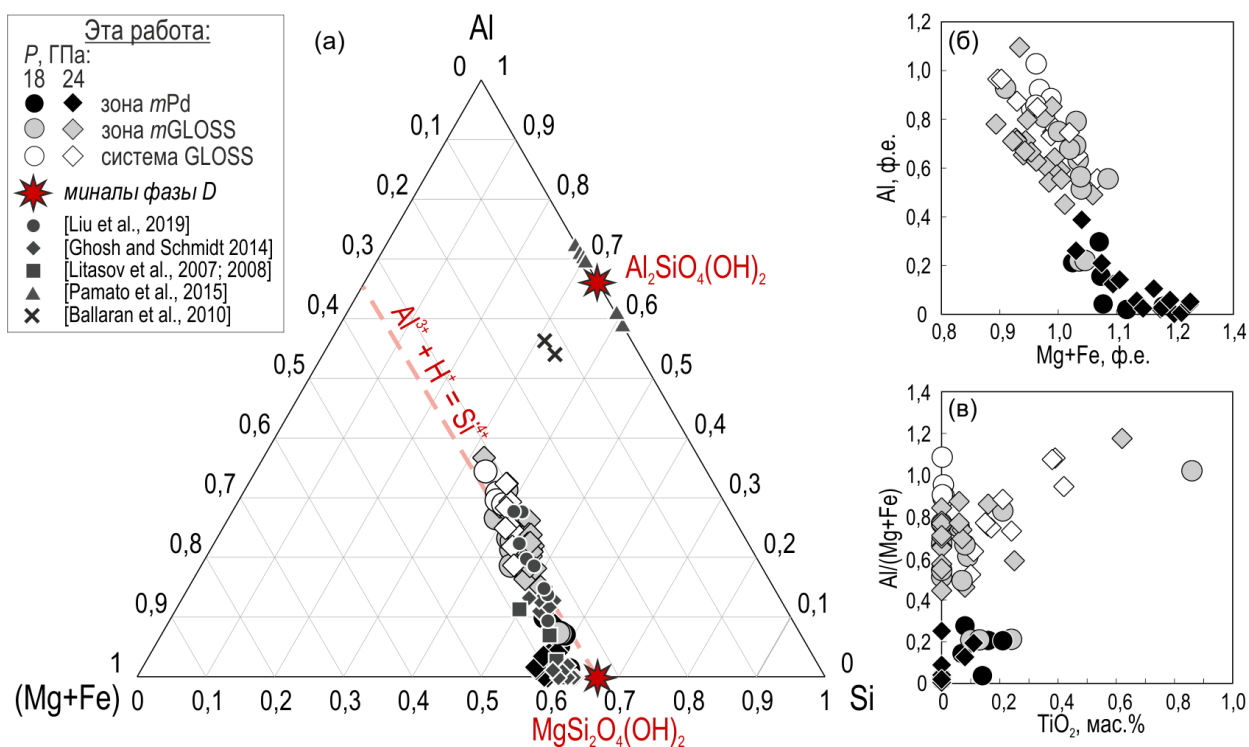
*Фаза со структурой голландита (K-Hol)*, синтезированная в системе GLOSS при 1400°C, характеризуется усредненным составом  $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\square_{0.15}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_3\text{O}_8$ . Наблюдается образование вакансий в позиции калия, что связано с миграцией калия в канале структуры голландита. Такой механизм был описан в работах [Domanik, Holloway, 2000; Langenhorst, Poirier, 2000], широко распространен и детально изучен в ряде экспериментальных работ [Michiue, 2007; He et al., 2016].

$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , обнаружен только в зоне *mPd*, содержит незначительные примеси алюминия (до 0,2 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и хрома (до 0,2 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и характеризуется узким диапазоном составов, причем магнезиальность увеличивается с давлением: при 12 ГПа  $\text{Mg}\# = 62\text{--}66\%$ , при 18 ГПа  $\text{Mg}\# = 67\text{--}79\%$  (Приложение 2, табл. 2). При 12 ГПа и 1200°C (обр. 2166-2) и 18 ГПа и 1400°C (обр. 2384-2) в фазах зафиксировано присутствие ОН-групп. Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  оценено по данным ИК-спектromетрии и составляет 0,7 мас.% (для вадслеита) и 0,3 мас.% (для рингвудита) (Приложение 1).

*Суперводная фаза В (SuB)* обнаружена в зоне *mPd* при 18 и 24 ГПа и не характерна для системы чистого GLOSS. *SuB* не содержит высоких концентраций алюминия и близка к магнезиальному крайнему члену. Без учета концентраций титана (до 0,4 мас.%  $\text{TiO}_2$ ) и хрома (до 1,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) диапазон составов этого соединения можно представить как  $\text{Mg}_{8.9\text{--}9.3}\text{Fe}_{0.67\text{--}0.9}\text{Al}_{0.07\text{--}0.3}\text{Si}_{2.9\text{--}2.95}\text{H}_4\text{O}_{18}$  (Приложение 2, табл. 2).

*Фаза D* синтезирована в обеих системах при давлениях 18 и 24 ГПа и характеризуется широким диапазоном составов (Приложении 2, табл. 2). Выделены две

разновидности фазы *D* (рис. 11) с общей формулой  $Mg(Si_{1-x}Al_x)_2O_6H_{2+2x}$ : высокоглиноземистая (high-Al – до 33,4 мас.%  $Al_2O_3$ ) и малоглиноземистая (low-Al – до 8,25 мас.%  $Al_2O_3$ ). Low-Al фаза *D* характерна в основном только для зоны *mPd*, а high-Al фаза *D* – для *mGLOSS* и системы чистого GLOSS (рис. 11а,б). Вхождение алюминия в фазу *D* определяется схемой  $Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$  [Liu et al., 2019] (рис. 11а), и Al/Si уменьшается с увеличением температуры. Максимальные концентрации глинозема, превышающие таковые для фазы *D*, синтезированной в базальтовой системе [Liu et al., 2019] ( $x=0,4$ ), зафиксированы для фазы с составом  $Mg(Si_{1-x}Al_x)_2O_6H_{2+2x}$ , где  $x=0,55$ . Эта фаза была синтезирована при 24 ГПа, 1200°C в зоне *mGLOSS* (обр. 3406).



**Рис. 11.** Диаграммы, иллюстрирующие диапазоны составов фазы *D*, синтезированной в экспериментальных системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 18 и 24 ГПа в диапазоне температур 1000–1400°C, по содержанию (а) (Mg+Fe)–Al–Si, (б) Al–(Mg+Fe), (в)  $TiO_2$  (мас.%)–Al/(Mg+Fe) в сравнении с результатами экспериментов предыдущих лет [Liu et al., 2019 и ссылки в ней].

Хром в равной степени концентрируется в фазе *D* как в зоне *mPd*, так и в зоне *mGLOSS*. Концентрации увеличиваются с температурой и достигают 1 мас.%  $Cr_2O_3$  при 18 ГПа и 2,1 мас.%  $Cr_2O_3$  при 24 ГПа. Титан является более отчетливым индикатором протолита (рис. 11в): максимальные концентрации титана составляют 0,2 мас.%  $TiO_2$  в зоне *mPd*, и 0,9 мас.%  $TiO_2$  в *mGLOSS* и в системе GLOSS, уменьшаясь с температурой. Наиболее вероятным механизмом вхождения титана в структуру фазы оказывается  $Mg^{2+} + 2Si^{4+} = Ti^{4+} + 2Al^{3+}$ , при котором титан входит в октаэдрическую позицию магния. Высокоглиноземистые разности, содержащие значительные концентрации  $TiO_2$ ,



характерны только для экспериментов в системе чистого GLOSS и для зоны *mGLOSS* (рис. 11в). Натрий (до 0,4 мас.% Na<sub>2</sub>O) и калий (до 0,4 мас.% K<sub>2</sub>O) преимущественно накапливаются в *фазе D* из зоны *mPd* и характерны для низкоглиноземистых разностей.

*Фаза δ*, обнаруженная только в зоне *mGLOSS* и в экспериментах в системе чистого GLOSS, без учета малых концентраций Ca, Na, K и Cr, характеризуется средними составами [Al<sub>0.75</sub>Si<sub>0.11</sub>Mg<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.01</sub>]OH (при 18 ГПа) и [Al<sub>0.72</sub>Si<sub>0.14</sub>Mg<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.01</sub>]OH (при 24 ГПа). Исключением является образование фазы *δ* в зоне перидотита в виде включения в *фазе D* (обр. 2156-2). Состав такой фазы характеризуется наиболее низкими концентрациями кремния (до 9,8 мас.% SiO<sub>2</sub>) и пониженной магнезиальностью (Mg# = 52%) в сравнении с фазой, синтезированной в зоне *mGLOSS* и системе GLOSS (до Mg# = 85%), что проявляет сходство с магнезиальностью фаз, синтезированных при 18 ГПа (Приложение 2, табл. 2). Наиболее высокожелезистые разности фиксируются в зоне метаосадка и менее характерны для системы чистого GLOSS. *Фаза δ* в значительной степени аккумулирует титан (до 2,5 мас.% TiO<sub>2</sub> в системе GLOSS при 18 ГПа, обр. 2171), причем концентрации снижаются с увеличением давления, что обусловлено присутствием CaSiO<sub>3</sub> при 24 ГПа, в структуру которого титан входит предпочтительнее.

*Фаза Egg* обнаружена только в экспериментах в системе чистого GLOSS при 12 и 18 ГПа (табл. 6). Состав фазы близок к идеальному, и без учета незначительных концентраций Ca, ее формулу можно записать как Al<sub>1.00</sub>Si<sub>0.97</sub>(Mg,Fe)<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>4</sub>H<sub>1.02</sub>. В образце 3157 при температуре 1400°C в зоне *mGLOSS* была обнаружена новая *Mg-содержащая фаза Egg* с общей формулой  $M^{3+}_{1-x}M^{2+}_xSiO_4H_{1+x}$  ( $M^{3+} = Al, Cr; M^{2+} = Mg, Fe$ ), при  $x = 0,35$  [Bindi Bendeliani et al., 2020]. Показано, что *фаза Egg* способна включать, без какого-либо фазового перехода, даже большее количество водорода, чем зафиксированное в настоящей работе. В частности, твердый раствор может простираться полностью до идеального крайнего члена MgSiH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который будет представлять собой полиморф фазы Н. Содержание даже малых примесей магнезиального компонента *Mg-Egg* [Bindi et al., 2020] приводит к накоплению в *фазе Egg* более высоких концентраций воды (до 7,7 мас.% H<sub>2</sub>O по результатам настоящего исследования), чем фиксируются в *фазе* состава AlSiO<sub>3</sub>OH (до 7,5 мас.% H<sub>2</sub>O по данным [Ono et al., 1998]).

В образце 3429 при температуре 1400°C, в системе GLOSS была синтезирована новая обогащенная кремнием фаза *Mg-сурсассит* [Bindi, Welch, Bendeliani et al., 2020], характеризующаяся новой стехиометрией  $M^{2+}_4Al_5Si_7O_{23}(OH)_5$ , отличной от  $M^{2+}_4Al_6Si_6O_{22}(OH)_6$  и топологически идентичной  $M^{2+}_5Al_5Si_6O_{21}(OH)_7$ . Наиболее важным аспектом структуры обогащенного кремнием *Mg-сурсассита* является присутствие октаэдрически координированного Si, причем позиция *M3* заполнена Al<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>.

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

Межфазовое распределение элементов в результате корово-мантийного взаимодействия, моделируемого в опытах на контакте зон GLOSS и перидотита, наблюдается не только при сравнении составов одноименных фаз из разных зон экспериментальных образцов, но и отчетливо заметно на интегральных профилях (рис. 7), которые отражают локальные вариации химического состава.

Наиболее масштабным является перераспределение между зонами таких элементов, как Mg и Fe. Аналогично результатам экспериментов Булатова с соавторами [Bulatov et al., 2014], концентрации оксидов MgO, FeO в зоне метаосадка выше, чем в исходном составе GLOSS (рис. 7), что определяет их перераспределение из зоны *mPd* в зону *mGLOSS*. Аналогичный химический градиент характерен для Cr, однако он проявлен в значительно меньшей степени. Наименее ярко выраженное перераспределение характерно для Si и Al. Содержание элементов в зонах крайне близко их концентрациям в стартовых смесях, однако обнаружена слабая тенденция к их перераспределению в зону метаперидотита, что компенсируется уменьшением их содержаний в метаосадочной зоне (рис. 7). Для таких примесных компонентов GLOSS, как Ti и Mn, характерно увеличение содержания в зоне *mPd* во всем диапазоне давлений.

Характер изменения концентраций оксидов на границе между взаимодействующими зонами можно представить двумя типами профилей. Первый определен резкой, скачкообразной сменой химического состава, которая определяет контрастную смену фазовой ассоциации и объемного соотношения фаз. Такой химический градиент характерен для экспериментов при относительно низких давлениях (горячий конец ампулы обр. 2372-2, 7 ГПа и обр. 2166-2, 12 ГПа), где скачкообразным изменениям химического градиента (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) соответствует резкое изменение объемных пропорций пироксена, граната и полиморфов SiO<sub>2</sub> (рис. 7а,б). Второй тип профиля более плавный и определяется изменением состава фаз, характерных как для зоны *mPd*, так и для зоны *mGLOSS*. Такой химический градиент характерен для образцов, синтезированных в условии наиболее высоких давлений (24 ГПа), для которых наибольший объем обеих зон в образце занимает один минерал (при низких температурах – фаза *D* (рис. 7г,д), при 1400°C – бриджманит (рис. 7е). Изменение составов фаз в таких образцах продемонстрировано на картах распределения элементов, где отражено изменение содержания Mg, Fe в *Bdm* (обр. 2387-2); Al, Si (обр. 3405-2), Fe и Mg (обр. 2156-2) в фазе *D* (Приложение 4).

Промежуточным вариантом, сочетающим в себе как контрастную смену фазовых ассоциаций, так и изменение состава фаз между зонами, является химический профиль в образцах системы GLOSS–перидотит при 18 ГПа (обр. 2350-2) и градиент на холодном

конце ампулы при 7 ГПа (обр. 2372-2) и 12 ГПа (обр. 2166-2). При 18 ГПа плавное изменение профиля CaO, MgO и FeO (от зоны *mGLOSS* до холодной зоны *mPd*) определено изменением состава граната от высококальциевого до низкокальциевого (рис. рис. 7в), что можно проследить на картах распределения элементов (Приложение 4). При 7 ГПа плавное изменение профиля CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO (от зоны *mGLOSS* до холодной зоны *mPd*) определяется резким увеличением объемного содержания пироксена; при этом наблюдается последовательное изменение его состава от low-Ca до high-Ca при движении от зоны *mGLOSS* к краю образца. Как следует из описания фазовых отношений (раздел 3.1), в системе GLOSS–перидотит, карбонат преимущественно магнезиального состава присутствует только в зоне *mPd*, а собственных карбонатных фаз в системе чистого GLOSS не обнаружено повсеместно (искл. – обр. 2178-2, Приложение 3, рис. 3.2г). Это может быть связано с просачиванием карбонатного расплава из зоны осадка в зону перидотита. В качестве альтернативного объяснения можно предложить твердофазовое взаимодействие мантийных магнезиальных минералов с CO<sub>2</sub>, выделившихся при разложении карбонатных фаз из зоны GLOSS. Однако отсутствие реликтов разложения как таковых, а также анализ интегральных профилей и концентрационных карт позволил рассматривать только первый сценарий, подтверждением чего могут являться нижеперечисленные факты. Эксперименты в системе чистого GLOSS характеризуются присутствием богатого летучими агрегата (Приложение 5, рис. 5.1 Обр. 2178). Оценить количество CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в таких образованиях не представляется возможным, однако, по всей видимости, преобладающую роль играет карбонатный материал. Похожий по составу агрегат, насыщенный Ca, Na и K, обнаружен в зоне *mGLOSS* у стенки ампулы, и он занимает положение между зоной осадка и зоной перидотита (Приложение 5 рис. 5.1, обр. 2166-2). Такой богатый кальцием карбонатный расплав, просачиваясь, реагирует с материалом перидотита по обменной реакции, которую в упрощенном виде можно записать, как:  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{MgCO}_3$ . Данный процесс заметен на интегральных профилях (рис. 7 а), где в зоне перидотита у холодного края ампулы наблюдается накопление CaO и Na<sub>2</sub>O, что определяется постепенным изменением состава пироксена с магнезиального на высококальциевый при движении от зоны взаимодействия к зоне перидотита (Приложение 5, рис. 5.2) и образованием магнезита. Аналогичный эффект хорошо проявлен при давлении 24 ГПа, где обогащение зоны перидотита кальцием (рис. 7д, профиль CaO) определяет кристаллизацию *CaPrv* в ассоциации с магнезиальным карбонатом. В остальных образцах данный эффект проявлен слабо и может быть описан только по косвенным признакам, например, таким как изменение наклона интегральных профилей CaO (рис. 7в, е), отражающим массоперенос, а также разницей в концентрации кальция при сравнении содержания элемента в зонах

перидотита с холодного и горячего концов ампулы (рис. 7а, б, в, е), что контролирует присутствие карбоната, высококальциевого пироксена или кальциевого перовскита.

Таким образом, в большинстве образцов наблюдается полная переработка стартовых материалов, при которой нет возможности проследить изменение непосредственно от неизмененных участков до реакционной зоны, по аналогии с результатами экспериментов по моделированию взаимодействия GLOSS и перидотита прошлых лет [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2017; Woodland et al., 2018; Перчук и др., 2019, 2020]. Это позволит в дальнейшем рассматривать полученные фазовые ассоциации в зонах *m*GLOSS и *m*Pd, как ассоциации, 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

К настоящему моменту имеется множество экспериментальных исследований по изучению модельных систем перидотита и базальта с участием водного флюида с растворенными калиевыми компонентами [Safonov, Butvina, 2013; Gorbachev et al., 2019; Saha, Dasgupta, 2019] в широком диапазоне температур и давлений, направленных на исследование метасоматических явлений в верхней мантии. Кристаллизация флогопита и изучение его парагенезисов представляют особый интерес при обсуждении процессов флогопитизации и карбонатизации в мантии [Safonov et al., 2019]. Исследования ориентированы на установление условий стабильности флогопита в присутствии карбоната [Wendland, Egger, 1980; Ulmer, Sweeney, 2002; Enggist et al., 2012; Enggist, Luth, 2016; Sokol et al., 2017], определение полей устойчивости магнезита и флогопита в перидотитах [Shatsky et al., 2022a], доломита и флогопита в эклогитах [Shatsky et al., 2022b], определение продуктов реакций кимберлитовых расплавов с перидотитом [Odling et al., 1995], а также для получения оценок состава расплава, вызвавшего метасоматические изменения в природных системах [Foley, Pertermann, 2021; Thompson et al., 1992; Wendlandt, Egger, 1980].

Как было показано в разделе 1.3, состав флогопита по содержанию в нем примесных титана и хрома оказывается крайне информативным в приложении к петрогенезису метаморфических и магматических пород и при обсуждении мантийного метасоматоза. 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, приведенными в таблице 7. Наиболее распространенными [Dyrek, 1983; Henry et al., 2005] механизмами замещения являются схемы 1–4, подразумевающие присутствие Al в тетраэдрической позиции, и характерные для флогопитов магматических пород, в том числе высокого давления [Arima, Edgar, 1981]. Механизмы 5, 6, 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  $3VI(R^{2+}) = 2VI(Al^{3+}) + VI(\square)$ , рассматриваются в качестве основных для темных слюд из метапелитов высших ступеней [Thu et al., 2016]. Схема 8 (Ti-оxу замещение) считается одной из ключевых при вхождении титана во флогопит в условиях высоких температур при метаморфизме гранулитовой фации [Dyrek et al., 1983; Henry et al., 2005; Ventruti et al., 2020 и ссылки в ней].

<b>Таблица 7. Механизмы вхождения титана и хрома в структуру флогопита и соответствующие миналы</b>			
	Схема изоморфизма	Минал	Ссылки
<i>Вхождение <math>Ti^{4+}</math> во флогопит</i>			
1	$VI(Mg^{2+}) + 2IV(Si^{4+}) = VI(Ti^{4+}) + 2IV(Al^{3+})$	$K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$	[Robert, 1976; Guidotti et al. 1977; Tracy, Robinson 1978]
2	$2VI(Mg^{2+}) = VI(Ti^{4+}) + VI(\square)$	$K(Mg, Ti, \square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$	[Dahl 1969; Forbes, Flower 1974; Dymek, 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	$VI(Al^{3+}) + IV(Si^{4+}) = VI(Ti^{4+}) + IV(Al^{3+})$	$KMg_2TiAl_3SiO_{10}(OH)_2$	
7	$2VI(Al^{3+}) = VI(Ti^{4+}) + VI(Mg^{2+})$	$K(Mg_5, Ti)Al_4Si_4O_{20}(OH)_4$	[Dymek 1983 и ссылки в ней]
8	$VI(Mg^{2+}) + 2(OH)^- = VI(Ti^{4+}) + 2(O^{2-}) + H_2$	$KMg_2TiSi_3AlO_{12}$	
<i>Вхождение <math>Cr^{3+}</math> во флогопит</i>			
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	$3VI(Mg^{2+}) = 2VI(Cr^{3+}) + VI(\square)$	$K(Cr_2, \square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$	[Ferenc et al. 2016; Guiliani et al. 2016]
11	$3VI(Mg^{2+}) = VI(Al^{3+}) + VI(Cr^{3+}) + VI(\square)$	$K(Al, Cr, \square)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	
12	$IV(Al^{3+}) = IV(Cr^{3+})$	$KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$	

В рамках настоящей работы при обсуждении вхождения ионов  $Ti^{4+}$  во флогопит, рассматриваются только схемы 1–4 (табл. 7), так как в исследовании сделан акцент на рассмотрение высокобарического титансодержащего флогопита мантийного происхождения, для которого не характерно присутствие значительных концентраций 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 6,6 мас.%  $Cr_2O_3$ ) из листовенитов 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 примеси достигает 2,3 мас.%  $Cr_2O_3$  [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 хромсодержащих минала. Отметим, что схема 11 подразумевает накопление ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрической позиции при вхождении хрома. 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 сопутствующие ограничения на их реализацию.

Важно, что выбор той или иной схемы, преобладающей для флогопита, связан как с сосуществующим минеральным парагенезисом, который контролирует состав исследуемой фазы, так и с собственной кристаллохимией минерала. Ввиду широкого разнообразия природных и экспериментальных минеральных ассоциаций и, как следствие, широких вариаций состава флогопита по содержанию в нем как главных, так и примесных

компонентов, данные по доминирующему механизму вхождения титана и хрома во флогопит остаются неоднозначными.

Недостаточность экспериментальной информации, позволяющей отдать предпочтение тому либо иному механизму вхождения ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  во флогопит и определить возможность его использования в качестве минерала-индикатора при выделении парагенетических ассоциаций природных алмазов, привело к необходимости использовать не только экспериментальные, но и теоретические модели определения наиболее предпочтительной схемы дефектообразования.

#### 4.1. Высокobarический синтез флогопита с примесными элементами

При давлении 7 ГПа и 900–1200°C в системах перидотит +  $K_2CO_3$  +  $Cr_2O_3$  +  $H_2O$  и базальт +  $K_2CO_3$  +  $TiO_2$  +  $H_2O$  были синтезированы слюды и другие фазы широкого разнообразия составов, в том числе по содержанию примесных титана и хрома. Условия опытов и полученные фазовые ассоциации приведены в таблице 8. Стартовые составы, использованные в этих экспериментах, рассмотрены в разделе 2.

**Таблица 8.** Условия и фазовый состав продуктов опытов в экспериментальных системах перидотит– $K_2CO_3$  +  $H_2O$  и базальт– $K_2CO_3$  +  $H_2O$  при 7 ГПа

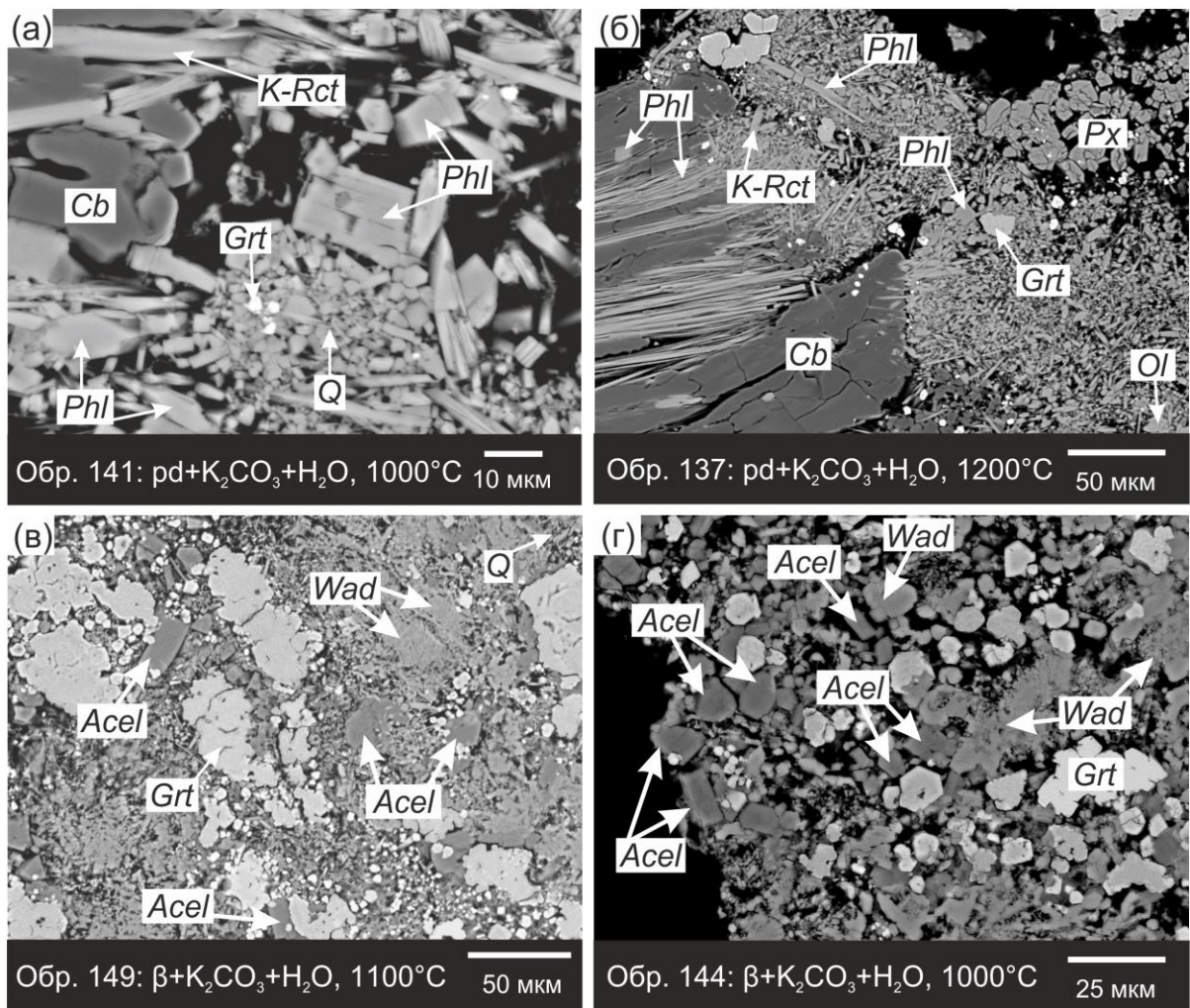
Образец	$T, ^\circ C$	Выдержка, мин.	Фазовая ассоциация
<i>Система перидотит–<math>K_2CO_3</math> + <math>H_2O</math></i>			
142	900	45	$Grt + Phl + Cb + Ol + K-Rct + Q$
141	1000	40	$Grt + Phl + Cb + Ol + K-Rct + Q$
139	1100	35	$Grt + Phl + Cb + Chr^* + K-Rct + Q$
137	1200	30	$Grt + Phl + Cb + Ol + Px + K-Rct + Q$
<i>Система базальт – <math>K_2CO_3</math> + <math>H_2O</math></i>			
150	900	60	$Wad + Cb + ACel + Q$
144	1000	45	$Wad + Cb + ACel + Grt + Q$
149	1100	40	$Wad + Cb + ACel + Grt + Q$

\* - Фазы с размером  $< 3$  мкм;  $Q$  – закаленный расплав

#### Фазовые отношения

Фазы, полученные в экспериментах в системе **перидотит +  $K_2CO_3$  +  $Cr_2O_3$  +  $H_2O$**  (далее перидотитовая система –  $pd$ , рис. 12а,б), включают в себя гранат, оливин, низкокальциевый пироксен, калиевый рихтерит и закаленный расплав, представленный мелкокристаллическим агрегатом, в котором удалось идентифицировать карбонат, флогопит и мелкие зерна граната (рис. 12а). Относительно крупные зерна в матрице представлены гранатом, иногда образующим агрегатные срастания нескольких зерен, карбонатом, единичными таблитчатыми кристаллами флогопита с хорошо проявленной спайностью, а также оливином и низкокальциевым пироксеном, обнаруженным только в опыте при 1200°C (рис. 12б). С увеличением температуры от 900 до 1100°C наблюдается незначительное изменение пропорций минералов, определяющееся увеличением

объемных содержаний оливина и граната и уменьшением доли К-рихтерита, флогопита и карбоната. При 1100 °С в образце отсутствует оливин и появляется хромит. При температуре 1200°С была получена ассоциация пироксена, граната и оливина, а в верхней (более низкотемпературной) части образца были установлены крупные (до 100 мкм) кристаллы К-рихтерита, флогопита и карбоната, нередко образующие волокнистые срастания (рис. 12б). Смена фазовых ассоциаций в экспериментальных образцах с температурой находится в соответствии со следующими минеральными реакциями:

$$2\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{KCaNaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 3\text{MgCO}_3 = \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + [1,5\text{K}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2] \text{ [Erlank et al., 1987].}$$


**Рис. 12.** Представительные результаты экспериментов в системах (а), (б) перидотит +  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  и (в), (г) базальт +  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  при 7 ГПа и 1000–1200°С

Образцы, полученные в ходе экспериментального изучения системы **базальт +  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$**  (далее базальтовая система –  $\beta$ , рис. 12в,г), содержат крупные ксеноморфные зерна вадейта  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  (или агрегаты до 150 мкм), заключенные в карбонатно-сланяно-коэситовый матрикс (закаленный расплав) с размерами отдельных зерен до 5 мкм. В образцах обнаружены также зерна граната и слюды (алюмоселадонита, *ACel*) в виде таблитчатых кристаллов с хорошо проявленной спайностью, размером более



20 мкм (рис. 12z). Характерно, что с увеличением температуры объемные содержания алюмоселадонита и карбоната в образце уменьшаются, и наблюдается рост содержания вадеита и граната (рис. 12в). Данный процесс смены фазовых ассоциаций с увеличением температуры можно описать реакцией:  $2\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 = \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{MgCO}_3 + [2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2]$ .

#### *Составы фаз*

Представительные составы фаз продуктов опытов представлены в таблице Приложения 6.

Состав *вадеита*, присутствующего только в базальтовой системе, в упрощенном виде можно представить следующей формулой:  $(\text{K,Ca,Fe})_2(\text{Si,Ti})_4\text{O}_9$ . Для вадеита характерна устойчивая примесь титана, увеличивающаяся с температурой от 0,4 мас.% при 900°C до 1 мас.%  $\text{TiO}_2$  при 1200°C.

*Гранаты*, синтезированные в перидотитовой серии опытов, характеризуются преобладанием пироповой составляющей, и их усредненный состав можно представить как  $\text{Prp}_{48}\text{Alm}_{42}\text{Grs}_{10}$ . С увеличением температуры доля альмандина снижается, а пиропы – увеличивается. Для серии экспериментов в базальтовой системе преобладающим компонентом гранатов является гроссуляр, и их средний состав может быть представлен как  $\text{Grs}_{52}\text{Alm}_{32}\text{Prp}_{16}$ . Гранаты содержат до 0,7 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и до 3 мас.%  $\text{TiO}_2$  в перидотитовой и базальтовой системе, соответственно. С увеличением температуры концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в гранате в перидотитовой системе увеличиваются.

*Карбонат* перидотитовой системы представлен преимущественно магнезитом с малой долей сидеритового компонента. В экспериментах в базальтовой системе карбонат представлен двумя различными группами (Приложение 6): Fe-кальцитом и Fe-магнезитом (до  $\text{Mgs}_{50}\text{Sid}_{50}$ ).

*Оливин* характерен только для экспериментов в перидотитовой системе и содержит до 0,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . С увеличением температуры наблюдается возрастание его магнезиальности ( $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})\times 100$ , мол.%) от 76 до 85 при 900°C и 1200°C, соответственно.

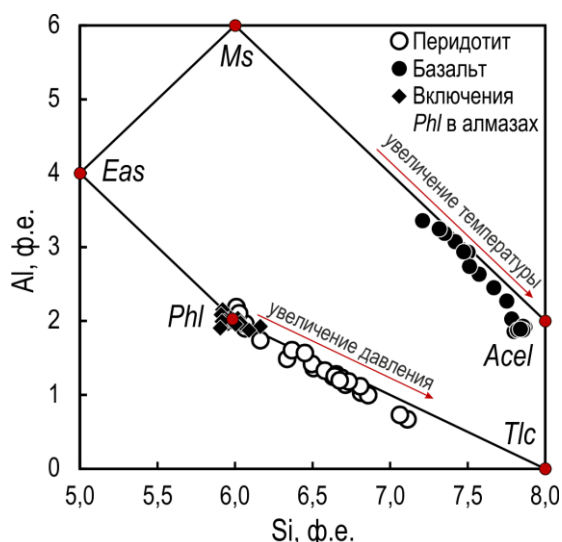
Безкальциевый *пироксен*, обнаруженный в опыте при 1200°C в перидотитовой системе, со средним составом  $\text{En}_{88}\text{Fs}_{12}$ , содержит примесь хрома до 0,9 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при малых содержаниях алюминия (до 0,35 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

*К-рихтерит*, обнаруженный только в экспериментах в перидотитовой системе, характеризуется усредненным составом:  $(\text{K}_{1.79}\text{Ca}_{0.98}\text{Na}_{0.23})(\text{Mg}_{4.42}\text{Fe}_{0.58})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Для минерала характерны примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 0,8 мас.%) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 0,6 мас.%), концентрации которых увеличиваются с температурой, и наблюдается обратная корреляция между Na и Cr.

Состав слюды в экспериментах варьирует в широких пределах в зависимости от температуры и особенно от стартовых составов.

В базальтовой системе состав слюд соответствует алюмоселадониту, и в усредненном виде его можно охарактеризовать как  $K_{1.96}Ca_{0.03}Na_{0.01}(Mg_{1.29}Fe_{0.61}Al_{2.04}Ti_{0.06})Si_{7.58}Al_{0.42}O_{20}(OH)_4$ . В составе минерала присутствует высокая примесь титана, концентрации которой достигают 1,3 мас.%  $TiO_2$ . Содержание алюминия в алюмоселадоните уменьшается с температурой, в то время как для титана установлена противоположная закономерность (рис. 13).

Флогопит, синтезированный в экспериментах в перидотитовой системе, характеризуется широким спектром составов по содержанию в нем алюминия и кремния (рис. 13). Диаграмма иллюстрирует стехиометрию флогопита, как сложного твердого раствора с компонентом талька  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Алюминий занимает менее  $\frac{1}{4}$  позиции, содержание талькового компонента увеличивается с температурой. Магнезиальность  $Mg\# = 100Mg/(Mg+Fe)$  составляет 85%. В минерале примечательной является примесь хрома, которая увеличивается с температурой и достигает 0,6 мас.%  $Cr_2O_3$  при  $1200^\circ C$ .



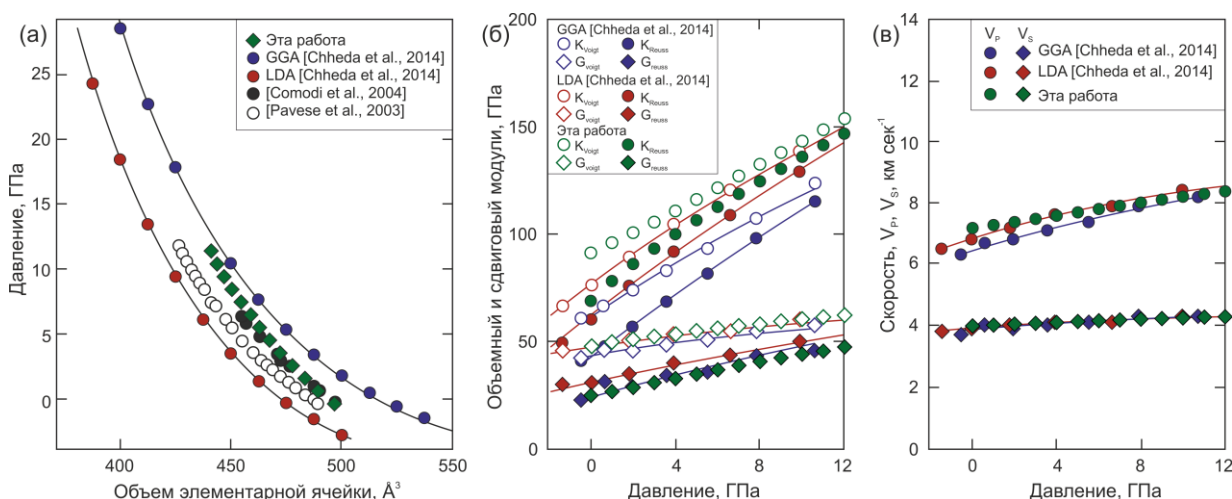
**Рис. 13.** Вариации содержаний Al и Si в слюдах, синтезированных в системах перидотит– $K_2CO_3 + H_2O$  и базальт– $K_2CO_3 + H_2O$  при 7 ГПа и  $900-1200^\circ C$ . Состав природных флогопитов из включений в алмазах представлен по данным [Giardini et al., 1974; Соболев и др., 2009].

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

##### Надежность выбранного модельного потенциала

Результаты моделирования кристаллической структуры флогопита в сравнении с экспериментальными значениями из работы [Redhammer, Roth 2002] представлены в Приложение 7, табл. 7.1. Объем элементарной ячейки воспроизводится достаточно точно, а отклонения параметров ячейки характеризуются погрешностью  $\leq 2,7\%$ . Произведена оценка параметров сжимаемости, скоростей продольных ( $V_P$ ) и поперечных ( $V_S$ ) волн, структурных особенностей (параметров элементарной ячейки и объема) флогопита в диапазоне давлений от 0 до 12 ГПа в сравнении с литературными данными [Pavese et al.,

2003; Comodi et al., 2004; Chheda et al., 2014]. Результаты представлены на рисунках (рис. 14; Приложение 7, рис. 7.1) и демонстрируют хорошую воспроизводимость. Изменение объема элементарной ячейки не выходит за пределы имеющихся литературных оценок, объемный и сдвиговый модули сохраняют наклон, описываемый в работе [Chheda et al., 2014], наблюдается полная сходимость с результатами [Chheda et al., 2014] для скоростей продольных и поперечных волн (рис. 14). Несколько завышенными оказываются результаты расчетов по изменению структурных параметров  $a$ ,  $b$  (Å) элементарной ячейки, однако ошибка составляет не более 0,06 Å (Приложение 7, рис. 7.1), что оказывается крайне близким к полученным в работе [Chheda et al., 2014] с использованием метода LDA (приближение локальной плотности). Таким образом, выбранный набор потенциалов корректно воспроизводит структурные особенности и параметры сжимаемости флогопита в условиях высоких давлений (до 12 ГПа) в диапазоне доверительных интервалов квантово-механических расчетов. Это позволило использовать выбранный набор потенциалов для сравнительного анализа энергий образования дефектов в кристаллической структуре по изоморфным схемам, описанным выше.



**Рис. 14.** Параметры сжимаемости флогопита, полученные в настоящей работе, в сравнении с рентгеноструктурными данными [Pavese et al., 2003; Comodi et al., 2004] и с результатами моделирования из первых принципов [Chheda et al., 2014] с использованием двух методов: LDA (local density approximation – приближение локальной плотности) и GGA (generalized gradient approximation – обобщенное градиентное приближение): (а) изменение объема элементарной ячейки с давлением, (б) объемный и сдвиговый модули в зависимости от давления, (в) изменения скоростей продольных  $V_p$  и поперечных  $V_s$  волн с давлением

#### *Термодинамические свойства смешения Ti- и Cr- миналов*

Полученные результаты позволили оценить термодинамические свойства твердого раствора и изоморфную емкость флогопита по содержанию ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$ . Необходимые  $\Delta H_{mix}$  и  $\Delta S_{mix}$  для расчета пределов изоморфизма в зависимости от температуры и давления могут быть определены путем расчетов с использованием методов компьютерного моделирования.

В диапазоне давлений 1–7 ГПа и температур 373–1573К для каждой серии твердых растворов рассчитана энтропия смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ , которая оценивалась по формуле:

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{vib}},$$

где  $S_{\text{conf}}$  – конфигурационный вклад,  $\Delta S_{\text{vib}}$  – колебательный вклад.

Расчет конфигурационной энтропии производился по формуле:

$$S_{\text{conf}} = -kN[x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)],$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $N$  – число Авогадро,  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов твердого раствора, предполагающего идеальное смешение.

Расчет колебательной энтропии  $\Delta S_{\text{vib}}$  производился по формуле:

$$\Delta S_{\text{vib}} = S_{\text{ss}} - x_1 S_{\text{Phl}} - x_2 S_{\text{Imp}},$$

где  $S_{\text{ss}}$  – колебательные энтропии заданного твердого раствора,  $S_{\text{Phl}}$ ,  $S_{\text{Imp}}$  – колебательная энтропия чистых компонентов: Phl – флогопит, Imp – примесный (титанистый или хромистый) минал. Значения  $S_{\text{ss}}$ ,  $S_{\text{Phl}}$ ,  $S_{\text{Imp}}$  при заданных  $P$ – $T$  параметрах рассчитаны с использованием программы GULP.

Расчеты показали, что чаще всего основной вклад в энтропию смешения дает  $S_{\text{conf}}$ . Исключениями являются твердые растворы, соответствующие механизмам  $2^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = \text{VI}(\text{Ti}^{4+}) + \text{VI}(\square)$  и  $\text{VI}(\text{Mg}^{2+}) + \text{IV}(\text{Si}^{4+}) = \text{VI}(\text{Cr}^{3+}) + \text{IV}(\text{Al}^{3+})$ , для которых согласно расчетам, колебательный вклад превышает конфигурационный.

Результаты расчетов энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  для рассматриваемых механизмов изоморфного замещения приведены на рис. 15. Энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  является параболической функцией состава:

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_1 x_2 Q,$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов твердого раствора, а  $Q$  – параметр взаимодействия. Расчеты в пределах бесконечного разбавления проводились в приближении линейной зависимости параметра взаимодействия  $Q$  от состава изоморфных смесей, который может быть представлен аддитивной функцией состава (Приложении 7, табл. 7.2):

$$Q = (x_1 Q_1 + x_2 Q_2),$$

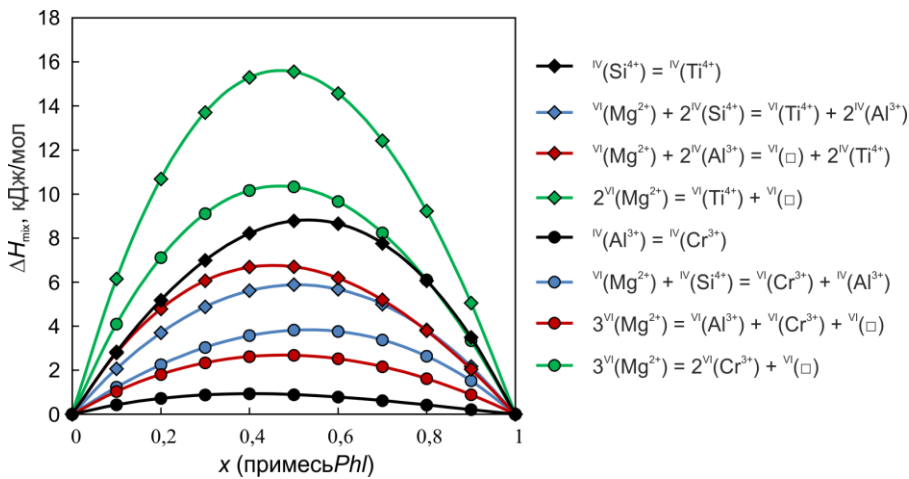
где  $Q_1$  и  $Q_2$  – параметры Маргулеса, которые могут быть определены как:

$$Q_1 = E_{\text{defect}}^{(\text{Imp in Phl})} + E_{\text{str}}^{(\text{Phl})} - E_{\text{str}}^{(\text{Phl})}$$

$$Q_2 = E_{\text{defect}}^{(\text{Phl in Imp})} + E_{\text{str}}^{(\text{Imp})} - E_{\text{str}}^{(\text{Phl})},$$

где  $E_{\text{defect}}$  – энергия изолированного дефекта вхождения примеси во флогопит (Imp in Phl) и включения флогопитового компонента в примесный концевой член (Phl in Imp);  $E_{\text{str}}$  – структурная энергия соответствующих конечных членов твердых растворов (Phl – флогопит; Imp – примесь Ti или Cr минала), рассчитанная на 1 формулу. Энергии структур и энергии образования точечных дефектов рассчитаны с помощью GULP без

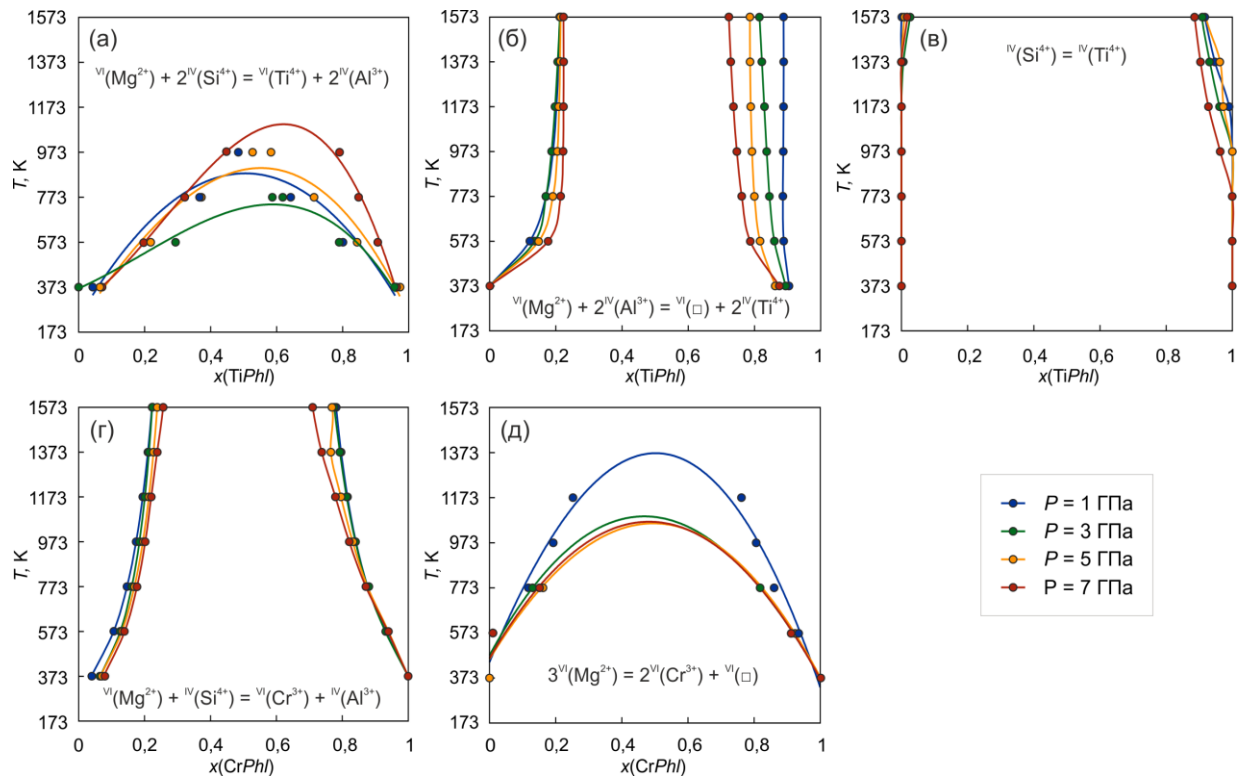
приложения давления и температуры к структурам выбранных миналов. Результаты моделирования с помощью трех различных методов для каждого рассматриваемого твердого раствора представлены в Приложении 7, табл. 7.3. Структурная энергия представляет собой энергию образования кристаллической структуры с данным зарядовым состоянием атомов. Энергия дефекта, рассчитанная для каждого механизма в выбранных суперячейках, представляет собой усредненное значение при расчете по неэквивалентным атомным конфигурациям. Для энергии ассоциата производилось нормирование на 1 точечный дефект.



**Рис. 15** Сравнение зависимостей энтальпии смешения от состава твердых растворов для рассматриваемых схем вхождения примеси

Результаты (Приложение 7, табл. 7.3), полученные в суперячейке  $4 \times 2 \times 2$ , коррелируют как с результатами расчетов в  $6 \times 3 \times 3$  ячейке, так и с расчетами по модели Мотта-Литтлтона. Для всех смоделированных миналов разница между энергиями дефекта, полученными различными методами, не превышает 0,4 эВ. Такое согласие позволяет считать полученные результаты весьма достоверными. Отметим, что для вакансионных схем изоморфного вхождения примесей во флогопит, энергия дефекта отрицательная и минимальная.

Полученные результаты позволили провести оценку изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ ) от составов рассматриваемых твердых растворов в заданном  $P$ – $T$  диапазоне. Путем поиска минимума полиномиальной функции четвертой степени для каждой серии твердых растворов найдены их сосуществующие составы при минимуме  $\Delta G_{\text{mix}}$ , и для некоторых серий твердых растворов построены линии сольвусов (рис. 16). Линии сольвусов твердых растворов, для которых фиксируется полная смесимость при некоторой температуре, представляют собой полиномиальные функции третьей степени серий точек при заданном давлении. Критические температуры рассчитаны как максимумы полиномиальных функций построенных сольвусов.



**Рис. 16.** Рассчитанные линии сольвусов для твердых растворов титансодержащих (а–в) и хромсодержащих (г, д) флогопитов при давлениях 1–7 ГПа

Рассмотрим отдельно условия распада каждого из рассматриваемых твердых растворов.

#### *Твердые растворы флогопит – Ti-флогопит*

Для смоделированных твердых растворов Ti-содержащих миналов, изоструктурных флогопиту, наибольшая изоморфная емкость отмечена для механизма  $VI(Mg^{2+}) + 2IV(Si^{4+}) = VI(Ti^{4+}) + 2IV(Al^{3+})$  (рис. 16а). Для такого твердого раствора сольвус асимметричен (Приложение 7, табл. 7.4), и его максимум смещен в сторону титансодержащего флогопита, что согласуется с правилом полярности изоморфных замещений, согласно которому ион с большим зарядом предпочтительнее встраивается в структуру, чем ион с меньшим зарядом, занимающим одну и ту же кристаллографическую позицию при гетеровалентном замещении. Вакансионный механизм  $VI(Mg^{2+}) + 2IV(Al^{3+}) = VI(\square) + 2IV(Ti^{4+})$  предполагает ограниченную смесимость (рис. 16б), причем максимальная изоморфная емкость флогопита, наблюдаемая при 7 ГПа, практически идентична емкости его титанистого минала и составляет 22 мол.% *TiPhl*. Изоморфная емкость в твердом растворе  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$  оказывается существенно меньше (рис. 16в). Вхождение ионов  $Ti^{4+}$  в структуру флогопита до температур 1373К возможно только в микроконцентрациях. Линия сольвуса характеризуется слабовыраженной асимметрией и смещена в сторону титанистого минала, что согласуется с правилом полярности изоморфных замещений. Для твердого раствора, смоделированного в соответствии с

вакансионным механизмом  $2^{VI}(Mg^{2+}) = ^{VI}(Ti^{4+}) + ^{VI}(\square)$ ,  $G$ - $x$  сечения демонстрируют полную несмесимость во всем диапазоне исследуемых  $P$ - $T$  параметров. Из этого можно заключить возможность вхождения примеси по такому механизму лишь в микроконцентрациях.

#### *Твердые растворы флогопит – Cr-флогопит*

Анализ  $G$ - $x$  сечений для серий твердых растворов с миналами  $KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$  и  $K(Al,Cr,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$ , показал, что полная смесимость обнаружена уже при комнатных условиях (Приложение 7, рис. 7.2, 7.3). В то же время, замещение  $^{IV}(Al^{3+}) = ^{IV}(Cr^{3+})$ , скорее всего, заведомо невыгодно с точки зрения теории кристаллического поля, согласно которой ионы  $Cr^{3+}$  предпочтительнее внедряются в октаэдрические позиции, нежели в тетраэдрические [McClure, 1957]. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в октаэдрической позиции для ионов  $Cr^{3+}$  составляет  $-1,2\Delta_o$ , ЭСКП в тетраэдре  $-0,8\Delta_t$ ; так как  $\Delta_t = 4/9\Delta_o$ , то ЭСКП в тетраэдре составляет  $0,35\Delta_o$ . Отсюда, энергия предпочтения  $Cr^{3+}$  октаэдрической позиции в кристаллическом поле  $\Delta E_{окт} = 0,85$ . Таким образом, дополнительный (причем весьма существенный) энергетический эффект дает энергия предпочтения ионами Cr октаэдрической конфигурации, которые не могут быть учтены в рамках используемой модели классических потенциалов. Полученные значения энтальпии и энтропии смешения для смоделированных твердых растворов флогопита с миналами  $K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$  и  $K(Cr_2,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$ , позволили определить ограниченную смесимость при вхождении ионов  $Cr^{3+}$  в октаэдр. Изоморфное замещение по схеме  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$  предполагает ограниченную смесимость во всем тестируемом диапазоне температур (рис. 16г). Увеличение давления приводит к расширению полей устойчивости обоих твердых растворов, причем данный эффект проявлен тем сильнее, чем выше температура. Для вакансионного механизма (рис. 16д) в диапазоне давлений 3–5 ГПа критическая температура оценена как  $1075\pm 17$  К (Приложение 7, табл. 7.4), причем при давлении 1 ГПа, критическая температура оказывается значительно больше – 1370К. Отметим, что линия сольвуса относительно симметрична, и ее максимум близок к составу, соответствующему 50 мол.% компонента  $K(Cr_2,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$  ( $x(Cr) = 0,46$ – $0,50$  в выбранном диапазоне давлений).

Для рассматриваемых твердых растворов, характеризующихся ограниченной растворимостью, чаще всего не выполняется правило депрессии изоморфизма, характерное для простейших изовалентных замещений. Так, изоморфная емкость при различных давлениях в каждом рассматриваемом случае зависит от комплекса параметров, в частности, от сжимаемости полиэдров, объема вакансионных областей и их взаимного расположения.

### *Изменение геометрии структуры в зависимости от концентрации примеси*

Анализ локальной структуры твердых растворов проводился с учетом изменения как индивидуальных, так и средних межатомных расстояний и объемов координационных полиэдров в рамках феноменологической теории [Urusov, 1992].

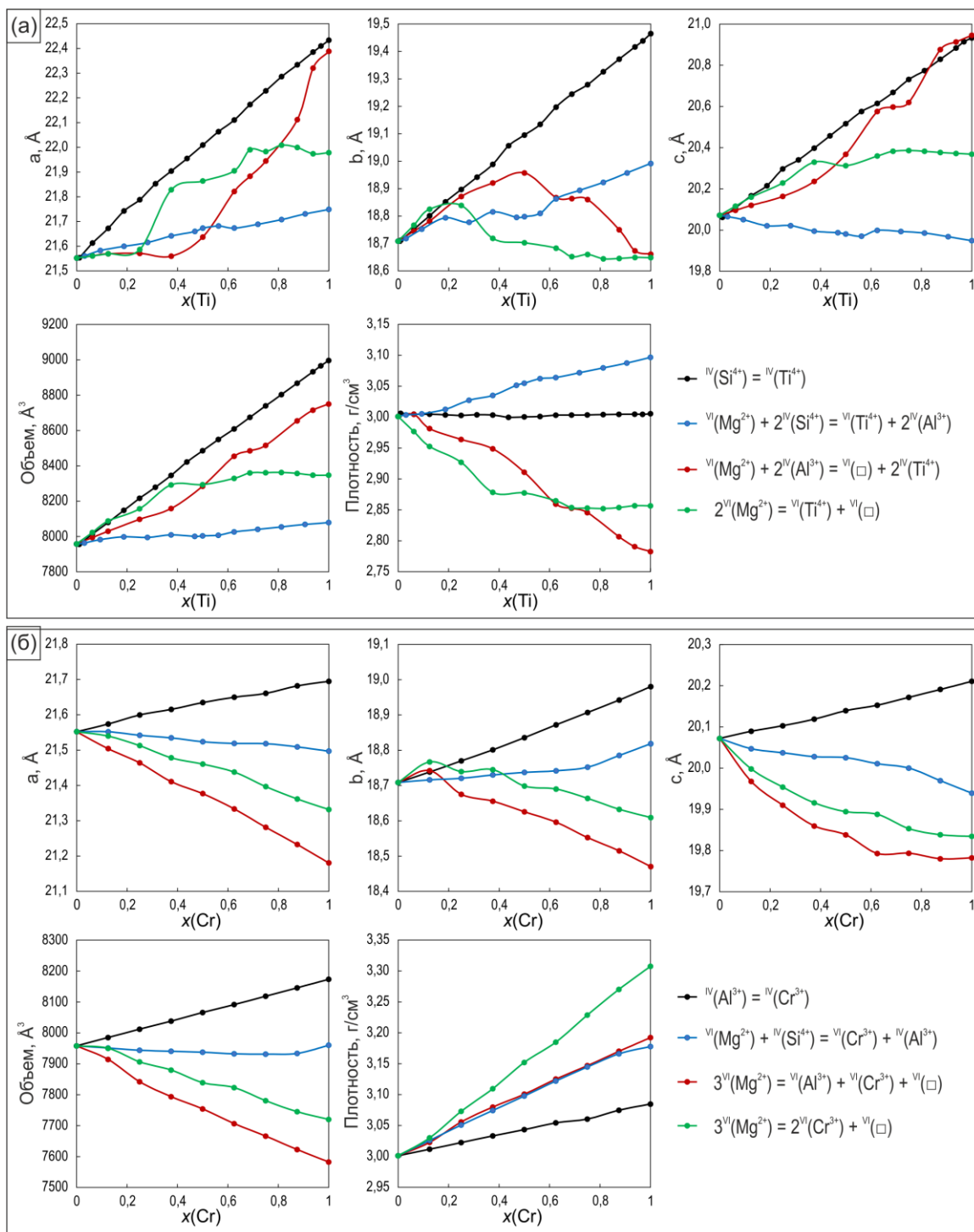
Геометрия изолированных примесных полиэдров титана [TiO<sub>4</sub>], [TiO<sub>6</sub>] и хрома [CrO<sub>4</sub>], [CrO<sub>6</sub>] в структуре флогопита для каждого из рассматриваемых механизмов вхождения примесей в структуру минерала, показана на рисунке 7.4 (Приложение 7).

На рисунке 17 представлено изменение геометрии структуры в зависимости от состава твердого раствора. Отклонения от аддитивности структурных параметров в зависимости от состава рассматриваемых твердых растворов представлены в Приложении 7 (табл. 7.5).

Отметим, что при вхождении титана во флогопит согласно невакансионным механизмам замещения  ${}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$  и  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$ , зависимости структурных параметров и объема ячейки от состава твердого раствора близки к линейным (рис. 17а). Для этих механизмов наблюдаются невысокие отклонения от аддитивности, которые не превышают 0,09 Å и 3,678 Å<sup>3</sup> для длин связей и объема элементарной ячейки, соответственно (Приложение 7, табл. 7.5). В то же время, для вакансионных механизмов изменение структурных параметров несет ярко выраженный нелинейный характер. Механизм  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$  характеризуется отрицательным отклонением параметров  $a$ ,  $c$  и объема ячейки  $V$  и положительным отклонением параметра  $b$  от аддитивности. Такие закономерности достаточно редки, однако, в соответствии с [Урусов, 1977], могут являться одной из причин наблюдаемого повышения изоморфной емкости при росте давления.

При замещении  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  наблюдается систематическое невыполнение правил аддитивности Вегарда и Ретгерса (Приложении 7, табл. 7.5). Вплоть до 40% Ti-компонента наблюдается закономерное увеличение объема  $V$  и параметра  $c$  элементарной ячейки. Дальнейшее же увеличение содержания Ti-минала перестает оказывать заметное влияние на значение этих параметров. Такая закономерность может объяснять обнаруженную несмесимость в ряду  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Ti}, \square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , описанную в предыдущем разделе.





**Рис. 17.** Изменение структурных параметров и плотности флогопита при вхождении примесных  $\text{Ti}^{4+}$  (а) и  $\text{Cr}^{3+}$  (б) компонентов в кристаллическую структуру

Отметим, что для вакансионных механизмов характерно снижение плотности структуры (рис. 17а). В то же время, для невакансионных механизмов наблюдается обратный эффект. Согласно механизму  $\text{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2\text{IV}(\text{Si}^{4+}) = \text{VI}(\text{Ti}^{4+}) + 2\text{IV}(\text{Al}^{3+})$ , с увеличением концентрации титанистого компонента твердого раствора наблюдается увеличение плотности структуры, что закономерно объясняется возрастанием веса при замещении тяжелыми ионами  $\text{Ti}^{4+}$  легких ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . В то же время, плотность в ряду  $\text{KMg}_3\text{AlTi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  постоянна, несмотря на увеличение параметров и

объема ячейки, что компенсируется разницей межатомных расстояний: длины связей Ti–O больше, чем длины связей Si–O.

Вхождение хрома в структуру флогопита не обнаруживает явных отклонений от правил аддитивности и не превышают 0,11 Å и 28,13 Å<sup>3</sup> для длин связей и объема ячейки, соответственно (Приложение 7, табл. 7.5). Для всех механизмов фиксируется линейное изменение плотности хромистых флогопитов, причем наибольший рост наблюдается для вакансионных механизмов (рис. 176), что можно объяснить увеличением веса при замещении тяжелыми ионами Cr<sup>3+</sup> легких Mg<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup>, аналогично механизмам вхождения титана.

Рассмотрим особенности локальной структуры твердого раствора с точки зрения изменения межатомных расстояний, объемов координационных полиэдров, податливости катионных позиции [Dollase, 1980] и степени их релаксации  $\lambda$  [Vegard, 1928; Urusov, 1992] в зависимости от содержания примеси. Значения  $\lambda$  для большинства полиэдров близки к модели чередования связей, при которой она равна 1 (Приложение 7, табл. 7.6, рис. 7.5а,б,д,е, 7.6а,б,д,е), что демонстрирует постоянство длин индивидуальных связей в структурах анализируемых твердых растворов вне зависимости от состава твердого раствора. Это объясняется ключевым влиянием размера общей структурной единицы изоморфной смеси, которая подчиняется правилу ассистирования [Urusov, 1977].

При вхождении примеси с образованием вакансии характерны наибольшие отклонения от модели чередования связей (Приложение 7, рис. 7.5в,ж, рис. 7.6в,ж), а также отмечается нелинейность изменения рассматриваемых параметров от количества примеси (Приложение 7, рис. 7.5з, 7.6з). Для твердого раствора K(Mg,Ti,□)AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>–KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> фиксируются повышенные отклонения от аддитивности (Приложение 7, рис. 7.5в, 7.6в), что может являться еще одним показателем описанной несмесимости.

## Глава 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

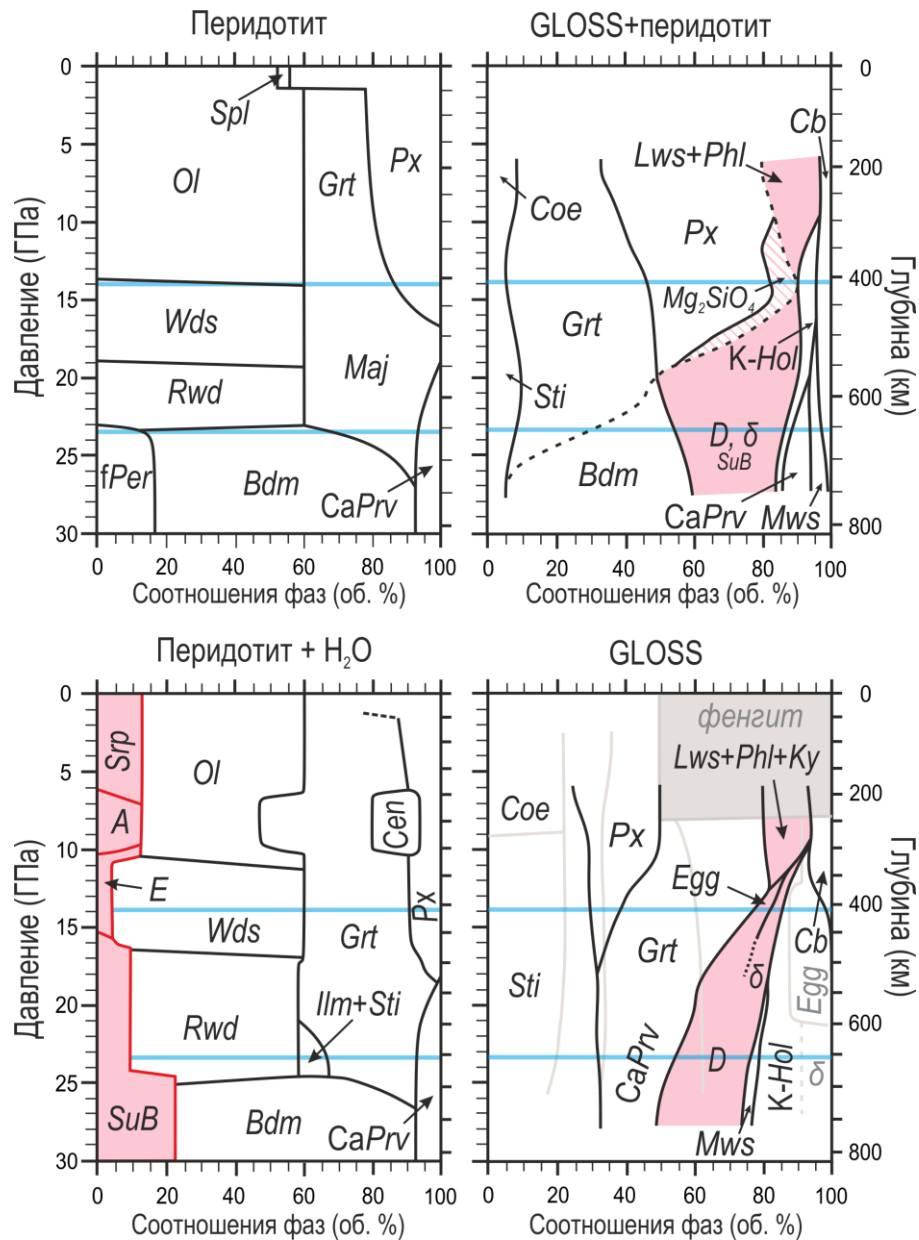
Результаты, полученные в настоящей работе, указывают на важность экспериментального моделирования корово-мантийного взаимодействия и позволяют выделить основные аспекты, связанные с обсуждением поступления воды на различные глубины мантии Земли, а также возможности оценки привноса материала коры по составу мантийных минералов. В кратком выражении полученные в работе результаты сводятся к следующему: (1) экспериментальное изучение сложной модельной системы GLOSS–перидотит позволило определить минеральные ассоциации, характерные для корово-мантийного взаимодействия в условиях верхней, нижней мантии и переходной зоны; (2) были синтезированы плотные водосодержащие магнезиальные силикаты, уточнены особенности состава и структуры некоторых из этих фаз, факторы, стабилизирующие их в область высоких температур и давлений, предложены реакции их образования; (3) впервые были получены данные о межфазовом распределении элементов в изучаемой модельной системе при высоких  $P$ – $T$  параметрах; (4) рассмотрены особенности наследования минералами признаков протолита в широком диапазоне температур и давлений, в частности, детально рассмотрены механизмы наследования слюдами химического состава протолита. Остановимся на этих результатах более подробно.

### 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 [Litasov, Ohtani, 2007] суммированы на рисунке 18.

#### *Система GLOSS*

В экспериментах при 7 ГПа фазовая ассоциация представлена гранатом, пироксеном, коэситом и аксессуарным рутилом. Водосодержащие фазы в этой серии опытов получены не были. Калий концентрируется в составе K–Ca–Na-карбонатного (водосодержащего?) агрегата (Приложение 5) и не накапливается в составе собственно калиевых фаз во всем исследуемом температурном диапазоне. Таким образом, данные эксперименты согласуются с предположениями о раннем исчезновении фенгита в начале плавления океанического осадка [Grassi, Schmidt, 2011b; Schmidt et al., 2004; Thomsen, Schmidt, 2008].

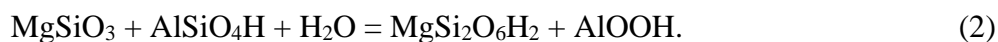


**Рис. 18.** Изменение соотношения фаз с давлением в системах (а) перидотит, (б) перидотит+H<sub>2</sub>O (по данным [Litasov, Ohtani, 2007 и ссылки в ней]), (в) GLOSS-перидотит и (г) GLOSS согласно результатам экспериментов настоящей работы при 7–24 ГПа и 900–1400°C. Серыми линиями на рисунке (г) обозначены объемные соотношения фаз в системе осадка из работ, обобщенных в исследовании [Litasov, Ohtani, 2007]. Объемные содержания фаз получены на основании результатов экспериментов настоящей работы, а также масс-балансовых расчетов, учитывая минеральные ассоциации, полученные в результате экспериментов прошлых лет (для давлений до 7 ГПа [Sekine, Wellie, 1982; Poli, Smidt 2002; Schmidt, Poli, 2003; Wang, Foley, 2018; Перчук и др., 2020], для диапазона 7–12 ГПа [Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2018]). На диаграмме учтен следующий градиент температур: 7 ГПа – 900°C, 12 ГПа – 1100°C, 18 ГПа – 1200°C, 24 ГПа – 1400°C в соответствии с данными [Komabayashi et al., 2004], см. пояснения в тексте.

При 12 ГПа кианит отсутствует в продуктах опытов, что приводит к кристаллизации водосодержащей фазы *Egg*, в соответствии с данными экспериментальных исследований [Schmidt et al., 1998], и реакцию, которая определяет начало последовательной смены водосодержащих фаз с давлением (рис. 18), можно записать в следующем виде:



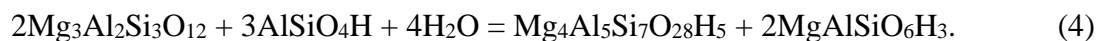
При 18 ГПа акимотоит характерен для относительно холодных участков мантии [Litasov, Ohtani, 2003a], таким образом поле его стабильности достаточно узкое. В водонасыщенной системе, при повышенных температурах акимотоит не способен вмещать в себя высокие концентрации глинозема, что приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз. Предположительно, такая схема контролируется реакцией:



Последовательное образование водосодержащих фаз в системе GLOSS при 18 и 24 ГПа можно рассмотреть в рамках четырехкомпонентной системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . На треугольной диаграмме (рис. 19а) показано относительное расположение водосодержащих фаз: *Ak*, фазы *D* ( $\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$ ), глиноземистого минала фазы *D* ( $\text{Al}-D - \text{MgAl}_2\text{O}_6\text{H}_4$ ), фазы  $\delta$ , *Si-Sur* и *Egg*. Образование фазы *D* и фазы  $\delta$  контролируется реакцией (рис. 19а):



Аналогично можно записать образование фазы *Si-Sur* (рис. 19):

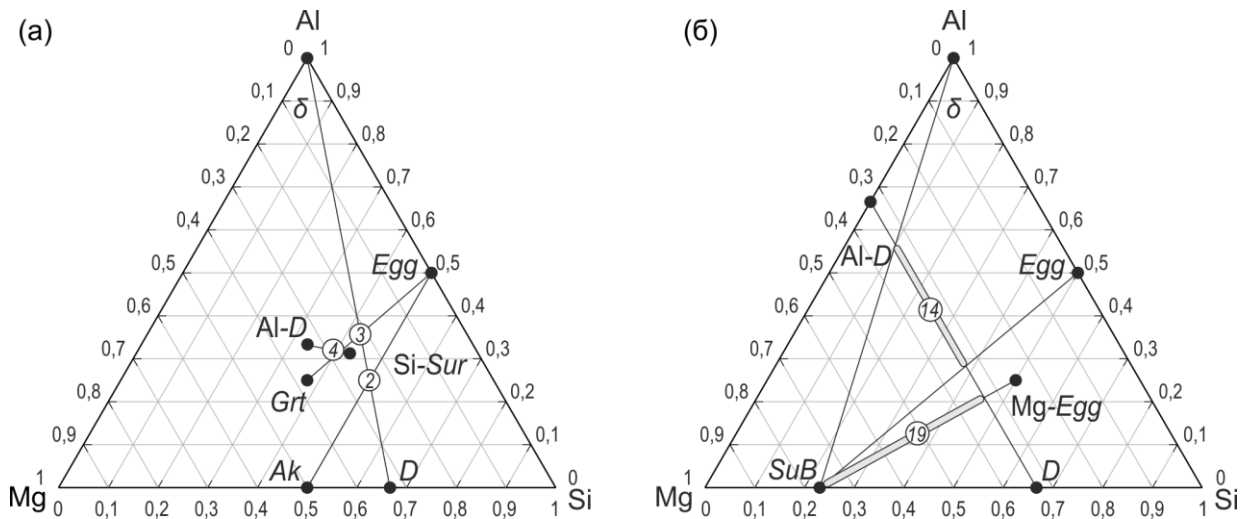


Так, ассоциация фаза *D* + фаза  $\delta$  + *Si-Sur* образуется при температуре 1400°C в результате преобразования *Grt* и фазы *Egg*:



Отметим, что к настоящему моменту экспериментальные данные о стабильности магнезиального сурсассита в водонасыщенной системе, богатой алюминием, отсутствуют при давлениях выше 10 ГПа [Fockenberg, 1998]. В настоящих экспериментах синтез Mg-сурсассита с октаэдрически координированным кремнием при 24 ГПа (верхняя часть нижней мантии Земли), наряду с прочими DHMS фазами, позволяет рассматривать Mg-сурсассит в числе возможных поставщиков воды в нижнюю мантию.

Стоит отметить обнаружение K-голландита в продуктах настоящих опытов. В ряде экспериментальных работ [Ringwood et al., 1967; Schmidt, 1996; Rapp et al., 2008; Wu et al., 2009; Ishii et al., 2012] образование этой фазы рассматривают в связи с субдукционными процессами. Более того, оценки условий стабильности *K-Hol*, полученные в работе [Nishiyama et al., 2005], свидетельствуют о возможности образования этой фазы в условиях как верхней, так и нижней мантии (8–128 ГПа, 1000–1800 К).



**Рис. 19.** Треугольные диаграммы  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , демонстрирующие относительное расположение идеализированных составов водосодержащих фаз, синтезированных в экспериментальных системах: (а) GLOSS, (б) GLOSS–перидотит. Цифры в кружках соответствуют номерам реакций, описанным в тексте. Серыми полями выделены диапазон состава твердого раствора в ряду  $\text{MgAl}_2\text{O}_6\text{H}_4\text{-MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$  и возможный диапазон соотношений фаз *SuB* и *Mg-Egg* в ассоциации при замещении твердого раствора фазы *D*.

#### *Система GLOSS–перидотит*

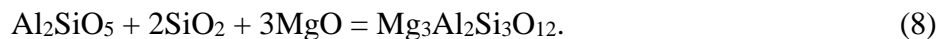
Согласно экспериментальным исследованиям Булатова с соавторами [Bulatov et al., 2014], в зоне перидотита наблюдается привнос  $\text{CO}_2$  из GLOSS в результате реакции:



Химический градиент определяет обогащение зоны *mPd*  $\text{SiO}_2$ , а в зоне *mGLOSS* обнаруживается привнос  $\text{MgO}$  и  $\text{FeO}$ . Оливин, образующийся в зоне перидотита, замещается пироксеном:



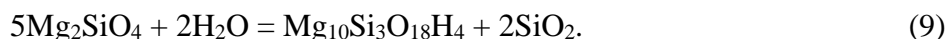
С другой стороны, отсутствие кианита в зоне *mGLOSS* и его образование в экспериментах в системе «чистого» GLOSS, объясняется привносом магния в зону измененного осадка по реакции, при которой кианит замещается гранатом:



При этом привнос железа приводит к образованию гранатов со значительными содержаниями алмандинового компонента (см. раздел 3.2).

При 12 ГПа отсутствие фазы *Egg*, которая характерна для системы GLOSS, связано с присутствием больших концентраций магния в системе, и в зоне *mPd* кристаллизуется вадслеит, в том числе его водосодержащая разновидность.

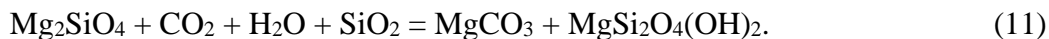
При 18 ГПа в зоне перидотита фиксируется привнос  $\text{SiO}_2$  и вынос  $\text{MgO}$ , аналогично экспериментам при более низких давлениях, что контролирует образование водосодержащих фаз. Привнос воды из зоны измененного осадка приводит к образованию суперводной фазы *B*, согласно реакции:



Ассоциацию *SuB* + *Cb* можно представить в виде:

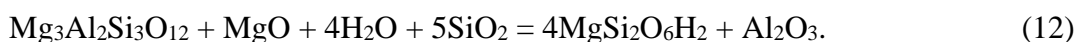


Таким образом, согласно реакциям (9, 10), суперводная фаза В в системе образуется путем гидратации  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  с дополнительным образованием стишовита. При низких температурах (обр. 2169-2, 2178-2) *SuB* отсутствует в продуктах опытов, а избыток кремнезема и магнезия будет компенсироваться образованием фазы *D*:

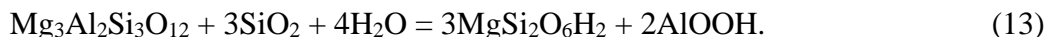


Карбонатизация  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  не приведет к образованию  $\text{MgSiO}_3$ , согласно классической схеме (реакция б), так как в системе водонасыщенного перидотита, пироксен оказывается нестабилен при давлениях  $\geq 18$  ГПа [Litasov, Ohtani, 2003a]. Таким образом, в зоне *mPd* стабильна ассоциация водосодержащего рингвудита с *SuB* и фазой *D*, где избыток глинозема расходуется на насыщение алюминием высокоплотных магнезиальных силикатов.

Привнос магнезия из зоны перидотита обуславливает появление фазы *D* в зоне *mGLOSS* согласно реакции:



Аналогично описывается образование фазы *D* в зоне *mPd*, которое происходит за счет привноса  $\text{SiO}_2$  из *GLOSS*:



При этом, привнос  $\text{MgO}$  в зону *mGLOSS* приводит к дестабилизации фазы *Egg*, характерной для системы чистого *GLOSS*, и алюминий накапливается в фазе *D*. Таким образом, фаза *D* в зоне *GLOSS* обладает более высокими концентрациями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с этой фазой из зоны перидотита (рис. 196):



Таким образом, при давлении 18 ГПа в системе *GLOSS*–перидотит важным признаком корово-мантийного взаимодействия является образование фазы *D* наряду с другими высокоглиноземистыми водосодержащими фазами (*SuB*, фаза  $\delta$ ), кристаллизация которых определяется гидратацией фаз  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , а состав высокоплотных водосодержащих фаз контролируется перераспределением таких элементов, как *Si* и *Mg*.

Как известно, с повышением давления до ~24 ГПа мэйджоритовый гранат сменяется ассоциацией минералов перовскитовой структуры (бриджманита и дэйвмаонита). При 24 ГПа в системе *GLOSS*–перидотит при температурах до 1300°C гранат, фазы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{MgSiO}_3$  отсутствуют в продуктах опытов, а основной объем занимают водосодержащие фазы (фазы *D* и  $\delta$ ). Кальциевый перовскит является главным концентратором кальция в

обеих зонах при 24 ГПа. Стабильной становится ассоциация фаз *D*,  $\delta$  и *CaPrv*:

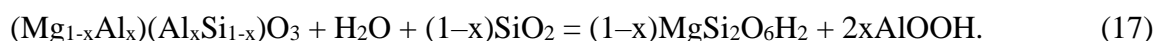


При 24 ГПа и 1400 °С в системе GLOSS–перидотит основной объем образца занимает бриджманит, который является резко преобладающей фазой в обеих зонах, и лишь в реакционной области начинает количественно уступать водосодержащим высокоглиноземистым фазам. FeO в бриджманите преимущественно входит в состав минерала из зоны метаперидотита, а в зоне *mGLOSS* концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превышают таковые в зоне *mPd*. Несмотря на существенные концентрации алюминия в составе синтезированных бриджманитов, принципиально важно, что в водонасыщенной системе бриджманит не способен вмещать значительные концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Litasov et al., 2003; Nakatsuka et al., 2021; 2022], что приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз, согласно реакции:

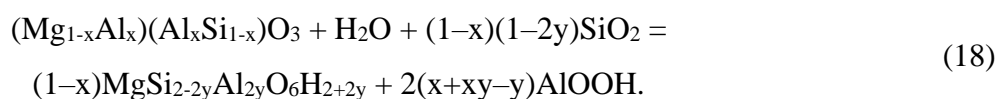


которая определяет одну из главных закономерностей – массовую кристаллизацию водосодержащих высокоглиноземистых фаз в реакционной зоне. Магний перераспределяется из зоны *mPd* в зону метаосадка, и фаза *D* кристаллизуется только в зоне *mGLOSS*.

При низких температурах (1000–1300 °С) наблюдается повсеместное образование фазы *D* в ассоциации с фазой  $\delta$  при отсутствии глиноземистого бриджманита, что можно объяснить реакцией:



При этом, как и в экспериментах при 18 ГПа, концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в фазе *D* из зоны метаосадка выше, чем в фазе из зоны метаперидотита. Таким образом, накопление алюминия в фазе *D* напрямую контролируется составом протолита и не будет зависеть от концентраций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бриджманите, что можно продемонстрировать реакцией:



В образце 3157 при температуре 1400 °С была синтезирована новая фаза *Mg-Egg* в ассоциации с *SuB*, при отсутствии фазы *D* [Bindi, Bendeliani et al., 2020]. Образование такой фазовой ассоциации в зоне *mGLOSS* связано с избытком магния, привнесенного из зоны метаперидотита (рис. 196):



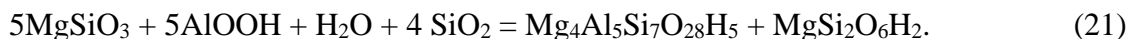
где избыточное содержание MgO фиксируется в фазе *Egg* (*Mg-Egg*,  $\text{AlMgSi}_2\text{O}_8\text{H}_3$ ).

Кроме того, можно предположить, что образование *Si-Sur* происходит в результате реакции:





которая является в некотором роде продолжением реакции (16). Таким образом, *Si-Sur* может образовываться путем разложения высокоглиноземистого бриджманита в водонасыщенной среде, дополняя цепочку реакций (2), (17), (18), которую можно представить в общем виде как



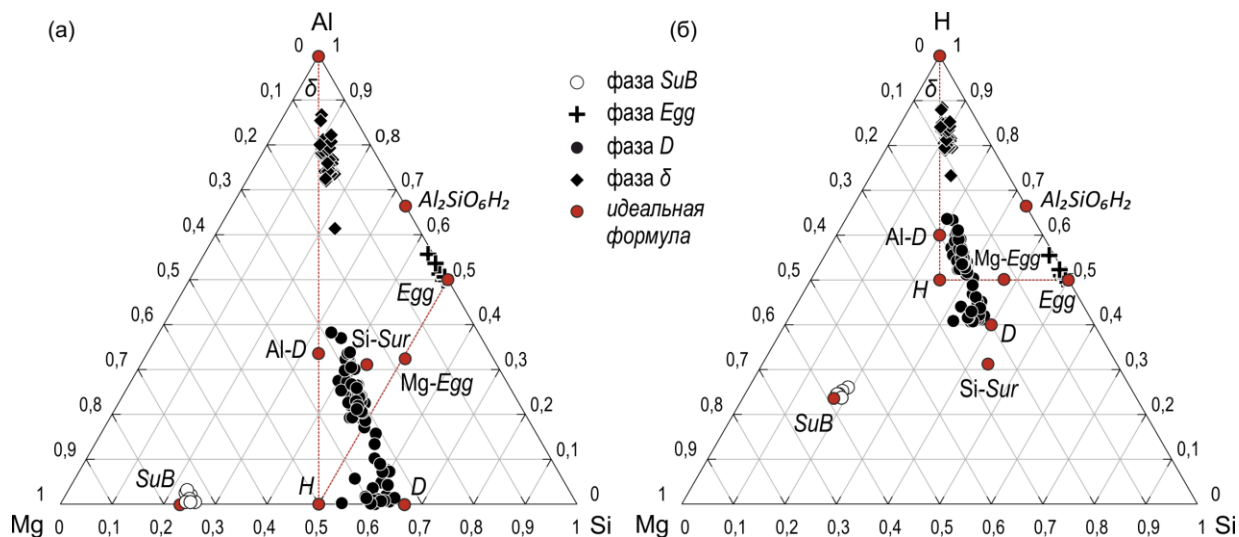
Описанные сценарии возможной кристаллизации высокоглиноземистых водосодержащих фаз в системе GLOSS–перидотит при 24 ГПа и 1400°C подкрепляют второй ключевой тезис на пути объяснения идеи о потере алюминия бриджманитом в водонасыщенной системе, где впоследствии будет образовываться целый ряд высокоглиноземистых водосодержащих фаз.

*Итак, корово-мантийное взаимодействие при 24 ГПа приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз, в частности фазы D. Бриджманит в условиях водонасыщенной системы не будет вмещать существенные концентрации глинозема, в результате чего весь алюминий будет преимущественно накапливаться в составе водосодержащих фаз.*

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

Составы водосодержащих фаз, синтезированных в настоящей работе, нанесены на треугольные диаграммы (рис. 20), и для большинства из них характерны широкие вариации составов по содержанию алюминия и воды. Для фаз *SuB* и *D* увеличение содержания  $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается ростом Al (рис. 20а,б) в соответствии со схемой изоморфизма:  $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$  [Kakizawa et al., 2018; Liu et al., 2019]. Как следует из результатов экспериментов в простых системах [Xu et al., 2021; Ishii et al., 2022], алюминий преимущественно концентрируется в высокоглиноземистых фазах *D* и  $\delta$ , а не в бриджманите, причем коэффициент распределения растет с температурой. Примечательно, что в экспериментальных системах GLOSS и GLOSS–перидотит состав фазы *D* представлен твердым раствором в ряду  $\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$ – $\text{MgAlSiO}_6\text{H}_3$  (рис. 20а), на продолжении которого обнаруживается фаза  $\delta$ , а составов, близких к  $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$  [Boffa Ballaran et al., 2010; Pamato et al., 2015] не обнаружено. Показано [Xu et al., 2021], что накопление алюминия в фазе *D* расширяет поле ее стабильности в область более высоких температур. В то же время, накопление алюминия в составе минала  $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$  не приводит к возможности концентрирования более высоких содержаний  $\text{H}_2\text{O}$  [Frost, 1999; Boffa Ballaran, et al., 2010; Pamato et al., 2015]. Таким образом, кристаллизация высокоглиноземистой фазы *D*, а не ее глиноземистого минала  $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$  в большей мере

способствует транспорту воды на нижнемантийные глубины. В работе [Liu et al., 2019] было показано, что фаза  $D$  сменяется фазой  $H$  при 24,5 ГПа. В связи с этим, можно предположить, что ассоциация фаза  $\delta$ +фаза  $D$  будет главной ассоциацией субдукционных обстановок до давлений порядка 25 ГПа, а далее сменится ассоциацией фаза  $H$ +фаза  $\delta$ . При этом образование твердого раствора  $MgSi_2O_6H_2$ – $MgAl_2O_6H_4$  может являться причиной образования области очень пониженных скоростей сейсмических волн [Liu et al., 2018].



**Рис. 20.** Диаграммы, иллюстрирующие относительные составы водосодержащих фаз, синтезированных в экспериментальных системах GLOSS, GLOSS–перидотит при 18 и 24 ГПа. Красными точками показаны идеализированные составы водосодержащих фаз, по [Ohtani, 2015]

Максимальные концентрации воды, рассчитанные для всех водосодержащих фаз настоящей работы в сравнении с предельными значениями, зафиксированными в экспериментах прошлых лет, представлены в таблице 9. Новые фазы (Si-Sur и Mg-Egg), синтезированные при давлении 24 ГПа, также содержат значительные количества воды. Увеличение содержания Mg в фазе Egg и ее близость к составу фазы  $H$  будет приводить к возможности накопления высоких концентраций воды, однако кристаллизация такой фазы требует большего участия мантийного материала.  $P$ – $T$  условия образования Mg-сурсассита в наших опытах значительно отстоят от поля стабильности, определенного в предыдущих экспериментальных исследованиях (10 ГПа и 800°C) [Fockenburg, 1998]. Наличие октаэдрически координированного Si в структуре фазы свидетельствует о том, что реакции, определяющие поле стабильности обогащенного кремнием магнезиального сурсассита, сильно отличаются от реакций образования Mg-сурсассита, и контролируются участием фазы  $D$ , а не фазы  $A$ .

Таким образом, с увеличением давления можно рассматривать нескольких цепочек преобразований ассоциаций водосодержащих фаз. Первой оказывается реакция (14), которая определяет необходимость в дополнительном источнике воды, так как

ассоциация фаза *D* + фаза  $\delta$  содержит бóльшие концентрации воды при 24 ГПа, чем содержание H<sub>2</sub>O в фазах *Egg* и *SuB* при 18 ГПа (табл. 9). Вторая определяет собственные преобразования 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). Третья контролирует смену ассоциации фаза  $\delta$  + фаза *D* → фаза  $\delta$  + фаза *H* в нижнемантийных условиях [например, Liu et al., 2019].

**Таблица 9.** Максимальные концентрации H<sub>2</sub>O в синтезированных водосодержащих фазах

Фаза	18 ГПа	24 ГПа
<i>SuB</i>	Mg <sub>10</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>18</sub> H <sub>4</sub>	12 мас.%
<i>D</i>	MgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	15 мас.%
$\delta$	AlOOH	15 мас.%
<i>Egg</i>	AlSiO <sub>4</sub> H	7,8 мас.%
<i>SuB</i>	Mg <sub>10</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>18</sub> H <sub>4</sub>	5,7 мас.%
Mg- <i>Egg</i>	AlSiO <sub>3</sub> (OH) - MgSiH <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
Si- <i>Sur</i>	Mg <sub>4</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>28</sub> H <sub>5</sub>	-

Как было отмечено выше, в настоящее время широко обсуждаются механизмы транспортировки воды в мантию посредством обезвоживания погружающейся плиты. Классическая модель [Maruyama, Okamoto, 2007], основанная на более ранних идеях [Reasock, 1990], подразумевает транспортировку воды по цепочке от лавсонита до вадслеита в составе DHMS низких давлений. При этом протекание данного процесса контролируется геотермическими градиентами вдоль поверхности плиты. При низком геотермическом градиенте лавсонит способен транспортировать воду до глубин порядка 300 км. При погружении плиты в переходную зону, лавсонит становится нестабилен, и вода мигрирует в мантийный клин, а затем снова транспортируется в переходную зону вследствие мантийной конвекции. Однако, в этом случае процесс образования водосодержащих фаз на глубинах переходной зоны уже не будет иметь непосредственного отношения к материалу погружающейся коры и корово-мантийному взаимодействию.

Согласно экспериментальным исследованиям и численному моделированию мантийной конвекции в зонах субдукции можно рассматривать целый ряд различных механизмов, согласно которым вода в составе погружающейся плиты способна достигать значительных глубин, в частности, верхней части нижней мантии Земли. В работе [Nakagawa, Nakakuki, 2019] представлен обзор имеющихся результатов численного моделирования динамики воды при погружении плит в зонах субдукции в переходной зоне и верхней части нижней мантии Земли. Присутствие воды в погружающейся плите способствует стагнации слэба на границе переходной зоны и нижней мантии Земли, вследствие разницы плотностей DHMS фаз и безводных фаз [Nakagawa, Nakakuki, 2019].

При этом, накопление значительных количеств воды в составе номинально безводных минералов (до 2000 ppm H<sub>2</sub>O в переходной зоне [Nakao, et al., 2016]) приводит к увеличению Клапейроновского наклона фазового перехода шпинель–постшпинель. Таким образом, степень деформации слэба в основании переходной зоны увеличивается [Nakagawa, Nakakuki, 2019]. Согласно численному моделированию циркуляции воды в мантийном клине [He, 2017], дегидратация слэба может происходить на границе переходной зоны и нижней мантии Земли, где происходит его стагнация. При этом даже после погружения стагнирующего на границе 660 км слэба в нижнюю мантию, геотерма плиты оказывается достаточно низкой [Ichiki et al., 2006; Fukao et al., 2009; Nakagawa, Nakakuki, 2019], и становится возможной дальнейшая транспортировка воды на значительные глубины нижней мантии Земли посредством DHMS [Nishi et al., 2014].

С целью определения возможных механизмов погружения материала GLOSS в составе субдуцирующей плиты была проведена оценка плотности осадка в условиях различных давлений. Профиль плотности GLOSS при 0 ГПа и 25°C (так называемая zero-pressure плотность, далее – ZP) представлен на рисунке 21а и был рассчитан исходя из полученных в экспериментах объемных соотношений фаз в диапазоне давлений 7–24 ГПа (рис. 18). ZP плотность GLOSS при 7–12 ГПа выше плотности мантийного вещества, однако оказывается меньше плотности MORB (по данным [Xu et al., 2008]). Глубже 420 км ZP плотность GLOSS (3,82 г/см<sup>3</sup> при 18 ГПа) становится меньше плотностей мантийного материала по многим известным моделям (например, 3,87 г/см<sup>3</sup> – PREM [Dziewonski, Anderson, 1981], 3,91 г/см<sup>3</sup>– АК-137 [Kennett et al., 1995]). При 24 ГПа ZP GLOSS, по данным настоящих экспериментов, составляет 3,94–3,96 г/см<sup>3</sup>, что почти соответствует плотности пиролита (3,98 г/см<sup>3</sup> [Irifune, Ringwood, 1987]) и TTG (тоналит-трондьемит-гранодиоритовые ассоциации) (4,00 г/см<sup>3</sup> [Komabayashi et al., 2009]) при 23,8 ГПа непосредственно до перехода  $Rwd = Mws + Bdm$ . Таким образом, ассоциация фаз, стабильных в температурном диапазоне, соответствующем поверхности слэба, демонстрирует возможность погружения материала GLOSS в верхней мантии, а в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли дальнейшее погружение оказывается невозможным. Однако, крайне важным при расчете плотности материала является учет изменения собственной плотности минеральных фаз (в частности, таких высокоплотных минералов, как стишовит, гранат и дейвмаоит) в условиях высоких температур и давлений. При расчетах использовались плотности фаз, оцененные по уравнению Берча-Мурнагана для температур, соответствующих различным геотермам поверхности слэба: (1) – стагнация слэба на границе переходной зоны и нижней мантии (1400°C при 24 ГПа), (2) – стагнация слэба в нижнюю мантию с коротким временем застоя плиты (1200°C при 24 ГПа), (3) – условия очень холодной субдукции, которая ведет к погружению слэба в

нижнюю мантию при практически полном отсутствии стагнации (1000°С при 24 ГПа). Плотности минеральных фаз, используемые при расчете суммированы в таблице 10. Температуры, соответствующие условиям (1–3) взяты из работы [Komabayashi et al., 2004]. Полученные профили плотности представлены на рисунке 21б.

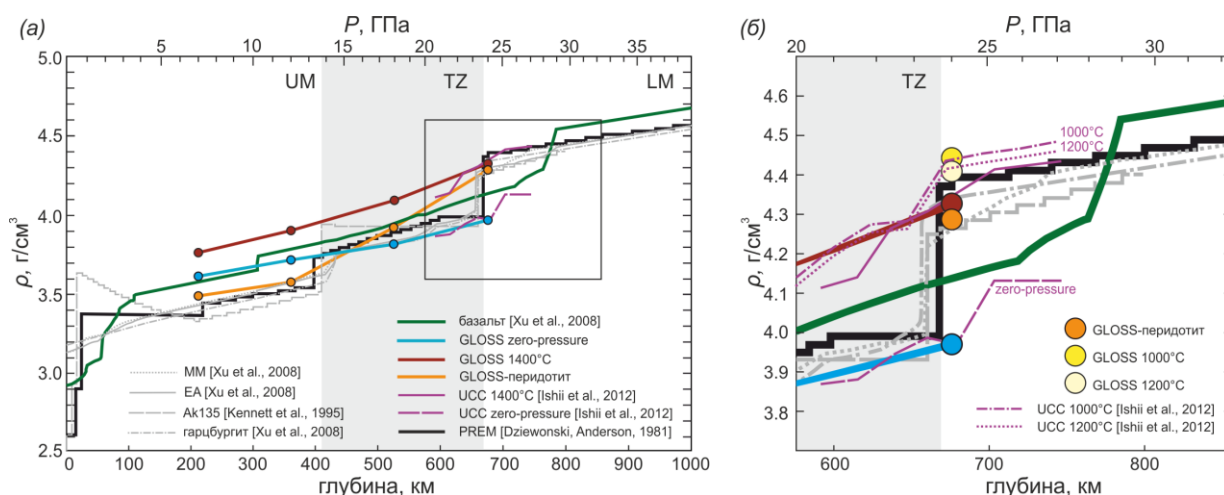
**Таблица 10.** Плотности фаз, рассчитанные по данным изменения объема элементарных ячеек при различных  $P$ – $T$  условий, используемых для расчета плотности материалов GLOSS и GLOSS–перидотит

Ссылка*		1	2	3	4	5	6	7	8	9
$P$ , ГПа	$T$ , °С	$SiO_2$	$Jd$	$Grt$	$Wds$	$Rwd$	$K-Hol$	$CaPrv$	$Bdm$	$Cb$
0	25	4,29	3,66	3,61	2,09	2,13	3,93	4,27	4,48	2,70
7	900	4,34	3,76	3,75	-	-	-	4,37	-	2,80
12	1100	4,39	3,85	3,84	1,85	1,88	4,03	4,48	-	2,89
18	1200	4,47	-	4,05	1,91	1,93	4,10	4,54	-	3,08
24	1400	4,56	-	-	-	-	4,19	4,64	4,48	3,25
24	1200	4,58	-	-	-	-	-	4,65	-	3,27
24	1000	4,60	-	-	-	-	-	-	-	3,29
Ссылка*		10	11	12	13	14	15	16	17	
$P$ , ГПа	$T$ , °С	$Lws$	$Phl$	$SuB$	$Egg$	фаза $D$	фаза $\delta$	$Ky$	$Mws$	
0	25	3,09	3,00	3,41	3,74	3,53	3,55	3,83	3,60	
7	900	3,18	3,05	3,52	3,99	-	3,70	3,97	3,69	
12	1100	3,25	3,12	3,64	4,06	3,71	3,79	4,05	3,75	
18	1200	-	-	3,73	4,15	3,88	3,87	-	3,85	
24	1400	-	-	3,83	4,22	3,96	3,94	-	3,97	
24	1200	-	-	3,85	4,24	3,98	3,96	-	4,03	
24	1000	-	-	3,87	4,26	4,00	3,97	-	4,06	

\* Источники, содержащие информацию об изменении объема элементарной ячейки фазы (1) – [Nishihara et al., 2005], (2) – [Zhao et al., 1997], (3) – [Zhang et al., 1999; Murakami et al., 2008], (4) – [Mao et al., 2011], (5) – [Chang et al., 2015], (6) – [Nishiyama et al., 2005], (7) – [Wang et al., 1996; Shim et al., 2000; Ono, 2013; Jung, Oganov, 2005], (8) – [Sun et al., 2018], (9) – [Mao et al., 2011], (10) – [Daniel et al., 1999], (11) – [Comodi et al., 2004], (12) – [Yang et al., 2017], (13) – [Vanpeteghem et al., 2003], (14) – [Thompson et al., 2022], (15) – [Sano-Furukawa et al., 2009], (16) – [Liu et al., 2009; Comodi et al., 1997], (17) – [Speziale et al., 2007]

Профиль плотности GLOSS по первой геотерме поверхности слэба (1400°С при 24 ГПа) до границы переходной зоны и нижней мантии Земли оказывается выше профилей плотностей всех рассматриваемых моделей мантии и мантийного клина (рис. 21а). При 20–24 ГПа профиль оказывается идентичен профилю, полученному для состава UCC (upper continental crust – верхняя континентальная кора), моделирующему состав верхней континентальной коры [Ishii et al., 2012], несмотря на сильную разницу фазовых отношений и отсутствие водосодержащих минералов в модельном составе UCC. До границы 660 км (23,8 ГПа) плотности GLOSS (при температурах выше 1400°С) и UCC (при 1400–1800°С) также превышают плотность PREM, базальта и других материалов рассматриваемых моделей (рис. 21а). При 24 ГПа плотности GLOSS (4,29 г/см<sup>3</sup>) и UCC (4,32 г/см<sup>3</sup>) оказываются ниже плотности PREM (4,38 г/см<sup>3</sup>). Согласно множеству оценок температур на поверхности слэба (например, [Kirby et al., 1996]), для старой быстро погружающейся океанической литосферы, температура может оказаться даже ниже

1200°C на глубинах, соответствующих верхней части нижней мантии Земли. Таким образом, если предположить, что температура материала GLOSS будет близка температуре поверхности океанической литосферы, то для температурных геотерм (2) и (3) можно рассматривать плотности GLOSS, которые сильно превышают плотность мантийного вещества (рис. 21б), что позволяет погружаться материалу GLOSS в нижнюю мантию.



**Рис. 21.** 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 пиролита по [Xu et al., 2008].

Отметим, что плотность базальта при 24 ГПа и температуре 1200°C (4,52 г/см<sup>3</sup> [Ricolleau et al., 2010]) оказывается выше плотности GLOSS (4,42 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, если рассматривать материал GLOSS и базальта, как ньютоновскую жидкость, то погружение субстратов в первом приближении можно рассматривать как движение тел в среде с сопротивлением. Тогда если материалы достигли установившейся скорости погружения, в пространственной точке с условиями 24 ГПа и 1200°C, то сила сопротивления будет равна весу тела с учетом Архимедовой силы:

$$F = mg \left( 1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{м}}} \right),$$

Подставив в полученное выражение силу Стокса, скорость погружения можно записать в следующем виде:

$$v = \frac{mg}{3\pi D\eta} \left( 1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{м}}} \right).$$

Отсюда следует, что материал базальта будет погружаться с большей скоростью, чем материал GLOSS ввиду разницы плотностей базальт–GLOSS, GLOSS–перидотит, базальт–перидотит. Несмотря на это, разница плотностей базальт–GLOSS, GLOSS–перидотит оказывается практически одинаковой и это может приводить к сохранению

материала GLOSS до глубин не меньше 24 ГПа непосредственно на границе GLOSS–базальт. Таким образом, базальтовый слой, слагающий верхнюю часть погружающейся океанической коры, подстилая GLOSS, может позволять теригенному материалу продвигаться с коровым субстратом, практически не изменяя общую реологию верхней части слэба.

Моделирование мантийной конвекции в зонах субдукции обнаруживает значительное количество сценариев погружения плиты в условиях различных параметров (например,  $P$ – $T$  режимов, [Faccenda, 2014; Tsuchida, Kameyama, 2020]; различных сценариев отката слэба [Tagawa et al., 2007]), которые демонстрируют различие в динамике слэба и температурном режиме на границе плиты. В то же время, редко учитывается фактическая реология водосодержащих пород мантийного клина, находящихся непосредственно над погружающейся плитой и их влияние на движущую силу погружения слэба. Значительный вклад в понимание и определение такой зависимости внесло исследование по численному моделированию [Nakao et al., 2016], направленное на определение эффектов водного транспорта и гидратации мантийного клина, оказываемых на поведение погружающихся плит в нижнемантийные глубины. Авторами цитируемой работы показано, что, если в ходе субдукции при дегидратации плиты вязкость мантийного материала сильно уменьшается, гидратированная область становится неплавучей, и, соответственно более плотной, то гидратация будет приводить к более сильному откату слэба и последующей стагнации. Такой сценарий исследователи находят схожим с субдукционной моделью плиты Тонга. В случае, если водосодержащие породы обладают большей плавучестью, высокой вязкостью, а плотность материала при гидратации уменьшается, то это будет приводить к медленной субдукции и последующему погружению плиты в нижнюю мантию, что авторы связывают с Марианским типом субдукции.

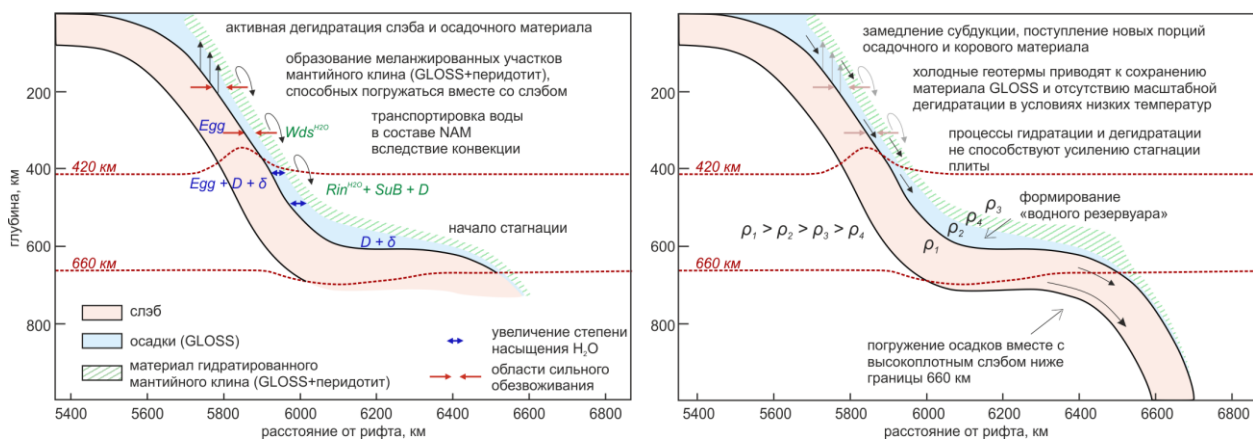
Согласно результатам [Nakao et al., 2016], важно учитывать не только реологию погружающегося материала, но и влияние гидратированного участка мантийного клина на геодинамику слэба. Предполагая, что перидотит мантийного клина оказывается не просто гидратированным, а реагирует с осадочным материалом, привносящимся в составе слэба, в качестве модели, которая учитывала бы это взаимодействие, вместо простых систем перидотит+H<sub>2</sub>O [например, Kawamoto, 2004; Litasov et al., 2008] и базальт+H<sub>2</sub>O [например, Hirose, Fei, 2002; Litasov, Ohtani, 2005], следует рассматривать систему GLOSS–перидотит. Оценка плотности материала GLOSS–перидотит произведена аналогично оценке плотности GLOSS по данным об изменении фазовых отношений в результате взаимодействия GLOSS и перидотита с увеличением давления (с учетом температур: 7 ГПа – 900°C, 12 ГПа – 1100°C, 18 ГПа – 1200°C, 24 ГПа – 1400°C по рис. 18г). Плотности

фаз, используемые при расчете, представлены в таблице 10. За счет преобладания пироксена и граната в составе материала, его плотность в условиях верхней мантии (3,49 г/см<sup>3</sup> при 7 ГПа, 3,58 г/см<sup>3</sup> при 12 ГПа) и переходной зоны (3,92 г/см<sup>3</sup>) оказывается выше плотности PREM (3,43 г/см<sup>3</sup>, 3,51 г/см<sup>3</sup> и 3,87 г/см<sup>3</sup> соответственно), в составе которого преобладающую роль играют низкоплотные минералы Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. При 24 ГПа кристаллизация водосодержащих фаз при взаимодействии субстратов приводит к снижению плотности материала (4,28 г/см<sup>3</sup>) относительно мантийной (4,38 г/см<sup>3</sup>), сложенной исключительно высокоплотными минеральными фазами (бриджманит, ферропериклаз, дейвмаоит). Плотность материала, полученного в результате смешения сухого базальта и перидотита, без рассмотрения их реакционных особенностей [Xu et al., 2008], оказывается выше плотности ассоциации GLOSS+перидотит. При этом плотности обоих субстратов оказываются меньше плотности мантии (PREM) на глубинах ниже 660 км (рис. 21).

Таким образом, в соответствии с моделированием Накао с соавторами [Nakao et al., 2016], которые продемонстрировали связь плотности и вязкости, повышенная плотность материала GLOSS+перидотит относительно мантийного клина до глубин 660 км, определяет погружение слэба по сценарию холодной субдукции типа Тонга и стагнацию на 660 км. При этом стагнация будет 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]. При таком механизме могут образовываться участки материала, являющегося результатом взаимодействия GLOSS+перидотит, плотность которых будет ниже плотности мантийного клина. В таком случае на границе 660 км возможно образование «водного резервуара», что схоже с идеями предыдущих лет [Ringwood, 1991] (схема образования резервуара представлена на рисунке 22). Важно отметить, что преобладающей водосодержащей фазой при корово-мантийном взаимодействии на глубинах 660–670 км, а также в системе GLOSS является фаза *D* (рис. 18), плотность которой увеличивается с давлением (табл. 10). Таким образом, наращивание гидратированных участков мантии не будет приводить к увеличению степени стагнации, как предполагается во многих исследованиях [Wang et al., 2018, Nakagawa, Nakakuki, 2019], и ожидается погружение высокоплотных материалов GLOSS и базальта на глубины нижней мантии. Интересным оказывается тот факт, что, несмотря на стабильность в высокобарных условиях фазы *SuB* [Ohtani et al., 2003], ее присутствие в нижней мантии оказывается менее реалистичным ввиду ее более низкой плотности в сравнении с фазами *D* и *Egg* (табл. 10). Таким образом, можно предположить, что *SuB* будет играть ключевую роль при гидратации мантийного клина. Надежным транспортировщиком воды в верхней мантии и переходной зоне будет являться фаза *Egg*,



присутствие которой для зоны *mPd* нехарактерно, а фаза *D* – основным поставщиком воды на нижнемантийные глубины. Этот тезис соотносится с результатами экспериментов и реакциями (2-5, 11-15, 17, 18, 21) определяющими повсеместное образование фазы *D* как в системе чистого GLOSS, так и в системе GLOSS–перидотит, а также присутствием *SuB* в зоне *mPd*, а не зоне *mGLOSS* (см. раздел 3.2) при экспериментальном моделировании взаимодействия осадка и перидотита.



**Рис. 22.** Схема возможного образования «водного резервуара» на границе переходной зоны – нижней мантии. Угол наклона слэба, шкала расстояния от рифта (горизонтальная ось) и масштаб заимствованы из работы [Nakagawa, Nakakuki, 2019]. Объем материала GLOSS и результат его взаимодействия с материалом мантийного клина изображены не в масштабе реального процесса ввиду отсутствия информации о степени сохранности материала. Названия фаз, подписанные синим цветом, характеризуют присутствие водосодержащих фаз, обнаруженных в системе GLOSS, зеленым – в системе GLOSS–перидотит и соответствуют давлениям 12 и 18 ГПа.

С увеличением давления наблюдается последовательное возникновение водосодержащих фаз, которые имеют широкий диапазон изоморфизма и, в частности, могут содержать в себе значительные концентрации глинозема, расширяющие  $P$ – $T$  диапазоны их стабильности. В качестве самостоятельных соединений могут образовываться высокоглиноземистые водосодержащие фазы, такие как *Egg*, *D*,  $\delta$  и *SuB*. В условиях холодной субдукции гидратация мантийного клина не будет приводить к значительному усилению степени стагнации на границе переходной зоны–нижней мантии из-за образования ассоциации высокоплотных фаз: стишовита, фазы *D*, дэйвмаюита в составе GLOSS. Материал GLOSS определяет кристаллизацию высокоплотных водосодержащих фаз (*Egg* – в условиях верхней мантии и переходной зоны, *D* – в переходной зоне и нижней мантии), в отличие от водосодержащего базальта (MORB + 2 мас.%  $H_2O$ ), который в переходной зоне и нижней мантии содержит воду только в составе номинально безводных фаз (стишовит, NAL, бриджманит), что позволяет материалу осадка в значительной степени сохраняться с увеличением давления. Прямая кристаллизация высокоплотных магнезиальных силикатов (фаз *Egg*, *D* и  $\delta$ ) в материале GLOSS и реология более низкоплотных (относительно GLOSS и мантийного клина) гидратированных участков мантийного клина на глубинах, соответствующих границе

переходной зоны и нижней мантии Земли (ассоциация GLOSS–перидотит при 24 ГПа), может определять образование «водного резервуара», в результате чего в составе фазы *D* вода может транспортироваться ниже границы 660 км. В нижнемантийных условиях фазы *D* и *Egg* будут преобразованы в фазу *H*, которая окажется главным концентратом воды в ассоциации с фазой *δ*.

Таким образом, 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.

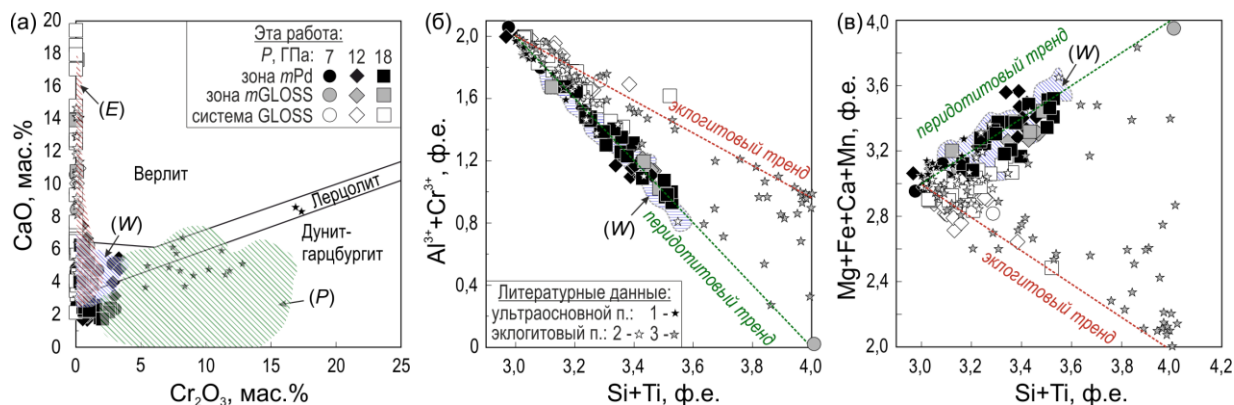
### 5.3. Особенности состава минералов – индикаторов корово-мантийного взаимодействия

Масштабный химический градиент в экспериментальных образцах определяет не только изменение фазовых ассоциаций относительно парагенезисов, характерных для стартовых систем (GLOSS и перидотита), но приводит также к изменению состава минеральных фаз. Состав высокобарных минералов традиционно рассматривается в качестве индикатора генезиса сублитосферных алмазов [Соболев, 1974]. Находки включений в сверхглубинных алмазах крайне редки, а в сочетании с экспериментальными данными оказывается возможным интерпретировать данные по включениям в приложении к мантийным процессам, протекающим на различных глубинах. Как было показано в разделе 5.1, кристаллизация ряда DHMS фаз (в частности, фаз low-Al фаза D, high-Al фаза D и  $\delta$ ) сама по себе может служить минералогическим признаком привноса в мантию корового вещества. В этом разделе последовательно рассматриваются особенности состава номинально безводных минералов (граната, пироксена и бриджманита) и высокоплотных водосодержащих фаз, которые можно рассматривать в качестве индикаторов протолита, а потому они могут быть потенциально использованы для подразделения алмазов на парагенетические типы в случае обнаружения в них таких соединений в виде включений.

Следует отметить, что для большинства образцов, полученных в наших опытах, химический градиент демонстрирует сохранение особенностей состава протолита по содержанию примесей титана и хрома, что отчетливо заметно на интегральных профилях: зона *mPd* оказывается более насыщена хромом в сравнении с зоной *mGLOSS*, в которой отмечаются более высокие концентрации титана (рис. 8). В то же время, как было описано в разделе 3.2, для минералов характерны определенные перекрытия полей составов. Зона *mPd* претерпела существенное влияние со стороны GLOSS и большинство гранатов, пироксенов и бриджманитов несут в себе значительные доли компонентов, характерных для минералов коровых ассоциаций. Вместе с тем, можно выделить некоторые закономерности накопления примесей, таких как титан, хром и натрий, которые позволяют установить индикаторную способность фаз.

В соответствии с общепринятым подразделением (рис. 23а) [Соболев, 1974] большинство гранатов, синтезированных в экспериментах в системе GLOSS–перидотит, можно отнести к эклогитовой ассоциации. В то же время, ряд составов гранатов из зоны *mPd* совпадает с полем вебстеритовой ассоциации в соответствии с данными [Stachel, Harris, 2008], несмотря на близость к составам характерных для ультраосновного парагенезиса (рис. 23а). Согласно данным предыдущих исследований [Kiseeva et al., 2016], гранаты, образованные в результате взаимодействия перидотита и эклогита в присутствии

привнесенного с коровым материалом карбоната, могут быть отнесены к пироксенитовому парагенезису, и не проявляют явных признаков принадлежности к эклогитовой ассоциации. Аналогичный эффект наблюдается и для гранатов, синтезированных в результате наших экспериментов из обеих зон (рис. 23б,в).



**Рис. 23.** Составы гранатов по содержанию (а) CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мас.% в соответствии с подразделением на парагенезисы: (E) – эклогитовый, (P) – перидотитовый [Соболев, 1974], (W) – вебстеритовый [Stachel, Harris, 2008]; (б) Al<sup>3+</sup>+Cr<sup>3+</sup> – Si+Ti, ф.е., (в) Mg+Fe+Mn+Ca – Si+Ti, ф.е., в сравнении с составами гранатов из включений в природных алмазах (см. условные обозначения на рис. 8). На рисунках (б) и (в) оконтурено поле составов гранатов, отнесенных в работе [Kiseeva et al., 2016] к пироксенитовой ассоциации

В качестве одного из индикаторов эклогитового (корового) парагенезиса в составе гранатов можно выделить компонент (Na<sub>2</sub>Ca)Ti<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [Бобров и др., 2009]. Следует отметить, что ввиду отсутствия кремния в октаэдрической позиции, присутствие Na–Ti компонента связано именно с особенностями протолита, а не с давлением. В настоящей работе примесь этого компонента характерна для гранатов, синтезированных преимущественно в системе чистого GLOSS (рис. 8б).

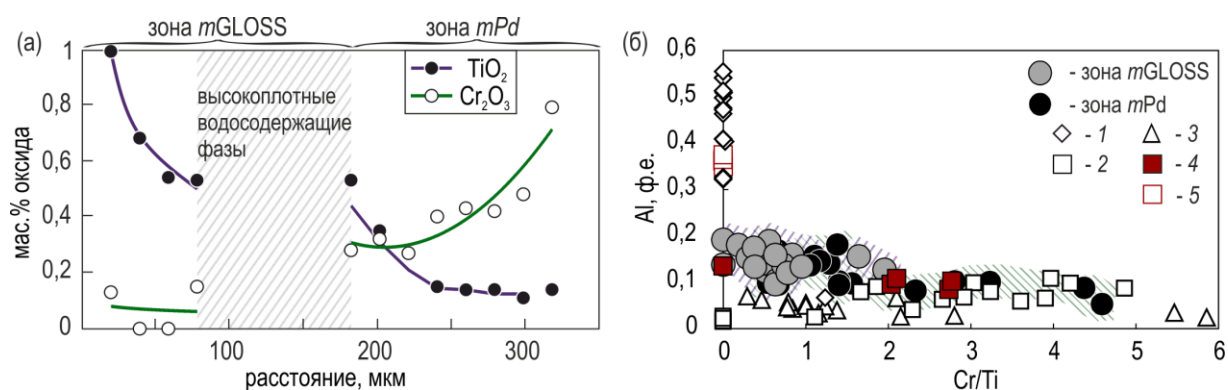
В обеих зонах *mPd* и *mGLOSS* а также в системе чистого GLOSS, для гранатов определены закономерности накопления компонентов в соответствии с изменением давления (Приложение 2, табл. 2.1): наблюдается уменьшение содержания Ti и увеличение содержания Na. Важно учитывать, что возрастание давления будет приводить к уменьшению концентраций титана в составе граната за счет вырастающей доли мэйджоритового компонента, что было качественно продемонстрировано методом атомистического моделирования [Еремин, Гостищева, Бобров, Бенделиани и др., 2021]. Тем самым, помимо состава системы, важную роль в возможности накопления примесей играет собственная кристаллохимия минерала. Так, для большинства традиционно индикаторных компонентов (Ti, Cr, Na) за счет эффекта, оказываемого давлением, однозначное утверждение возможности разграничения на алмазные парагенезисы оказывается затруднительным. Аналогично титану, вхождение хрома в гранат ограничено давлением из-за возрастающей доли мэйджоритового компонента [Sirotkina et al., 2015].

Следует отметить, что составы некоторых гранатов, синтезированных в зоне *mPd* попадают лишь в крайнюю низкохромистую область дунит-гарцбургитового парагенезиса. Как было показано в работе [Матросова, Бенделиани и др., 2019], высокое содержание хрома в гранате контролируется высоким отношением Cr/Al в протолите в большей степени, чем концентрацией Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в валовом составе породы. В специальных сериях опытов при 2,5, 3,0 и 7,0 ГПа и 1400–1800°C нами было обосновано образование высокохромистых гранатов в случае их кристаллизации из протолита с высоким отношением Cr/Al, сформировавшимся в виде остатка от частичного плавления в шпинелевой фации глубинности и в дальнейшем перемещенным в гранатовую. Так, оценка содержания хрома в гранатах настоящей работы, являющихся результатом корово-мантийного взаимодействия и кристаллизующихся за счет мантийного материала, по всей видимости оказывается несколько заниженной относительно состава гранатов в субдукционных обстановках. В то же время, соотношение хромистости и магниальности граната (рис. 8в) может оказаться наиболее информативным, так как высокие концентрации алюминия в составе исходного материала GLOSS приводят к невозможности накопления хрома в больших количествах.

Сравнивая составы синтезированных пироксенов с составами пироксенов из включений в алмазах [Stachel, Harris, 2008], high-CaPx в системе чистого GLOSS можно однозначно отнести к эклогитовому парагенезису (рис. 6а), на что указывает высокая доля жадеита, компонента CaTi<sup>4+</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> или молекулы Чермака Ca(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>0.5</sub>)AlSiO<sub>6</sub>. Для состава пироксенов, синтезированных в системе GLOSS–перидотит, аналогично составам гранатов обнаруживается перекрытие полей двух главных парагенезисов. Минералы, полученные в системе GLOSS–перидотит, следует рассматривать как переходную вебстеритовую ассоциацию, а на участие корового материала указывает содержание одновременно высоких концентраций Na и Ti в составе компонента Na(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Бриджманит, синтезированный в обеих зонах (*mGLOSS* и *mPd*) при 24 ГПа в условиях высоких температур (1400°C), может рассматриваться в качестве минерала-индикатора протолита по содержанию примесных Ti и Cr. В качестве наиболее яркого примера способности минерала наследовать примесный состав протолита следует рассмотреть образец 3157, в котором зона *mGLOSS* сложена бриджманитом, Mg-Egg, насыщенной глиноземом *SuB* и магнезитом. Содержание титана в бриджманите из зоны *mGLOSS* достигает 1 мас.% TiO<sub>2</sub>) а концентрации хрома не превышают 0,2 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время, как минерал из зоны *mPd* наоборот, оказывается обеднен титаном и насыщен хромом при удалении от материала осадка (рис. 24а). Отметим, что в образце 3157 в числе высокоплотных магниальных силикатов фаза *D* не обнаружена. В то же время, широко обсуждаемое в литературе межфазовое распределение Al между бриджманитом и фазой *D*

[Nakatsuka et al., 2021; 2022] может оказывать влияние на перераспределение примесей титана и хрома. Данный эффект заметен при рассмотрении интегральных профилей (рис. 8), где наблюдаются повышенные концентрации хрома и пониженные концентрации титана в зоне *mGLOSS* относительно стартового состава. Такое распределение компонентов не характерно для образцов в условии более низких давлений и температур (рис. 8а,б,в,г,е). Объяснением такого эффекта может являться то, что фаза *D*, которая преобладает в этой зоне, по всей видимости, активнее бриджманита накапливает хром. Титан же менее охотно входит в фазу и тем самым наблюдается его большее накопление в бриджманите из зоны *mPd*. Бриджманит, являясь минералом перидотитовой ассоциации, сохраняет особенности состава протолита по содержанию хрома (рис. 10б), а по содержанию титана обнаруживается перекрытие полей составов (рис. 10г). Тем самым, именно соотношение  $Cr/Ti$  оказывается более чувствительным индикатором парагенезиса из-за учета влияния перераспределения в системе бриджманит–фаза *D* (рис. 24б). Данные закономерности можно использовать для разграничения нижнемантийных алмазов, содержащих включения бриджманита на ультраосновную и эклогитовую ассоциацию по аналогии с верхнемантийными алмазами.



**Рис. 24.** Составы бриджманитов по содержанию Ti и Cr. (а) – профили концентраций  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  в бриджманитах, синтезированных в образце 3157 из зон *mGLOSS* и *mPd*, (б) – изменение отношения  $Cr/Ti$  и Al, ф.е. для бриджманитов настоящей работы в сравнении с литературными данными (см. обозначения на рис. 10)

Еще одним потенциальным индикатором парагенезиса бриджманита является натрий. В природных бриджманитах из сверхглубинных алмазов содержание  $Na_2O$  обычно очень низкое (не более 0,2 мас.%), хотя в обзорной монографии Ф.В. Каминского [Kaminsky, 2017], на основе реконструкции состава полиминеральных включений – продуктов регрессивного преобразования, предполагается вхождение более 3 мас.%  $Na_2O$  в состав первичных бриджманитов. Автором цитируемой работы такая особенность состава рассматривается как индикатор принадлежности к коровой ассоциации – аналогу верхнемантийного эклогитового парагенезиса. Примесь натрия в бриджманите не была зафиксирована в системах *GLOSS* и *GLOSS*–перидотит, исследованных в настоящей

работе (лишь небольшие концентрации натрия характерны для дэйвмаюита и карбоната), по всей видимости, из-за низких концентраций этого элемента в стартовых составах. Тем не менее, принципиальная возможность вхождения натрия в состав бриджманита была продемонстрирована в опытах по изучению частичного плавления в щелочных карбонатно-силикатных системах при 24 ГПа и 1300–1700°C [Bobrov, Tamarova, Bindi, Matrosova, Bendeliani et al., 2023]. Было показано, что натрийсодержащий бриджманит (до 1,6 мас.% Na<sub>2</sub>O) образуется по вакансионному механизму типа  $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + \text{V}_\text{O}$  (вакансия в позиции кислорода), совместим со щелочными карбонатно-силикатными (карбонатитовыми) расплавами, а потому может рассматриваться в качестве индикатора «карбонатитового» нижнемантийного парагенезиса, выделенного в работе [Kaminsky, 2017].

Как было показано в разделе 5.1, кристаллизация ряда DHMS фаз сама по себе является минералогическим признаком привноса в мантию корового вещества. В то же время, говоря о возможности разграничения алмазных парагенезисов по составу минеральных включений, для фаз *D* и *Egg* можно рассмотреть некоторые геохимические особенности, которые могут выступать в качестве индикатора корово-мантийного взаимодействия.

Согласно литературному обзору (раздел 1.3), фаза *D* может быть стабильна в широком диапазоне температур и давлений в системах водосодержащего перидотита или в упрощенных системах MASH и CMASH [Litasov et al., 2007; 2008; Ghosh, Schmidt, 2014]. В таких системах фаза *D* содержит не более 9 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 11), а сведения об успешном синтезе этого соединения с формулой Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>H<sub>2</sub> отсутствуют, и Al–Si фаза такого состава была получена только в простых системах ASH [Boffa Ballaran, et al., 2010; Ramato et al., 2015]. В то же время в многокомпонентных системах, близких к коровым, возможна кристаллизация высокоглиноземистой разности фазы *D*, представляющей собой твердый раствор MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub> [Liu et al., 2019 и результаты настоящей работы], концентрации алюминия в которой достигают 33 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что соответствует 55 мол.% MgAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (рис. 11). Кроме того, присутствие в высокоглиноземистой разности фазы *D* (MgAlSiO<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) примеси титана (до 1 мас.% TiO<sub>2</sub>) будет указывать на ее кристаллизацию из корового субстрата. Иная ситуация характерна для фазы *Egg*, которая была обнаружена во включении в алмазе [Wirth, et al., 2007], но при этом, она появляется только в упрощенных составах ASH и системах, моделирующих осадочный материал (система GLOSS, метапелит). Накопление Mg в составе фазы *Egg* и синтез высокомагнезиальной разности, возможны в условиях взаимодействия погруженного корового субстрата с мантийным веществом. Таким образом, говоря о возможности разделения минеральных парагенезисов природных алмазов, в качестве индикатора можно рассматривать состав фазы *D* по

содержанию Al и Ti. Фаза Mg-Egg определяет корово-мантийное взаимодействие, так как ее кристаллизация невозможна в коровом субстрате без взаимодействия с мантийным.

Яркой иллюстрацией индикаторных особенностей минерала, кристаллизация которого возможна в условиях корово-мантийного взаимодействия, является наследование флогопитом особенностей химического состава протолита, чему посвящен следующий и последний блок диссертационной работы.

Таким образом, *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.*



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

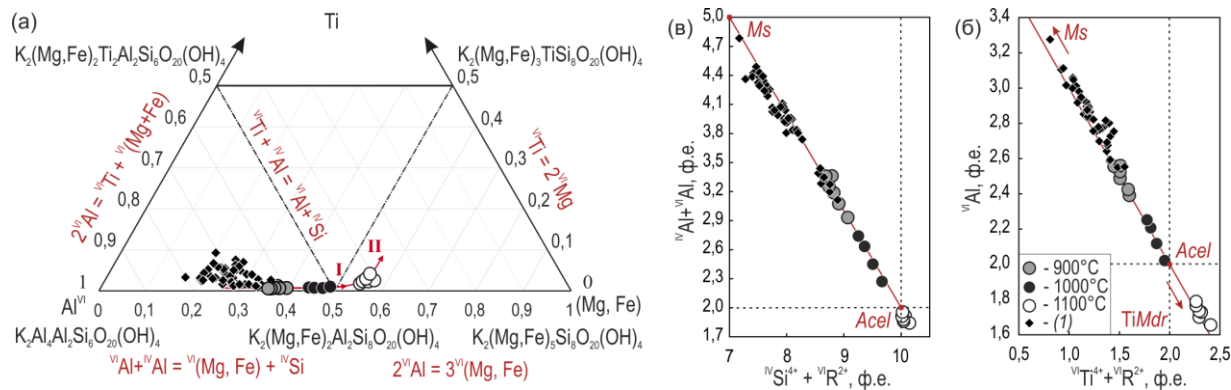
Две серии экспериментов в перидотитовой и базальтовой системах позволили синтезировать хромсодержащий флогопит и титансодержащий алюмоселадонит. Тем самым, для перидотитовой системы удалось решить поставленную задачу и получить слюду, соответствующую по составу и вхождению примеси хрома включениям в алмазах ультраосновного парагенезиса. В базальтовой системе, изначально рассматривавшейся в качестве аналога эклогитового парагенезиса (корового субстрата) в алмазной фации глубинности, флогопит не был обнаружен, хотя в слюде были зафиксированы довольно высокие содержания титана. Образование алюмоселадонита указывает на недостаточные концентрации магния, а точнее низкое отношение  $(Mg+Fe)/Al$  в системе, что делает невозможным образование триоктаэдрической слюды (флогопита).

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

Из треугольной диаграммы, иллюстрирующей особенности состава диоктаэдрических слюд, синтезированных в системе базальт+ $K_2CO_3+H_2O$  в сравнении с составами слюд из работы [Auzanneau et al., 2010] (рис. 25) следует, что основным механизмом изоморфизма в слюде при повышении температуры (от 900 до 1000°C) и давления (по данным [Auzanneau et al., 2010]) является  $^{VI}Al + ^{IV}Al = ^{VI}(Mg+Fe) + ^{IV}Si$  (тренд I на рис. 25а; рис.25б). В слюдах настоящих экспериментов не фиксируется высоких содержаний титана, что согласуется с предыдущими экспериментальными данными: с повышением давления в слюде увеличивается содержание алюмоселадонита и снижается концентрация Ti [Auzanneau et al., 2010 и ссылки в ней]. Наблюдается обратная корреляция между  $Ti^{4+}+(Mg+Fe)^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в октаэдрической позиции (рис. 25в) Это позволяет предположить, что  $Ti^{4+}$  входит в октаэдрическую позицию только (или, по крайней мере, в большей степени) по схеме  $^{VI}Ti^{4+} + ^{IV}Al = ^{VI}Al + ^{IV}Si$ , которая является суперпозицией двух механизмов, рассмотренных ранее на рис. 25б и 25в, соответственно:  $^{VI}Al + ^{IV}Al = ^{VI}(Mg+Fe) + ^{IV}Si$  и  $2^{VI}Al = ^{VI}Ti^{4+} + ^{VI}(Mg + Fe)$ , как было показано в работе [Auzanneau et al., 2010].

Примечательно, что в наших экспериментах светлая слюда (алюмоселадонит) была получена при 1100°C, что не соответствует результатам предыдущих исследований [например, Schmidt, Poli, 1998; Schmidt et al., 2004], демонстрирующих неустойчивость фенгита в водонасыщенной базальтовой системе при температурах >1000°C. Такой 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°C.

Данный факт показан на рис. 25б и 25в, на которых Ti-содержащие алюмоселадонит-монтдоритовые серии отделены пунктирными линиями – их пересечение соответствует составу алюмоселадонита. Накопление монтдоритового компонента в слюде оказывает существенное влияние на механизм накопления титана (тренд II на рис. 25а) и контролируется вкладом гипотетического минала  $KMg_{1.5}Ti_{0.5}Si_4O_{10}(OH)_2$ . Механизм изоморфного вхождения Ti можно записать как  ${}^VI Al = 0,5{}^VI Mg + 0,5{}^VI Ti^{4+}$ , который является комбинацией схем  ${}^VI Al = 1,5{}^VI Mg$  и  $0,5{}^VI Ti^{4+} = {}^VI Mg$  (рис. 25а).



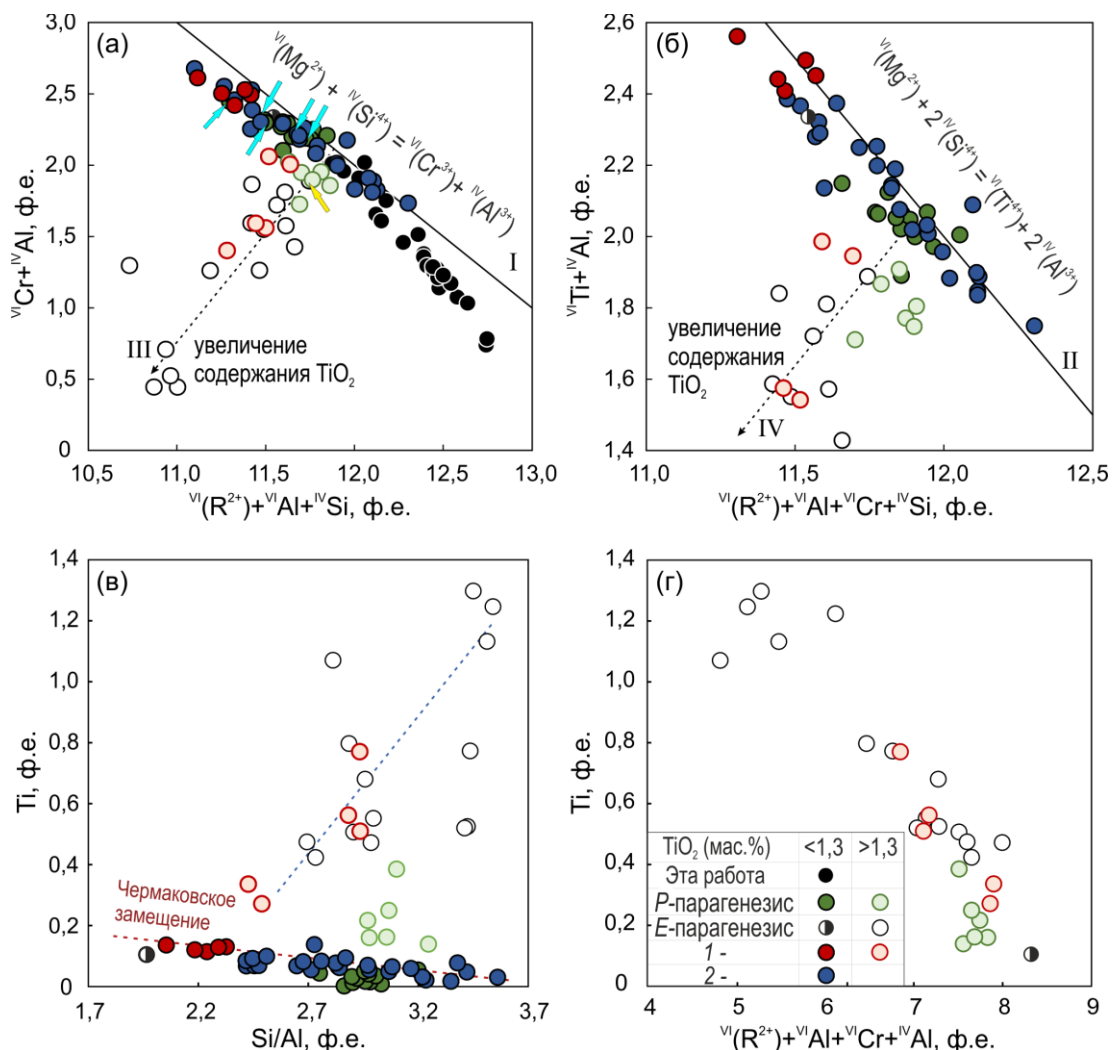
**Рис. 25.** Состав Ti-содержащего алюмоселадонита, синтезированного в системе базальт– $K_2CO_3$  +  $H_2O$ . (а) Треугольная диаграмма Al–Ti–(Mg, Fe), иллюстрирующая механизмы изоморфного вхождения Al и Ti в октаэдрическую позицию; (б, в) диаграммы иллюстрирующие изоморфные схемы  ${}^VI Al + {}^IV Al = {}^VI(Mg+Fe) + {}^IV Si$  и  $2{}^VI Al = {}^VI Ti + {}^VI(Mg+Fe)$  соответственно, где  $R^{2+} = (Mg+Fe+Ca)^{2+}$  – сумма двухвалентных катионов

Таким образом, можно предположить, что накопление титана стабилизирует диоктаэдрические слюды в область более высоких температур за счет накопления ди-триоктаэдрического монтдоритового компонента.

#### *Вхождение хрома в триоктаэдрические слюды*

Вхождение хрома во флогопит, синтезированный в серии экспериментов в перидотитовой системе, происходит по схеме  ${}^VI(Mg^{2+}) + {}^IV(Si^{4+}) = {}^VI(Cr^{3+}) + {}^IV(Al^{3+})$  (Ferenc et al., 2016) (тренд I на рис. 26а), что подтверждается отсутствием Cr в тетраэдрической позиции, согласно теории кристаллического поля [McClure, 1957]. Помимо предложенного механизма Cr может входить в октаэдр, замещая Mg, по вакансионным схемам:  $3{}^VI(Mg^{2+}) = 2{}^VI(Cr^{3+}) + {}^VI(\square)$  или  $3{}^VI(Mg^{2+}) = {}^VI(Al^{3+}) + {}^VI(Cr^{3+}) + {}^VI(\square)$ . Предположение об образовании вакансии подтверждается отклонением ниже композиционного тренда (I) на рис. 26а. Кроме того, вакансия может образоваться за счет накопления Al в октаэдрической позиции по схеме  $3(R^{2+}){}^VI = 2(Al^{3+}){}^VI + (\square){}^VI$  (где  $R^{2+}$  – сумма двухвалентных катионов) [Foster, 1960a,b]. Следует отметить, что согласно расчетам, для большинства флогопитов не фиксируется наличие алюминия в октаэдрической позиции. Этот факт позволяет предположить, что вакансия обусловлена накоплением в октаэдрической позиции хрома, а не алюминия. Такие схемы изоморфизма

и их соответствие флогопитам, синтезированным в настоящей работе, требуют дополнительных исследований.



**Рис. 26.** Схемы изоморфного вхождения  $Cr^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  во флогопит, синтезированный в системе перидотит– $K_2CO_3 + H_2O$  при 7 ГПа и 900–1200 °С в сравнении с данными по составу флогопитов 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 некоторых экспериментальных исследований: (I) Foley, Pertermann [2021]; (2) Shatskiy et al. [2022] посредством схем: (а)  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$ , (б)  $^{VI}Mg + 2^{IV}Si = ^{VI}Ti + 2^{IV}Al$ , (г)  $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = ^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$ ; (в) зависимость Si/Al отношения от концентрации Ti во флогопите.  $R^{2+} = (Mg+Fe+Mn+Ca)^{2+}$  – сумма двухвалентных катионов. Закрашенные линии тренда на (а) и (б) показывают композиционные тренды флогопит – его хромистый и титанистый минал:  $K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$  и  $K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$ , соответственно. Пунктирными линиями на (в) показаны линейные тренды. Черные пунктирные линии со стрелками указывают на увеличение концентраций титана. Желтые и синие стрелки на (а) указывают на флогопиты при наличии и отсутствии ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрической позиции, соответственно.

Сравнивая особенности состава флогопитов из настоящей работы с составом включений минерала в природных алмазах ультраосновного и эклогитового парагенезисов, а также с результатами предыдущих экспериментальных исследований [Foley, Pertermann, 2021; Shatskiy et al., 2022], можно отметить, что накопление титана до ~1,3 мас.% не оказывает влияния на механизм вхождения ионов  $Cr^{3+}$  в составе слюды. Предпочтительная схема замещения титана  $^{VI}Mg + 2^{IV}Si = ^{VI}Ti + 2^{IV}Al$  [Dymek, 1983]

(тренд II на рис. 26б) конкурирует со схемой для хрома, приведенной выше. Вхождение низких концентраций титана в хромсодержащий флогопит можно проиллюстрировать следующей схемой:  $^{VI}Cr + ^{IV}Si = ^{VI}Ti + ^{IV}Al$ . При концентрации  $TiO_2$  во флогопите более 1,3 мас. % (рис. 26а, незакрашенные символы) меняется характер накопления кремния и алюминия, что существенно влияет на механизм изоморфного замещения Cr (рис. 26а, тренд III). Таким образом, вхождение хрома в высокотитанистые флогопиты (>1,3 мас.%  $TiO_2$ ) не будет осуществляться по схеме  $^{VI}(Mg^{2+}) + ^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Cr^{3+}) + ^{IV}(Al^{3+})$ .

Отклонение большинства точек составов флогопита с высоким содержанием титана (>1,3 мас. %  $TiO_2$ ) ниже композиционного тренда  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$  может свидетельствовать об увеличении количества вакансий в октаэдрической позиции с увеличением содержания титана (тренд IV на рис. 26б). Таким образом, схема  $^{VI}Mg + 2^{IV}Si = ^{VI}Ti + 2^{IV}Al$  маловероятна из-за значительного увеличения геометрических напряжений в структуре. Поскольку предполагается, что высокотитанистая слюда является триоктаэдрической, а отношение Si/Al во включениях флогопита в алмазах изменяется (рис. 26в), вакансионная схема  $^{VI}(Mg^{2+}) = 0.5^{VI}(Ti^{4+}) + 0.5^{VI}(\square)$  (Dahl, 1969) не будет приводить к накоплению более 8 мас.%  $TiO_2$  во флогопите. Увеличение числа вакансий может препятствовать дальнейшему накоплению титана в октаэдрической позиции; поэтому Ti будет входить в тетраэдр преимущественно по схеме  $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = ^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$  [Zhang et al., 1993] (рис. 26г) или согласно механизму  $(Mg,Fe^{2+}) + 2OH^- = Ti^{4+} + 2O^{2-}$ , который был подтвержден для высокотитанистых флогопитов в некоторых работах рентгеноструктурными исследованиями [Ventrucci et al., 2016; Cruciani, Zanazzi, 1994; Schingaro et al., 2005; Mesto et al., 2006].

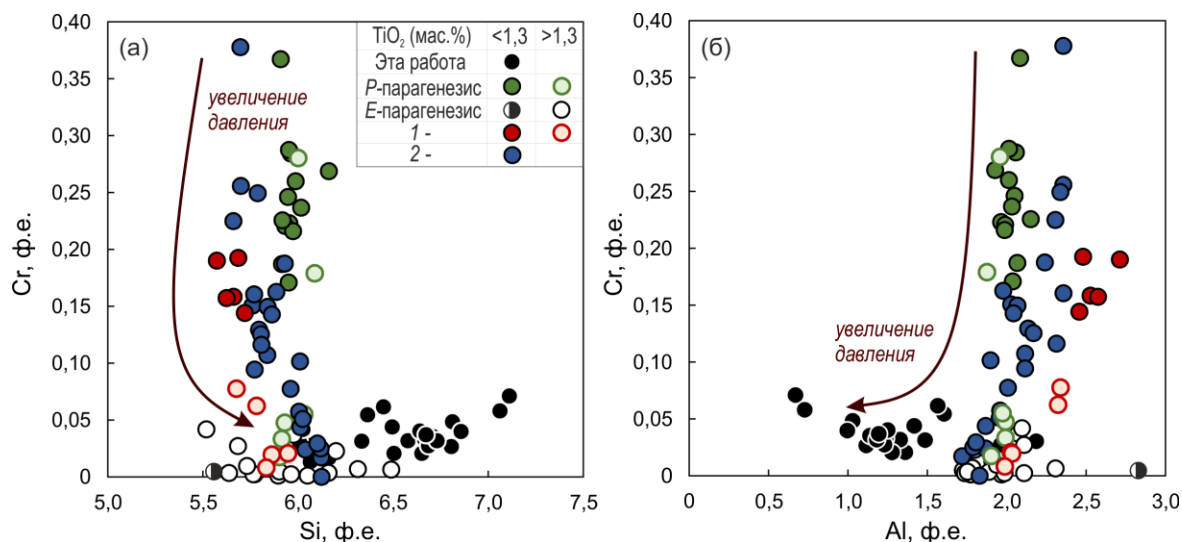
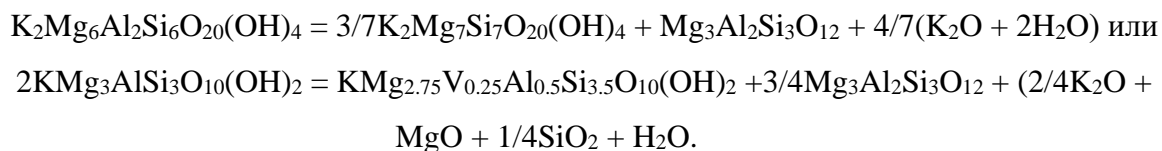
Примечательно, что для некоторых флогопитов характерно присутствие алюминия в октаэдрической позиции. Такие особенности наблюдаются во флогопитах из включений в алмазах, отнесенных академиком Н.В. Соболевым с соавторами [2009] к эклогитовому парагенезису, а также для флогопитов, полученных экспериментально в работе [Foley, Pertermann, 2022]. Несмотря на очевидное влияние присутствия Al в октаэдре на характер вхождения Cr во флогопит, именно высокое содержание  $TiO_2$  (>1,3 мас. %) делает невозможным одновременно высокие концентрации обеих примесей из-за образования вакансий в октаэдрической позиции. На это указывает совпадение точек составов низкотитанистых флогопитов с  $^{VI}Al$  (показано синей стрелкой) с трендом состава и его отклонением для высокотитанистых флогопитов без  $^{VI}Al$  (показано желтой стрелкой) (рис. 26а). Понимание механизма вхождения Cr во флогопит с высокими (>1,3 мас. %  $TiO_2$ ) концентрациями титана на данном этапе представляется сложным и требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований из-за низкого содержания примесей.

Тем не менее, такие рассуждения могут служить объяснением особенностей состава флогопитов из включений в алмазах, в которых максимальные концентрации  $\text{TiO}_2$  в слюдах эцлогитового парагенезиса в несколько раз превышают содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  во флогопитах перидотитовой ассоциации (рис. 27).

*Условия кристаллизации слюды в верхнемантийных ассоциациях: роль Ti и Cr*

Высокие концентрации хрома характерны только для флогопитов с  $\text{Si} < 3,1$  ф.е. и  $\text{Al} > 0,9$  ф.е., при содержании  $\text{TiO}_2 < 1,3$  мас.% (рис. 2), и закономерно уменьшаются с ростом давления, что наблюдается при рассмотрении флогопитов, синтезированных в отличающихся по составу экспериментальных системах в диапазоне давлений 2–7 ГПа.

Как было показано в работах [Luth, 1997; Enggist et al., 2012; Enggist, Luth, 2016], увеличение давления приводит к увеличению концентраций кремния и уменьшению алюминия во флогопите, что может сопровождаться образованием граната, например по реакциям, иллюстрирующим появление высококремнистых разновидностей флогопита:

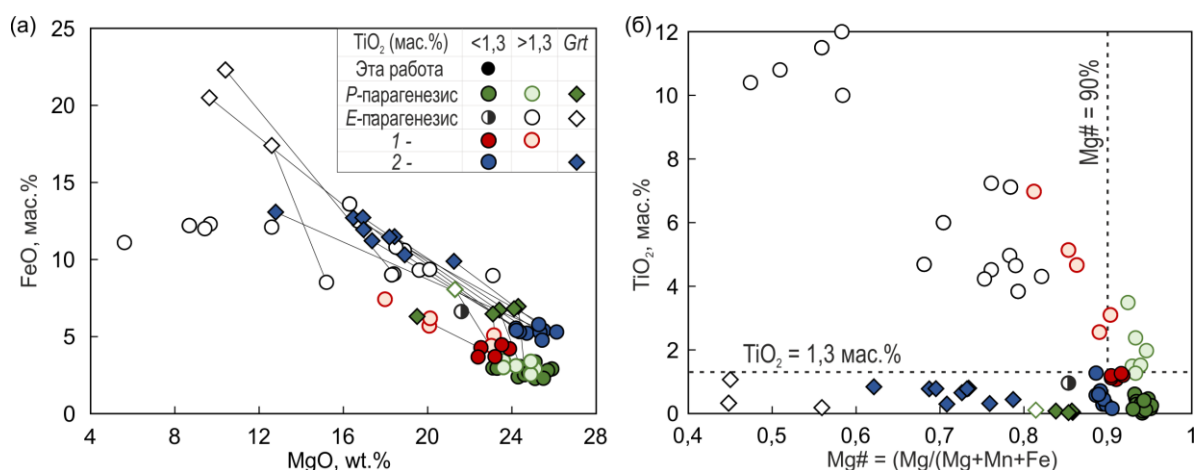


**Рис. 27.** Содержание Cr, Si (а), и Cr, Al (б) во флогопитах, синтезированных в системе перидотит– $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  при 7 ГПа и 900–1200 °С в сравнении с составом природных флогопитов из включений в алмазах [Соболев и др., 2009] и предыдущих экспериментальных исследований [Foley, Pertermann, 2021; Shatskiy et al., 2022]. См. расшифровку символов на рис. 26. Красные стрелки показывают направление увеличения давления.

Увеличение концентраций хрома в гранате с давлением [Turkin, Sobolev, 2009 и ссылки в ней] сопровождается уменьшением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в ассоциирующем флогопите (например, [Shatskiy et al., 2022]). В то же время, включения флогопитов в алмазах ультраосновной ассоциации демонстрируют узкий диапазон составов (1,5–2,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; рис. 2) [Соболев и др., 2009], без явных зависимостей содержания Cr в

минеральных парах флогопит–гранат/хромит. Это может быть связано с ограниченной смесимостью между флогопитом и его хромистым миналом (например,  $K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ ), которая слабо зависит от давления.

Как было показано в работе [Соболев и др., 2009], высокие концентрации титана во флогопите характерны для его высокожелезистых разновидностей. Данная особенность ярко выражена при сравнении флогопитов ультраосновной и эклогитовой ассоциации (рис. 28), где наблюдается преимущественное накопление титана в составе слюды, а не в составе ассоциирующих граната (рис. 28а), пироксена и оливина (табл. 2 из [Соболев и др., 2009]). Содержание FeO и MgO во флогопите контролируется распределением этих компонентов между флогопитом и гранатом [Dahl, 1969; Перчук, 1967], а также с содержанием  $TiO_2$  [Kullerud, 1995]. Таким образом, ассоциирующий с флогопитом гранат в меньшей степени концентрирует титан, что приводит к преимущественному накоплению этого элемента в составе слюды.



**Рис. 28.** Диаграммы зависимостей FeO–MgO, мас. % (а) и Mg#–TiO<sub>2</sub> (б), демонстрирующие состав Ti-содержащих природных и экспериментально синтезированных флогопитов и ассоциирующих с ними гранатов (соединены коннодами) и их различия при разделении на эклогитовый (E) и перидотитовый (P) парагенезис. См. расшифровку символов на рис. 26.

Иные результаты были получены в экспериментах в системе флюидонасыщенного лерцолита [Shatskiy et al., 2022]. Более высокие концентрации FeO в сравнении с типичными гранатами ультраосновной ассоциации из включений в алмазах с Mg# от 92,4 до 95,2% (рис. 28б) могут объясняться присутствием многокомпонентного карбоната (высокомагнезиальный Fe–Mg карбонат) [Bobrov, Litvin, 2009; Shatskiy et al., 2022]. Увеличение содержания Fe-компонента в гранате за счет перераспределения Mg в карбонат, приводит к уменьшению Mg# сосуществующего флогопита (рис. 28б). Таким образом, несмотря на важную роль распределения Fe/Mg между флогопитом и гранатом, магнезиальность нельзя рассматривать, как надежный индикатор протолита из-за значительного влияния CO<sub>2</sub> флюида.

Рассматривая флогопиты, синтезированные в экспериментах по взаимодействию

контрастных систем лампроита (3,3 мас.%  $\text{TiO}_2$ , 0,03 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и перидотита (0,18 мас.%  $\text{TiO}_2$  и 0,34 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) при 2–3 ГПа [Foley, Pertermann, 2021], можно обнаружить широкий диапазон концентраций титана (от 1,1 до 6,9 мас.%  $\text{TiO}_2$ ). Магнезиальность флогопитов из этой работы ниже магнезиальности флогопитов перидотитовой ассоциации из включений в алмазах [Соболев и др., 2009]. При этом перераспределение магния не оказывает существенного влияния на флогопиты перидотитовой зоны, которые характеризуются магнезиальностью  $\text{Mg\#} = 91,8\%$ , что близко к магнезиальности стартового состава системы ( $\text{Mg\#} = 89\%$ ), в то время как флогопиты из лампроитовой зоны ( $\text{Mg\#} = 90,3\%$ ) оказываются значительно магнезиальнее стартового лампроита ( $\text{Mg\#} = 67\%$ ). Таким образом, на магнезиальность флогопита существенное влияние оказывает межфазовое распределение. Тем самым, подтверждается вышеупомянутый тезис о том, что высокая магнезиальность не может являться единственным индикаторным признаком при отнесении минерала к тому или иному парагенезису. Несмотря на перекрытие полей составов слюд из двух разных зон по их магнезиальности, заметна отчетливая разница по содержанию титана: для флогопитов из зоны перидотита содержание  $\text{TiO}_2$  достигает 1,3 мас.%, что значительно ниже содержания титана во флогопитах из зоны лампроита (рис. 29б). Таким образом, флогопит сохраняет особенности состава протолита по содержанию данного примесного компонента: слабонасыщенная титаном лерцолитовая флюидонасыщенная система [Shatskiy et al., 2022], а также перидотит, подвергшийся привнесу компонентов из обогащенного титаном лампроита [Foley, Pertermann, 2021], продуцируют флогопиты с содержанием титана менее 1,3 мас.%  $\text{TiO}_2$  (рис. 28б).

Описанные особенности состава флогопита по содержанию титана не характерны для некоторых флогопитов из включений в алмазах лерцолитового парагенезиса [Соболев и др., 2009], характеризующихся одновременно высокими концентрациями титана от 1,3 мас.%  $\text{TiO}_2$  (рис. 28б), при отношении  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3 > 1$  (рис. 2) и высокой магнезиальностью ( $\text{Mg\#}$  более 92,4%). Рассуждая о природе такого состава минерала, отметим, что в экспериментальных работах не было зафиксировано флогопитов с содержаниями элемента выше 1,3 мас.%  $\text{TiO}_2$  при исследовании систем с невысокими концентрациями титана [Saha, Dasgupta, 2019; Shatskiy et al., 2022], соответствующими содержанию в мантии, для которой, как известно, оценки составляют: 0,2 мас.%  $\text{TiO}_2$  [McDonough, Sun, 1995] и 0,7 мас.%  $\text{TiO}_2$  [Ringwood, 1966]. Накопление бóльших количеств титана в мантии обусловлено привнесом элемента коровым материалом посредством погружения в зонах субдукции и дальнейшего рециклинга [Prytulak, Elliott, 2007], например, в составе АОС (до 2,7 мас.%  $\text{TiO}_2$ ) [Kelley et al., 2003], MORB (до 1,3 мас.%  $\text{TiO}_2$ ) [Sun, McDonough, 1989], GLOSS (до 0,6 мас.%  $\text{TiO}_2$ ) [Plank, Langmuir, 1998]. Эти наблюдения, наряду с описанием необычного состава ассоциирующих с некоторыми из включений флогопита минералов

лерцолитового парагенезиса [Соболев и др., 2009], могут указывать на участие значительной доли коровой составляющей ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) при доминировании мантийного субстрата ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Яркой демонстрацией проявления такого сценария является исключительное включение флогопита в алмазе, описанное в трубке Мир [Соболев и др., 2009] в ассоциации с высокохромистым клинопироксеном и хромитом, характеризующееся практически равным отношением  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  при содержании титана выше 1,3 мас.%  $\text{TiO}_2$ .

Таким образом, наряду с кристаллохимией флогопита и давлением, которые вводят ограничения на максимально возможные концентрации примесей во флогопите, именно состав системы по содержанию в ней титана определяет возможность образования высокотитанистых флогопитов. Отсюда можно заключить, что в собственно перидотитовом субстрате образование флогопитов с высокими концентрациями элемента невозможно, в то время как коровый субстрат, содержащий в своем составе значительные концентрации титана при взаимодействии с перидотитовой мантией, может приводить к образованию высокотитанистых флогопитов. Данный факт подтверждает важность рассуждений [Соболев и др., 2009] о составе сингенетического с алмазом флогопита, как о минерале-индикаторе парагенезиса, наследующего состав протолита по содержанию примесных компонентов. Вместе с тем, процессы мантийного метасоматоза могут приводить к формированию минеральных ассоциаций богатого титаном флогопита (до 2 мас.%  $\text{TiO}_2$  согласно обзорной работе [Safonov et al., 2019]) с рутилом, титанитом, ильменитом, К-Ва-титанатами.

#### *Вхождение ионов $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Ti}^{4+}$ во флогопит: сравнительная характеристика*

Сравнивая особенности вхождения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  во флогопит по конкурирующим механизмам замещения, можно отметить, что образование хромистых твердых растворов требует меньших энергетических затрат. Несмотря на то, что радиусы примесных ионов в октаэдрической координации обладают крайне близкими значениями ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,75\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,76\text{\AA}$ ), вхождение ионов  $\text{Ti}^{4+}$  сильнее ионов  $\text{Cr}^{3+}$  искажает структуру твердого раствора по сравнению с чистым флогопитом. Это связано с большей разницей зарядов и электроотрицательностей пары  $\text{Ti}^{4+}-\text{Mg}^{2+}$  по сравнению с парой  $\text{Cr}^{3+}-\text{Mg}^{2+}$ . Такое искажение также приводит к большему изменению энергии структуры по сравнению с энергией чистого флогопита в случае вхождения  $\text{Ti}^{4+}$  (Приложение 7, табл. 7.3).

Анализ термодинамических свойств смешения, а также геометрии структуры рассматриваемых твердых растворов, позволили выделить наиболее энергетически предпочтительные схемы и подтвердить наблюдения, описанные выше при обсуждении



результатов экспериментальных исследований настоящей работы и предыдущих лет.

При вхождении титана в структуру флогопита наиболее предпочтительной оказывается схема  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$ , для которой обнаруживается полная смесимость при относительно невысоких температурах во всем поле стабильности флогопита по давлению. Простейшее изовалентное замещение  $(\text{Si}^{4+})^{\text{IV}} = (\text{Ti}^{4+})^{\text{IV}}$ , энергетически уступает вышеописанному, несмотря на меньшие отклонения структурных параметров от аддитивности, и обнаруживает сильно ограниченную смесимость во всем рассматриваемом  $P$ - $T$  диапазоне. Вакансионный механизм  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  оказывается наиболее предпочтительным только в случае накоплений титана в микроконцентрациях, что обосновано минимальными энергиями дефектообразования. При этом такое замещение в значимых количествах вероятнее всего нереализуемо, на что указывает невыполнение правил аддитивности, правила Вегарда и Ретгерса, а также крайне высокие значения параметров Маргулеса и, как следствие, обнаруженная несмесимость. Образование вакансии в октаэдрической позиции наиболее вероятно осуществляется по схеме  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$  при вхождении титана в тетраэдр. Такое замещение является энергетически более выгодным в сравнении с замещением  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  и позволяет накопиться титану в бóльших количествах (табл. 7).

Согласно результатам проведенного моделирования, схемы  $3{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Al}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$ , демонстрирующая смесимость уже при комнатных условиях и  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$  с ограниченной смесимостью, оказываются наиболее энергетически предпочтительными. Для механизмов не обнаружены аномалии при изменении геометрии структуры, и твердые растворы характеризуются низкими значениями параметров Маргулеса и энтальпии смешения. При замещении  $3{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = 2{}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  вхождение хрома во флогопит менее предпочтительно. Несмотря на отсутствие аномалий при изменении геометрии структуры, подчинению правилам аддитивности, а также обнаружению полной смесимости, энергетически этот механизм является наименее выгодным. Схема  ${}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{IV}}(\text{Cr}^{3+})$ , как упоминалось выше, является заведомо невыгодной в соответствии с теорией кристаллического поля, несмотря на крайне низкие значения энтальпии смешения (рис. 15).

#### *Приложение результатов атомистического моделирования к природным флогопитам*

Количественные оценки изоморфной емкости флогопита по содержанию примесей, полученные в настоящей работе, в сравнении с рассчитанными концентрациями примесей в составе рассматриваемых конечных членов твердых растворов, а также максимально

зафиксированными концентрациями титана и хрома во флогопитах из включений в природных алмазах и других природных геологических обстановках, а также данные из различных экспериментальных работ представлены в таблице 10.

Как видно, результаты атомистического моделирования не противоречат наблюдаемым в природе и в эксперименте закономерностям накопления примесей. Для наиболее энергетически предпочтительного стехиометрического механизма  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$  рассчитанные максимальные концентрации примеси превышают природные значения (табл. 10). В то же время, в литературе часто описывается образование вакансии в октаэдрической позиции. При отсутствии рентгеноструктурных исследований, данных о содержании  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{OH}$ , а также отсутствии подтверждения замещения  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + 2\text{OH}^- = \text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$  (так называемое Ti-оу) [Ventruiti et al., 2020; Cruciani, Zanazzi, 1994; Schingaro et al., 2005; Mesto et al., 2006], во множестве работ [например, Arima, Edgar, 1981; Tronnes et al., 1985; Abrecht, Hewitt, 1988; Thu et al., 2016] обсуждается замещение  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$ , для которого, согласно нашим расчетам, вхождение титана возможно только в микроконцентрациях. Кроме того, вхождение титана в количестве  $>7,8$  мас.%  $\text{TiO}_2$  ( $>50$  мол.%  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Ti}, \square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) должно приводить к образованию переходных разностей между ди- и триоктаэдрической слюдой, которые не фиксировались в литературе [Koval et al., 1988; Соболев и др., 2009].

В то же время, вхождение титана по схеме  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$ , может приводить к накоплению 15,6 мас.%  $\text{TiO}_2$  в составе чистого компонента  $\text{K}_2(\text{Mg}_5, \square)\text{Ti}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  (табл. 10) без значительных структурных изменений с сохранением трехслойных пакетов двухвалентных катионов. Важно, что такое замещение алюминия титаном приводит к полному отсутствию алюминия в тетраэдре, что маловероятно в природных условиях. Таким образом, сравнивая замещения  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  и  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$ , можно сказать, что более энергетически выгодным будет накопление титана в тетраэдре, а высокие концентрации алюминия могут достигаться при его накоплении в октаэдрической позиции по одной из схем  ${}^{\text{VI}}(\text{R}^{2+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Al}^{3+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$  и  $3{}^{\text{VI}}(\text{R}^{2+}) = 2{}^{\text{VI}}(\text{Al}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$ . Такое многоступенчатое замещение может конкурировать с Ti-оу замещением, причем выбор того или иного механизма будет определяться условиями кристаллизации минерала.

Используемые классические потенциалы не способны учесть эффекты кристаллического поля, и переход к количественным оценкам оказывается затруднительным. В то же время, максимальные концентрации хрома, оцененные по данным атомистического моделирования, оказываются выше фиксируемых в природных образцах и предыдущих экспериментальных исследованиях. Отдельно отметим высокие содержания хрома (до 6,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), описанные в триоктаэдрических Ni-слюдах из

лиственитов [Ferenc et al., 2016]. Обнаруженная ограниченная смесимость для замещения  $^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + ^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{IV}(\text{Al}^{3+})$  определяет накопление хрома до 5,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (табл. 10). Ференк с соавторами указывают на преобладающую роль схем  $^{VI}(\text{R}^{2+}) + ^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{IV}(\text{Al}^{3+})$  и  $3^{VI}(\text{R}^{2+}) = 2^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$ , где  $\text{R}^{2+}$  – двухвалентные катионы. В то же время, описанные слюды содержат высокие концентрации алюминия (до 23 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые не могут быть реализованы при вхождении хрома по схеме  $3^{VI}(\text{R}^{2+}) = 2^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$ , согласно которой при  $\sim 6,5$  мас.%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  содержание алюминия не превышает 12,1 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отметим, что только механизмы  $^{VI}(\text{R}^{2+}) + ^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{IV}(\text{Al}^{3+})$  и  $3^{VI}(\text{R}^{2+}) = ^{VI}(\text{Al}^{3+}) + ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$  позволяют сохранять высокие концентрации алюминия в составе слюды. При этом энергетически более предпочтительный вакансионный механизм  $3^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = ^{VI}(\text{Al}^{3+}) + ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$ , для которого обнаружена полная смесимость в широком  $P$ – $T$  диапазоне, по всей видимости, более вероятен при накоплении высоких (до 18 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) концентраций хрома в составе диоктаэдрического компонента  $\text{K}(\text{Al},\text{Cr},\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

**Таблица 11.** Содержание примесей в составе флогопитов и рассматриваемых конечных членах Ti- и Cr-миналах

	Система	Ссылка	TiO <sub>2</sub> , мас.%
Эксперимент	Ti-KNCMASH (4 ГПа, 1250°C)	[Konzett, 1997]	3,7
Включение в алмазе	Эклогитовый парагенезис	[Соболев и др., 2009]	12
Природная система	Базальтоиды Монголии	[Koval et al., 1988]	12,5
	Схема	Состав	
Атомистическое моделирование	$^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{IV}(\text{Ti}^{4+})$	$\text{KMg}_3\text{AlTi}_{0.15}\text{Si}_{2.85}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{KMg}_3\text{AlTi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	2,29 44,7
	$^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Ti}^{4+}) + 2^{IV}(\text{Al}^{3+})$	- $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Ti})(\text{Al}_3\text{Si})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 15,1
	$^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{IV}(\text{Al}^{3+}) = ^{VI}(\square) + 2^{IV}(\text{Ti}^{4+})$	$\text{K}(\text{Mg}_{2.9},\square)\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{K}(\text{Mg}_{2.5},\square)\text{TiSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3,54 15,58
	$2^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = ^{VI}(\text{Ti}^{4+}) + ^{VI}(\square)$	- $\text{K}(\text{Mg},\text{Ti},\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 15,95
	Система	Ссылка	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас.%
Эксперимент	Хромит+ильменит с H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> флюидом (5 ГПа, 1200°C)	[Safonov et al., 2019; Butvina et al., 2019]	2,7
Включение в алмазе	Ультраосновной парагенезис	[Соболев и др., 2009]	3,23
Природная система	Флогопит-содержащие гарцбургитовые ксенолиты (Wesselton кимберлит)	[Griffin et al., 1999]	2,26
	Листвениты Muranska Zdychava	[Ferenc et al., 2016]	6,54
	Схема	Состав	
Атомистическое моделирование	$^{IV}(\text{Al}^{3+}) = ^{IV}(\text{Cr}^{3+})$	- $\text{KMg}_3\text{CrSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 17,18
	$^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + ^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{IV}(\text{Al}^{3+})$	$\text{K}(\text{Mg}_{2.7},\text{Cr}_{0.3})\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{1.7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{K}(\text{Mg}_2,\text{Cr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,48 17,12
	$3^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = ^{VI}(\text{Al}^{3+}) + ^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$	- $\text{K}(\text{Al},\text{Cr},\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 17,95
	$3^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = 2^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$	- $\text{K}(\text{Cr}_2,\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 33,9

Результаты исследований подтверждают идею Н.В. Соболева с соавторами [2009] о возможности использования состава флогопита, для разграничения алмазов на парагенетические ассоциации. В большинстве хромсодержащих флогопитов из включений в алмазах и синтезированных в различных экспериментальных системах, реализуется схема изоморфизма:  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$ , что согласуется с результатами атомистического моделирования, которое показало, что накопление хрома требует меньших энергетических затрат при замещениях типа  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$  и  $3{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Al}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$ . Показано, что вхождение высоких концентраций хрома (выше 5,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) будет сопровождаться увеличением числа вакансий в октаэдрической позиции с ростом доли компонента  $\text{K}(\text{Al},\text{Cr},\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Такие высокохромистые слюды будут являться переходными между ди- и триоктаэдрическими слюдами.

Полученные результаты не способны дать однозначную оценку преобладающей роли того или иного механизма вхождения примеси в состав природного флогопита, однако позволили выявить конкурирующие отношения вакансионных и стехиометричных механизмов. Экспериментальный синтез и последующий рентгеноструктурный анализ высокотитанистых и высокохромистых флогопитов в различных по содержанию алюминия системах могут позволить более точно определить ведущую роль рассматриваемых изоморфных схем.

Увеличение концентраций титана в составе хромсодержащих флогопитов выше 1,3 мас.%  $\text{TiO}_2$ , сопровождается изменением состава слюды в менее магнезиальную разность, что затрудняет вхождение хрома в структуру минерала из-за конкурентных отношений ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , которые замещают магний в октаэдрической позиции. Полученные результаты подтверждаются результатами атомистического моделирования: титан преимущественно накапливается согласно схемам:  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$  и  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$ . Показано, что при вхождении титана с образованием вакансии, схема  $2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$  оказывается реализуемой только при накоплении элемента в микроконцентрациях. Сравнительный анализ полученных результатов с имеющимися литературными данными позволил аргументировать, что высокие содержания титана, сопровождающиеся образованием вакансии в октаэдрической позиции могут накапливаться только посредством схем  ${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$  и  $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+}) + 2\text{OH}^- = \text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ .

Образование титансодержащего флогопита возможно только при умеренных концентрациях магния в системе. В противном случае, титан будет накапливаться в составе диоктаэдрической, существенно более глиноземистой слюды. Вхождение титана в структуру алюмоселадонита контролируется отношением  $(\text{Mg}+\text{Fe})/{}^{\text{VI}}\text{Al} > 1$ , причем титан

входит в октаэдрическую позицию, согласно схеме  $2^{VI}Al = ^{VI}Ti + ^{VI}(Mg+Fe)$ .

Таким образом, 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены результаты экспериментального изучения системы GLOSS, реакционного взаимодействия в системе GLOSS–перидотит, а также систем перидотит/базальт+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O в широком диапазоне давлений с особым акцентом на межфазовое распределение главных и примесных элементов.

Проведенные эксперименты позволили провести моделирование процесса корово-мантийного взаимодействия при различных давлениях, соответствующих верхней мантии (7 ГПа, 12 ГПа), переходной зоне (18 ГПа) и самой верхней части нижней мантии (24 ГПа). Отметим, что эксперименты подобного рода при 18 и 24 ГПа проведены впервые, а фазовые отношения в системах, отвечающих «чистому» GLOSS, ранее не изучались. В системах перидотит/базальт+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O моделирующих алмазообразующие системы ультраосновной и эклогитовой парагенетической ассоциации, синтезированы высокобарные слюды при 7 ГПа, контрастно отличающиеся по элементному составу и структуре. Результаты исследований подтверждают идею Н.В. Соболева о возможности использования состава флогопита, для разграничения алмазов на парагенетические ассоциации. Выявленные особенности условий кристаллизации титансодержащих слюд демонстрируют возможность их образования в условиях корово-мантийного взаимодействия.

Кроме того, впервые рассмотрены реакции между мантийным перидотитом и GLOSS, приводящие к образованию водосодержащих фаз высокого давления на уровне переходной зоны и самых верхних частей нижней мантии Земли. Полученные фазовые ассоциации указывают на возможность образования с участием корового субстрата, в частности GLOSS, водосодержащих высокоглиноземистых фаз, некоторые из которых могут служить поставщиками воды в переходную зону и нижнюю мантию Земли. Проблема водосодержащих фаз в глубинных геосферах в последнее время привлекает внимание все большего круга исследователей из-за значимой роли воды во многих геодинамических процессах, связанных с землетрясениями, зарождением глубинных магматических очагов и поддержанием водного баланса планеты.

Проведенные экспериментальные исследования важны в связи с обоснованием идеи корово-мантийного взаимодействия при погружении океанической коры на различные глубины и позволяют уточнить ее отдельные аспекты. Последовательное образование водонасыщенных фаз с увеличением давления при реакционном взаимодействии изучаемых пород, демонстрирует возможность существования «резервуара воды» на значительных глубинах. В условиях нижней мантии, в водонасыщенной системе, бриджманит не будет вмещать существенные концентрации глинозема, в результате чего весь алюминий будет преимущественно накапливаться в составе водосодержащих фаз. Одной из первоочередных задач дальнейших исследований является детальное изучение высокоглиноземистых водосодержащих фаз расчетными и спектроскопическими методами. Кроме того, не менее интересным представляется определение влияния различных концентраций алюминия на вхождение примесей и стабильность фаз *D* и *δ*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров А.В., Дымищ А.М., Литвин Ю.А. Условия магматической кристаллизации Na-содержащих мейджоритовых гранатов в мантии Земли по экспериментальным и природным данным // Геохимия. 2009. Т. 47. №10. С. 951-965
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).
3. Зедгенизов Д.А., Рогозин А.Л., Калинина В.В., Каги Х. Особенности минералогии кальциевых включений в сублитосферных алмазах // Геохимия. 2016. Т. 64(9). С. 948-957
4. Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Панин А.В., Евтушенко О.В., Рагозин А.Л., Каги Х. Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. С. 384-396.
5. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 1991. 312 с.
6. Матросова Е.А., Бенделиани А.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатъев 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)
7. Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г. Взаимодействие субдукционного осадка с лерцолитом при 2.9 ГПа: эффекты метасоматоза и частичного плавления // Петрология. 2019. Т. 5. С. 503-524.
8. Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г., Шур М.Ю. Плавление и минеральные парагенезисы глобального субдукционного осадка, обогащенного водой, в условиях закрытой и открытой систем: эксперимент и термодинамическое моделирование // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. С. 701-724.
9. Перчук А.Л., Шур М.Ю., Янаскурт В.О., Подгорнова С.Т. Экспериментальное моделирование мантийного метасоматоза, сопряженного с эклогитизацией корового вещества в зоне субдукции // Петрология. 2013. Т. 21. С. 632-653.
10. Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геология мантии Земли. М.: ГЕОС. 2010. 140 с.
11. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии // Новосибирск: Наука. 1974. 264 с.
12. Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и Геофизика. 2009. Т. 50. №12. С. 1588-1606.
13. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости // Наука, Москва. 1977.
14. Abers G.A., van Keken P.E., Kneller E.A., Ferris A., Stachni J.C.. The thermal structure of subduction zones constrained by seismic imaging: Implications for slab dehydration and wedge flow // Earth Planet Sci Lett. 2006. V. 241. P. 387-397.
15. Abrecht J., Hewitt D.A. Experimental evidence on the substitution of Ti in biotite. // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 1275-1284.
16. Agee C.B. Chapter 5. Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone // Ultrahigh Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior, edited by Russell J. Hemley, Berlin, Boston. 1998. P. 165-204.
17. Akaogi M. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Advances in High-Pressure Mineralogy (ed. By E. Ohtani). Special paper. 2007. V. 421. P. 1-13.
18. Anderson D.L., Bass J.D. Transition region of the Earth's upper mantle. 1986 // Nature. V. 320. P. 321-328
19. Anderson D.L., Theory of the Earth // Blackwell Scientific Publications, Boston. 1989.

20. *Angel R. J., Frost D. J., Ross N. L., Hemley R.* Stabilities and equations of state of dense hydrous magnesium silicates. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2001. V. 127. P. 181 – 196.
21. *Aoki K.I., Fujino K., Akaogi M.* Titanochondrodite and titanoclinohumite derived from the upper mantle in the Bell Park Kimberlite, Arizona, USA // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. V. 56. P. 243-253.
22. *Arima M., Edgar A.D.* Substitution mechanisms and solubility of titanium in phlogopites from rocks of probable mantle origin // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1981. V. 77. P. 288-295.
23. *Armstrong L.S., Walter M.J.* Tetragonal almandine pyrope phase (TAPP): retrograde Mg-perovskite from subducted oceanic crust? // *European Journal of Mineralogy.* 2012. V. 24. P. 587-597.
24. *Asahara, Y., Ohtani, E.* Melting relations of the hydrous primitive mantle in the CMAS-H<sub>2</sub>O system at high pressures and temperatures, and implications for generation of komatiites // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2001. V. 125. P. 31–44.
25. *Auzanneau E., Schmidt M.W., Vielzeuf D., Connolly J.A.D.* Titanium in phengite: a geobarometer for high temperature eclogites // *Contrib Mineral Petrol.* 2010. V. 159. P. 1-24.
26. *Baker J., Holland T.J.B., Powell R.* The effect of Tschermak's substitution on assemblages in aluminous dolomites // *Contrib Mineral Petrol.* 1994. V. 118. P. 48-59.
27. *Barth M.G., Rudnick R.L., Horn I., McDonough W.F., Spicuzza M.J., Valley J.W., Haggerty S.E.* Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, part 2: Origins of the high MgO eclogites // *Geochimica et Cosmochimica.* 2002. V. 66. P. 4325-4345.
28. *Bebout G. E.* Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones // *Earth and Planetary Science Letters.* 2007. V. 260. P. 373-393.
29. ***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).
30. ***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).
31. *Bindi L., Bendeliani A., Bobrov A., Matrosova E., Irifune T.* Incorporation of Mg in Phase Egg, AlSiO<sub>3</sub>OH: Toward a new polymorph of Phase H, MgSiH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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)
32. *Bindi L., Welch M.D., Bendeliani A.A., Bobrov A.V.* Si-rich Mg-sursassite Mg<sub>4</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>23</sub>(OH)<sub>5</sub> 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)
33. *Bindi, L., Nishi, M., Tsuchiya, J., Irifune, T.* Crystal chemistry of dense hydrous magnesium silicates: The structure of phase H, MgSiH<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized at 45 GPa and 1000 °C // *American Mineralogist.* 2014. V. 99. P. 1802–1805.
34. *Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B.* Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites // *Lithos.* 1978. V. 11. P. 155–173.
35. *Bobrov A.V., Litvin Yu. A., Bindi L., Dymshits A.M.* Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Na<sub>2</sub>MgSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at 7.0 and 8.5 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2008. V. 156. P. 528-549.
36. *Bobrov A.V., Litvin Yu.A.* Peridotite-eclogite-carbonatite systems at 7.0-8.5 GPa: concentration barrier of diamond nucleation and syngensis of its silicate and carbonate inclusions, *Russian Geology and Geophysics*, 2009, vol. 50, No. 12, pp. 1221-1233.
37. *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.* 2023. V. 444-445. N. 107101. DOI: [10.1016/j.lithos.2023.107101](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107101)
38. *Boffa Ballaran T., Frost D.J., Miyajima N., Heidelbach F.* The structure of a super-aluminous version of the dense hydrous-magnesium silicate phase D // *American Mineralogist.* 2010. V. 95. P. 1113-1116.



39. *Bose K., Ganguly J.* Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes // *Earth and Planetary Science Letters*. 1995. V. 136. P. 109–121.
40. *Bosi F., Reznitskii L., Skogby H.* Oxy-chromium-dravite,  $\text{NaCr}_3(\text{Cr}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup. // *American Mineralogist*. 2012. V. 97. P. 2024–2030.
41. *Boyd F.R., Danchin R.V.* Lherzolites, eclogites, and megacrysts from some kimberlites of Angola // *Amer. J. Sci.* 1980. V. 280. P. 528–549.
42. *Brey G.P., Gurnis A.V., Bulatov V.K., Gerdes A., Hofer H.E., Woodland A.* Reduced sediment melting at 7.5–12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 170 - 15.
43. *Brod J.A., Gaspar J.C., Araujo D.P., Gibson S.A., Thompson R.N., Junqueira-Brod T.C.* Phlogopite and tetra-ferriphlogopite from Brazilian carbonatite complexes: petrogenetic constrains and implications for mineral-chemistry systematics. // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2001. V. 19-3. P. 265–296.
44. *Bromiley G.D., Pawley A.R.* The high-pressure stability of Mg-sursassite in a model hydrous peridotite: a possible mechanism for the deep subduction of significant volumes of  $\text{H}_2\text{O}$  // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142. P. 714–723.
45. *Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L.* Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protolith, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 160(4). P. 489–510.
46. *Bulatov V.K., Brey G.P., Gurnis A.V., Gerdes A., Hofer H.E.* Carbonated sediment-peridotite interaction and melting at 7.5–12 GPa // *Lithos*. 2014. V200–201. P. 368–385.
47. *Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Varlamov D.A., Bondarenko G.V., Shapovalov Y.B.* Experimental study of the formation of chromium-bearing priderite and yimengite as products of modal mantle metasomatism. // *Doklady Earth Sci.* 2019. V. 486. P. 711–715.
48. *Cai N., Inoue T.* High-pressure and high-temperature stability of chlorite and 23-A phase in the natural chlorite and synthetic MASH system // *C.R. Geoscience*. 2019. V. 351. P. 104–112.
49. *Cai N., Inoue T., Fujino K., Ohfuji H., Yurimoto H.* A possible new Al-bearing hydrous Mg-silicate (23 Å phase) in the deep upper mantle // *American Mineralogist*. 2015. V. 100. P. 2330–2335.
50. *Cartigny P.* Stable Isotopes and the origin of diamond // *Elements*. 2005. V. 1. P. 79–84.
51. *Chang Y.-Y., Jacobsen S.D., Bina C.R., Thomas S.-M., Smyth J.R., Frost D.J., Boffa-Ballaran T., McCammon C.A., Hauri E.H., Inoue T., Yurimoto H., Meng Y., Dera P.* Comparative compressibility of hydrous wadsleyite and ringwoodite: Effect of  $\text{H}_2\text{O}$  and implications for detecting water in the transition zone // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2015. V. 120. N. 012123.
52. *Chen J., Inoue T., Yurimoto H., and Weidner D.J.* Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  system // *Geophysical Research Letters*. 2002. V. 29.
53. *Chheda T.T., Mookherjee M., Mainprice D., dos Santos A.M., Molaison J.J., Chantel J., Manthilake G., Bassett W.A.* Structure and elasticity of phlogopite under compression: Geophysical implications. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2014. V. 233.
54. *Chopin C.* Ultrahigh-pressure metamorphism: Tracing continental crust into the mantle // *Earth Planet Sci Lett*. 2003. V. 212. P. 1–14.
55. *Clarke G. L., Powell R., Fitzherbert J. A.* The lawsonite paradox: A comparison of field evidence and mineral equilibria modelling // *J Metamorph Geol*. 2006. V. 24. P. 715–725.
56. *Comodi P., Fumagalli P., Montagnoli M., Zanazzi P.F.* A single-crystal study on the pressure behavior of phlogopite and petrological implications. // *American Mineralogist*. 2004 V. 89. P. 647–653.
57. *Comodi P., Zanazzi P.F., Poli S., Schmidt M.* High-pressure behavior of kyanite: Compressibility

and structural deformations // *American Mineralogist*. 1997. V. 82. P. 452-459.

58. *Cruciani G., Zanazzi P.F.* Cation partitioning and substitution mechanisms in 1M phlogopite: A crystal chemical study // *American Mineralogist*. 1994. V. 79. P. 289-301.

59. *Dachs E., Benisek A.* A new activity model for Mg-Al biotites determined through an integrated approach // *Contrib Mineral Petrol*. 2019. V. 176. N 76.

60. *Dahl O.* Irregular distribution of iron and magnesium among coexisting biotite and garnet // *Lithos*. 1969. V. 2. P. 311-322.

61. *Daniel I., Fiquet G., Gillet P., Schmidt M.W., Hanfland M.* P-V-T equation of state of lawsonite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1999. V. 26. P. 406-414.

62. *Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., McCandless T.E.* Inclusions in diamonds from the K14 and K10 kimberlites, Buffalo Hills, Alberta, Canada: diamond growth in a plume? // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 99-111.

63. *Dawson J.B.* Metasomatism and partial melting in upper-mantle peridotite xenoliths from the Lashaine volcano, Northern Tanzania. // *Journal of Petrology*. 2002. V. 43(9) P. 1749-1777.

64. *Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J.* The rock-forming minerals (second ed.) // Edinburgh, Pearson Education Ltd. 1992. 696 p.

65. *Deines P., Harris J.W., Gurney J.J.* Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V. 57. P. 2781-2796.

66. *Delaney J.S., Smith J.V., Carswell D.A., Dawson J.B.* Chemistry of micas from kimberlites and xenoliths – II. Primary- and secondary-textured micas from peridotite xenoliths. // *Geochemica et Cosmochemica Acta*. 1980. V. 44. P. 857-872.

67. *Deuss A., Woodhouse J.H.* Seismic observations of splitting of the mid transition zone discontinuity // *Science*. 2001. V. 294, P. 354–357.

68. *Dixon J. E., Leist L., Langmuir C., Schilling J. G.* Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt // *Nature*. 2002 V. 420. P. 385–389.

69. *Dollase W.A.* Optimum distance model of relaxation around substitutional defects. // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1980. V. 6. P. 295-304.

70. *Domanik K.J., Holloway J.R.* Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11 GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China // *Lithos*. 2000. V. 52. P. 51-77.

71. *Domanik K.J., Holloway J.R.* The stability of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: implications for deeply subducted sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. V. 60. P. 4133-4150

72. *Dymek R.F.* Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland // *American Mineralogist*. 1983. V. 68. P. 880-899.

73. *Dymek R.F., Albee A.L.* Titanium and aluminum in biotite from high-grade Archaean gneisses, Langø, West Greenland. // *Transactions, American Geophysical Union (EOS)*. 1977. V. 58. N. 525.

74. *Dziewonski A.M., Anderson D.L.* Preliminary reference Earth model // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1981. V. 25. P. 297-356.

75. *Eggleton R.A., Boland J.N., Ringwood A.E.* High pressure synthesis of a new aluminium silicate: Al<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>17</sub>(OH) // *Geochemical Journal*. 1978. V. 12. P. 191-194.

76. *Enggist A., Chu L., Luth R.W.* Phase relations of phlogopite with magnesite from 4 to 8 GPa // *Contrib Mineral Petrol*. 2012. V. 163. P. 467-481.

77. *Enggist A., Luth R.W.* Phase relations of phlogopite and pyroxene with magnesite from 4 to 8 GPa: KCMAS-H<sub>2</sub>O and KCMAS-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> // *Contrib Mineral Petrol*. 2016. 171. 88.

78. *Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.F., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M.* Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa // in: *Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J. (Eds.). Mantle Metasomatism*. Academic Press, London, NY. 1987. P. 221–290.

79. *Faccenda M.* Water in the slab: A trilogy // *Tectonophysics*. 2014. V. 614. P. 1-30.
80. *Ferenc S., Uher P., Spisiak J., Simonova V.* Chromium- and nickel-rich micas and associated minerals in listvenite from the Muranska Zdychava, Slovakia: products of hydrothermal metasomatic transformation of ultrabasic rock // *Journal of Geosciences*. 2016. V. 61. P. 239-254.
81. *Finger L.W., Hazen R.M., Prewitt C.T.* Crystal structures of  $Mg_{12}Si_4O_{19}(OH)_2$  (phase B) and  $Mg_{14}Si_5O_{24}$  (phase AnhB) // *The American Mineralogist*. 1991. V. 76. P. 1–7.
82. *Finger, L.W., Ko, J., Hazen, R.M., Gasparik, T., Hemley, R.J., Prewitt, C.T., Weidner, D.J.* Crystal chemistry of phase B and anhydrous analogue: Implications for water storage in the upper mantle // *Nature*. 1989. V. 341. P. 140–142.
83. *Fockenber T.* An experimental study of the pressure-temperature stability of MgMgAl-pumpellyite in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. P. 220-227.
84. *Foley S.F., Pertermann M.* Dynamic metasomatism experiments investigating the interaction between migrating potassic melt and garnet peridotite // *Geosciences*. 2021. V. 11. 432.
85. *Forbes W.C., Flower M.F.J.* Phase relations of titan-phlogopite,  $K_2Mg_4TiAl_2Si_6O_{20}(OH)_4$ : A refractory phase in the upper mantle? // *Earth and Planetary Science Letters*. 1974. V. 22. P. 60-66.
86. *Foster M.D.* Interpretation of the compositions of trioctahedral micas. U.S. // *Geological Survey Professional Paper*. 1960b. V. 354-B. P. 11-48.
87. *Foster M.D.* Layer charge relations in the dioctahedral and trioctahedral micas // *American Mineralogist*. 1960a. V. 45. P. 383-398.
88. *Frost D.J.* The stability of dense hydrous magnesium silicates in earth's transition zone and lower mantle // In Special Publication No. 6, *Mantle Petrology: Field Observations and High-pressure Experimentation* (eds. Y. Fei, C.M. Bertka, and B.O. Mysen) // *Geochemical Society*. 1999. P. 283-296.
89. *Frost, D.J., Fei, Y.* Stability of phase D at high pressure and high temperature // *Journal of Geophysical Research*. 1998. V. 103. P. 7463–7474.
90. *Fu S., Yang J., Karato S., Vasiliev A., Presniakov M.Yu., Gavliliuk A.G., Ivanova A.G., Hauri E.H., Okuchi T., Purevjav N., Lin J.-F.* Water concentration in single-crystal (Al,Fe)-bearing bridgmanite grown from the hydrous melt: implications for dehydration melting at the topmost lower mantle // *American Geophysical Union*. 2019. V. 46. N. 17-18. P. 10346-10357.
91. *Fukao Y., Obayashi M., Nakakuki T.* Deep Slab Project Group // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2009. V. 37, 19.
92. *Fukuyama K., Ohtani E., Shibasaki Y., Kagi H., Suzuki A.* Stability field of phase Egg,  $AlSiO_3OH$  at high pressure and high temperature: possible water reservoir in mantle transition zone // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2017. V. 112. P. 31–35.
93. *Fumagalli P., Stixrude L., Poli S., Snyder D.* The 10A phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere // *Earth Planet Sci. Lett.* 2001. V. 186. P. 125-141.
94. *Gale J.D., Rohl A.L.* The General Utility Lattice Program (GULP). // *Molecular Simulation*. 2003. V. 29(5). P. 291-341.
95. *Galimov E.M.* Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation.// *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. P. 1697-1708.
96. *Gasparik T.* Diopside-jadeite join at 16-22 GPa // *Phys Chem Minerals*. 1996. V. 23. P. 476-486
97. *Gasparik T.* Experimental investigations of the origin majoritic garnet inclusions in diamonds. // *Phys. Chem. Minerals*. 2002. V.29. P. 170–180.
98. *Gasparik, T.* The role of volatiles in the transition zone // *Journal of Geophysical Research*. 1993. V. 98. P. 4287–4299.
99. *Gemmi M., Merlini M., Palatinus L., Fumagalli P., Hanfland M.* Electron diffraction determination of 11.5Å and HySo structures: candidate water carriers to the Upper Mantle // *American Mineralogist*. 2018. V. 101. No. 12. P. 2645-2654.
100. *Gervasoni F., Klemme S., Rohrbach A., Grützner T., Berndt J.* Experimental constraints on

mantle metasomatism caused by silicate and carbonate melts // *Lithos*. 2017. 282-283: 173–186.

101. *Ghosh S., Schmidt M.W.* Melting of phase D in the lower mantle and implications for recycling and storage of H<sub>2</sub>O in the deep mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 145. P. 72-88.

102. *Giardini A.A., Hurst V.J., Melton C.E., Stormer J.C. Jr.* Biotite as a primary inclusion in diamond: Its nature and significance. *American Mineralogist*. 1974. V. 59. P. 783-789.

103. *Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N., Sultanov D.M.* Experimental study of the peridotite-basalt-fluid system: phase relations at subcritical and supercritical P-T- conditions // *Petrology*. 2019. V. 27. No. 6. P. 553-566.

104. *Gottschalk M., Fockenberg T., Grevel K.-D., Wunder B., Wirth R., Schreyer W., Maresch W.V.* Crystal structure of the high-pressure phase Mg<sub>4</sub>(MgAl)Al<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub>/(OH)<sub>7</sub>]: an analogue of sursassite // *Eur. J. Mineral.* 2000. V. 12. P. 935-945.

105. *Grassi D., Schmidt M.W.* Melting of carbonated pelites at 8-13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2011b. v. 162. P. 169-191.

106. *Grassi D., Schmidt M.W.* The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // *Journal of Petrology*. 2011a. v. 52. No. 4. P. 765-789.

107. *Griffin W.L., Shee S.R., Ryan C.G., Win T.T., Wyatt B.S.* Harzburgite to lherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1999. V. 134. P. 232-250.

108. *Gu T., Pamato M.G., Novella D., Alvaro M., Fournelle J., Brenker F.E., Wang W., Nestola F.* Hydrous peridotitic fragments of Earth's mantle 660 km discontinuity sampled by a diamond // *Nature geoscience*. 2022. V. 15. P. 950-954.

109. *Guidotti C.V., Cheney J.T., Guggenheim S.* Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwestern Maine. // *American Mineralogist*. 1977. V. 62(5-6). P. 438-448.

110. *Guiliani A., Phillips D., Kamenetsky V.S., Goemann K.* Constrains on kimberlite ascent mechanisms revealed by phlogopite compositions in kimberlites and mantle xenoliths. // *Lithos*. 2016. V. 240-243. P. 189-201.

111. *Gurney J.J., Harris J.W., Rickard R.S.* Silicate and oxide inclusions in diamonds from the Finsch kimberlite pipe // *Boyd F.R. and Meyer H.O.A., eds. Kimberlites, Diatremes and Diamonds: Their Geology, Petrology and Geochemistry: Washington D.C., Am. Geophys. Union*. 1979. P. 1-15.

112. *Hacker B.R., Peacock S.M., Abers G.A., Holloway S.D.* Subduction factory: 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? // *J Geophys Res*. 2003. V. 108. P. 2030.

113. *Harris J.W.* Diamond geology // in: *Field, J. (Ed.). Properties of Natural and Synthetic Diamonds. Academic Press*. 1992. P. 345–392.

114. *Harris J.W., Hutchinson M.T., Hurtschouse M., Light M., Harte B.* A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower mantle diamonds // *Nature*. 1997. V. 387. P. 486-488.

115. *Harte B.* Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // *Mineralogical Magazine*. 2010. V. 74(2). P. 189-215.

116. *Harte B., Cayzer N.* Decompression and unmixing of crystals included in diamonds from the mantle transition zone // *Phys. Chem. Miner.* 2007. V. 34. P. 647.

117. *Haymann P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V.* Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) // *Contrib Mineral Petrol*. 2005. V. 149. P. 430-445.

118. *He L.* Wet plume atop of the fluttering slab: Insight into intraplate volcanism in East Asia // *Physics of the earth and Planetary Interiors*. 2017. V. 269. P. 29-39.

119. *He Y., Sun Y., Lu X., Gao J., Li H., Li H.* First-principles prediction of fast migration channels of potassium ions in  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  hollandite: Implications for high conductivity anomalies in subduction zones // *Geophysical Research Letters*. 2016. V. 43.
120. *Helmstaedt, H., Doig, R.* Eclogite nodules from kimberlite pipes in the Colorado plateau – samples of subducted Franciscan type oceanic lithosphere // *Phys. Chem. Earth*. 1975. V. 9. P. 95 – 111 (First international conference on kimberlites).
121. *Henry D.J., Ferenc C.V., Thomson J.A.* The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 316-329.
122. *Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A.* The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 316-329.
123. *Hermann J.* Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 143. P. 219-235
124. *Hermann J., Spandler C.J.* Sediment melts at Sub-arcs depths: an Experimental study // *Journal of Petrology*. 2008. V. 49. N. 4. P. 717-740.
125. *Hirose K., Fei. Y.* Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 2099-2108.
126. *Hirose K., Fei. Y., Ma Y., Mao H.-K.* The fate of the subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle // *Nature*. 1999. V. 397. P. 53-56.
127. *Hirose K., Takafuji N., Sata N., Ohishi Y.* Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 237. P. 239-251.
128. *Hofmann A.W.* Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust // *Earth and Planetary Science Letters*. 1988. V. 90. P. 297-314.
129. *Hofmann A.W.* Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism // *Nature*. 1997. V. 385. P. 219-229
130. *Homan C.G.* Phase diagram of Bi up to 140 kbars. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1975. V. 36. P. 1249–1254.
131. *Horleston A.C., Helffrich G.R.* Constraining sediment subduction: A converted phase study of the Aleutians and Marianas // *Earth and Planetary Science Letters*. 2012. V. 359-360. P. 141-151.
132. *Howe H., Pawley A.R.* The effect of solid solution on the stability of talc and  $10\text{-\AA}$  phase. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2019. V. 174 N. 81.
133. *Hutchinson M.T.* Constitution of the deep transition zone and lower mantle shown by diamonds and their inclusions // Thesis submitted for the degree of Doctor Philosophy. University of Edinburgh. 1997.
134. *Hutchison M., Hursthouse M., Light M.* Mineral inclusions in diamonds: associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 2001. V.142. P. 119-126.
135. *Ichiki M., Baba K., Obayashi M., Utada H.* Water content and geotherm in the upper mantle above the stagnant slab: Interpretation of electrical conductivity and seismic P-wave velocity models // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2006. V. 155. P. 1-15.
136. *Ikeda T.* Ti endmember composition of biotite; Ti substitution in biotite from Ryoke metamorphic rocks in the Yanai District. // *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*. 1990. V. 85. P. 357-363. (In Japanese with English abstract).
137. *Inoue T., Yurimoto H., Kudoh Y.* Hydrous modified spinel,  $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$ : a new water reservoir in the mantle transition region // *Geophys. Res. Lett.* 1995. V. 22 (2). P. 117-120.
138. *Inoue, T.* Effect of water on melting phase relations and melt compositions in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  up to 15 GPa: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1994. V. 85. P. 237–263.

139. *Irifune T., Fujino K., Ohtani E.* A new high-pressure form of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Nature*. 1991. V. 349. P. 409-411
140. *Irifune T., Isshiki M.* Iron partitioning in a pyrolite mantle and the nature of the 410-km seismic discontinuity // *Nature*. 1998. V. 392. P. 702–705.
141. *Irifune T., Kuiro A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K.* Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143. P. 593-600.
142. *Irifune T., Ringwood A.E.* Phase transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: implications for dynamical behavior of the subducting slab // *Earth and Planetary Science Letters*. 1987. V. 86. P. 365-376.
143. *Irifune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O.* Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study // *Earth and Planetary Science Letters*. 1994. V. 126. P. 351-368.
144. *Irifune T., Sekine T., Ringwood A.E., Hibberson W.O.* The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications // *Earth and Planetary Science Letters*. 1986. V. 77. P. 245-256.
145. *Ishii T., Kojitani H., Akaogi M.* High-pressure phase transitions and subduction behavior of continental crust at pressure–temperature conditions up to the upper part of the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2012. V. 357–358. P. 31–41.
146. *Ishii T., Miyajima N., Criniti G., Hu Q., Glazyrin K., Katsura T.* High pressure-temperature phase relations of basaltic crust up to mid-mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. 2022. V. 584. 117472.
147. *Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S.* Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 566-576.
148. *Jagoutz E., Dawson J.B., Hoernes S., Spettel B., Wenke H.* 15<sup>th</sup> Lunar Planet // *Sci. Conf.*, 395 -6 (abs). 1984
149. *Javoy M., Pineau F., Delorme H.* Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical Geology*. 1986. V. 57. P. 41-62.
150. *Johnson M.C., Plank T.* Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 1999. V. 1.
151. *Kakizawa S., Inoue T., Nakano H., Kuroda M., Sakamoto N., Yurimoto H.* Stability of Al-bearing superhydrous phase B at the mantle transition zone and the uppermost lower mantle // *American Mineralogist*. 2018. V. 103(8). P. 1221-1227.
152. *Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A.* Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contrib Mineral Petrol.* 2001. V. 140. P. 734-753.
153. *Kanzaki M.* Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1991. V. 66. P. 307-312.
154. *Katayama I., Nakashima S.* Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust: Evidence for H<sub>2</sub>O transport into the mantle // *American Mineralogist*. 2003. V. 88. P. 229-234.
155. *Kawamoto T.* Hydrous phases and water transport in the subducting slab // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2006. V. 62. P. 273-289.
156. *Kawamoto T., Leinenweber K., Hervig R. L., Holloway J. R.* Stability of hydrous phases in an H<sub>2</sub>O-saturated KLB-1 peridotite up to 15 GPa // *In Volatiles in the Earth and Solar System*. 1995. P. 229–239.
157. *Kawamoto, T.* Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H<sub>2</sub>O- saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004. V. 143–144. P. 387–395.

158. *Kelemen P.B., Dick H.J.B., Quick J.E.* Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle // *Nature*. 1992. V. 358. P. 635-641.
159. *Kelley K.A., Plank T., Ludden J., Staudigel H.* Composition of altered oceanic crust at ODP Sites 801 and 1149 // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2003. V. 4(6). N. 8910.
160. *Kennett B.L.N., Engdahl A.R., Buland R.* Constraints on seismic velocities in the Earth from traveltimes // *Geophys. J. Int.* 1995. V. 122. P. 108-124.
161. *Khisina N.R., Wirth R.* Nano-inclusions of high-pressure hydrous silicate,  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2n}\text{H}_2\text{O}$  (10 Å-Phase), in mantle olivine: Mechanisms of formation and transformation // *Geochem. Int.* 2008. V. 46. P. 319–327.
162. *Kirby S.H., Stein S., Okal E.A., Rubie D.C.* Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere // *Rev. Geophys.* 1996. V. 34. P. 261-306.
163. *Kiseeva E.S., Wood B.J., Ghosh S., Stachel T.* The pyroxenite-diamond connection // *Geochemical Perspectives Letters*. 2016. V. 2. P. 1-9.
164. *Kohlstedt D. L., Keppler H., Rubie D. C.* Solubility of water in the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases of  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 123. P. 345–357.
165. *Komabayashi T., Omori S., Maruyama S.* Petrogenetic grid in the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  up to 30 GPa, 1600°C: Applications to hydrous peridotite subducting into the Earth's deep interior // *Journal of Geophysical Research*. 2004. V. 109. N. B03206.
166. *Komabayashi T., Maruyama S., Rino S.* A speculation on the structure of the Dn layer: The growth of anti-crust at the core-mantle boundary through the subduction history of the Earth // *Gondwana Research*. 2009. V. 15. P. 342-353.
167. *Konzett J.* Phase relations and chemistry of Ti-rich K-richite-bearing mantle assemblages: an experimental study to 8.0 GPa in a Ti-KNCMASH system. *Contrib Mineral Petrol.* 1997. V. 128. P. 385-404.
168. *Konzett J., Fei Y.* Transport and storage of potassium in the Earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions // *Journal of Petrology*. 2000. V. 41. P. 583–603.
169. *Koval P.V., Esvig V., Sapozhnikov A.N.* Coexisting titanium oxybiotites 3T and 3M in megacrysts from basaltites of Shavaryn-Tsaram, Mongolia. // *Doklady SSSR*. 1988. V. 302 (2). P. 430-433. (in Russian)
170. *Kudoh Y., Finger L.W., Hazen R.M., Prewitt C.T., Kanzaki M., Veblen D.R.* Phase E: A high-pressure hydrous silicate with unique crystal chemistry // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1993. V. 19. P. 357–360.
171. *Kudoh Y., Nagase T., Mizohata H., Ohtani E., Sasaki S., Tanaka M.* Structure and crystal chemistry of phase G, a new hydrous magnesium silicate synthesized at 22 GPa and 1050°C // *Geophysical Research Letters*. 1997. V. 24. P. 1051–1054.
172. *Kullerud K.* Chlorine, titanium and barium-rich biotites: factors controlling biotite composition and the implications for garnet-biotite geothermometry // *Contrib Mineral Petrol.* 1995. V. 120. P. 42-59.
173. *Kunitz W.* Beitrag zur Kenntnis der magmatischen Assoziationen. III. Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*. 1936. V. 70. P. 385-416.
174. *Langenhorst F., Poirier J.-P.* 'Eclogitic' minerals in a shocked basaltic meteorite // *Earth and Planetary Science Letters*. 2000. V. 176. P. 259-265.
175. *Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Ryabchikov I.D.* Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamond from Namibia // *Contrib Mineral Petrol.* 2003. V. 145. P. 15-24.
176. *Lewis G.W., Catlow C.R.A.* Potential models for ionic oxides. // *J. Phys. C Solid State Phys.* 1985. V. 18. P. 1149-1161.

177. *Liou J G, Ernst W G, Zhang R Y, Tsujimori T, Jahn B M.* Ultra-high-pressure minerals and metamorphic terranes - The view from China // *J Asian Earth Sci.* 2009. V. 35. P. 199–231.
178. *Litasov K., Ohtani E., Suzuki A., Kawazoe T.* Absence of density crossover between basalt and peridotite in the cold slabs passing through 660 km discontinuity // *Geophysical research letters.* 2004. V. 31. N. L24607.
179. *Litasov K.D., Ohtani E.* Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle // in *Ohtani, E., ed., Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Society of America Special Paper.* 2007. V. 421. P. 115–156.
180. *Litasov K.D., Ohtani E.* Hydrous solidus of CMAS-pyrolite and melting of mantle plumes at the bottom of the upper mantle // *Geophysical Research Letters.* 2003b. V. 30.
181. *Litasov K.D., Ohtani E.* Phase relations and melt compositions in CMAS pyrolite–H<sub>2</sub>O system up to 25 GPa // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2002. V. 134. P. 105–127.
182. *Litasov K.D., Ohtani E.* Phase relations in hydrous MORB at 18–28 GPa: Implications for heterogeneity of the lower mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2005. V. 150. P. 239–263.
183. *Litasov K.D., Ohtani E.* Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite–H<sub>2</sub>O system up to 25 GPa // *Physics and Chemistry of Minerals.* 2003a. V. 30. P. 147–156.
184. *Litasov K.D., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubi T., Kondo T.* Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters.* 2003. V. 211. P. 189-203.
185. *Litasov K.D., Ohtani E., Nishihara Y., Suzuki A., Funakoshi K.* Thermal equation of state of Al- and Fe-bearing phase D // *Journal of geophysical research.* 2008. V. 113. B08205.
186. *Liu G., Liu L., Yang L., Yi L., Li Y., Liu H., Gao Y., Zhuang C., Li S.* Crystal structure and elasticity of Al-bearing phase H under high pressure // *AIP Advances.* 2018. V. 8. N. 055219.
187. *Liu X., Matsukage K.N., Nishihara Y., Suzuki T., Takahashi E.* Stability of the hydrous phases of Al-rich phase D and Al-rich phase H in deep subducted oceanic crust // *American Mineralogist.* 2019. V. 104. P. 64-72.
188. *Liu X., Shieh S.R., Fleet M.E., Zhang L.* Compressibility of a natural kyanite to 17.5 GPa // *Progress in Natural Science.* 2009. V. 19. P. 1281-1286.
189. *Lorand J.P., Cottin J.Y.* Na- Ti- Zr- H<sub>2</sub>O-rich mineral inclusions indicating postcumulus chrome-spinel dissolution and recrystallization in the Western Laouni mafic intrusion, Algeria. // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1987. V. 97. P. 251-263.
190. *Luo S.N., Mosenfelder J.L., Asimow P.D., Ahrens T.J.* Stishovite and its implications in geophysics: New results from shock-wave experiments and theoretical modeling // *Physics Uspekhi.* 2002. V. 45. P. 435–439.
191. *Luth R.W.* Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5 to 17 GPa // *American Mineralogist.* 1997. V. 82. P. 1198-1209.
192. *Luth R.W.* Is phase A relevant to the Earth's mantle? // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1995. V. 59. P. 679–682.
193. *Mao Z., Armentrout M., Rainey E., Manning C.E., Dera P., Prakapenka V.B., Kavner A.* Dolomite III: A new candidate lower mantle carbonate // *Geophysical Research Letters.* 2011. V. 38. N. L22303.
194. *Mao Z., Jacobsen S.D., Frost D.J., McCammon C.A., Hauri E.H., Duffy T.S.* Effect of hydration on the single-crystal elasticity of Fe-bearing wadsleyite to 12 GPa // *American Mineralogist.* 2011. V. 96. P. 1606-1612.
195. *Maruyama S., Okamoto K.* Water transport from the subducting slab into the mantle transition zone // *Gondwana Research.* 2007. V. 11. P. 148-165.
196. *Mason B.* Aluminium-titanium-rich pyroxenes, with special reference to the Allende meteorite //



American Mineralogist. 1974. V. 59. P. 1198-1202.

197. *Maurice J., Bolfan-Casanova N., Padron-Navarta J.A., Manthilake G., Hammouda T., Henot J.M., Andrault D.* The stability of hydrous phases beyond antigorite breakdown for a magnetite-bearing natural serpentinite between 6.5 and 11 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2018. V. 173. P. 86.

198. *McClure D.S.* The distribution of transition metal cations in spinels. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1957. V. 3. P. 311-317.

199. *McClure D.S.* The distribution of transition metal cations in spinels. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957. V. 3. P. 311-317.

200. *McDonough W. F., Sun S. S.* The composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. V. 120 (3-4). P. 223-253.

201. *Mesto E., Schingaro E., Scordari F., Ottolini L.* An electron microprobe analysis, secondary ion mass spectrometry, and single-crystal X-ray diffraction study of phlogopites from Mt. Vulture, Potenza, Italy: Consideration of cation partitioning. // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 182-190.

202. *Meyer H.O.A.* Inclusions in diamonds // *Nixon P.H. (Ed.) Mantle Xenoliths*. Willey, Chichester. 1987. P. 501-522.

203. *Meyer H.O.A., Boyd F.R.* Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1972. V. 36. P. 1255-1273.

204. *Meyer H.O.A., Mccallum M.E.* Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado // *Journal of Geology*. 1986. V. 94. P. 600-612.

205. *Michiue Y.* Probability density analyses of guest ions in hollandite  $A_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$  (A=K,Rb) // *Acta Crystallographica Section B. Structure Science*. 2007. V. B63. P. 577-583.

206. *Miyajima N., Fujino K., Funamori N., Kondo T., Yagi T.* Garnet-perovskite transformation under the conditions of Earth's lower mantle: an analytical transmission electron microscopy study // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1999. V. 116. P. 117-131.

207. *Moore R., Gurney J.* Mineral inclusions in diamond from the Monastery kimberlite, South Africa // *Kimberlites and related rocks*. 1989. V.2. P. 1029-1041

208. *Moore R.O., Gurney J.J.* Pyroxene solid-solution in garnets included in diamond // *Nature*. 1985. V.318. P. 553-555.

209. *Mott N.F., Littleton M.J.* Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. // *Transactions of the Faraday Society*. 1938. V. 34 P. 485-499.

210. *Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y.* Post-perovskite phase transition in  $MgSiO_3$  // *Science*. 2004. V. 304. P. 855-858.

211. *Murakami M., Sinogeikin S.V., Litasov K., Ohtani E., Bass J.D.* Single-crystal elasticity of iron-bearing majorite to 26 GPa: Implications for seismic velocity structure of the mantle transition zone // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 274. P. 339-345.

212. *Nagashima M., Akasaka M., Minakawa T., Libowitzky E., Armbruster T.* Sursassite: Hydrogen bonding, cation order, and pumpellyite intergrowth. // *American Mineralogist*. 2009. V. 94. P. 1440-1449.

213. *Nakagawa T., Nakakuki T.* Dynamics in the uppermost lower mantle: Insights into the deep mantle water cycle based on the numerical modeling of subducted slabs and global-scale mantle dynamics // *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 2019. V. 47. P. 41-66.

214. *Nakao A., Iwamori H., Nakakuki T.* Effects of water transportation on subduction dynamics: Roles of viscosity and density reduction // *Earth and Planetary Science Letters*. 2016. V. 454. P. 178-191.

215. *Nakatsuka A., Fukui H., Kamada S., Hirao N., Ohkawa M., Sugiyama K., Yoshino T.* Incorporation mechanism of Fe and Al into bridgmanite in a subducting mid-ocean ridge basalt and its crystal chemistry // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. P. 22839.

216. *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.
217. *Nazzareni S., Comodi P., Bindi L., Safonov O.G., Litvin Y.A., Perchuk L.L.* Synthetic hypersilicic Cl-bearing mica in the phlogopite-celadonite join: A multimethodical characterization of the missing link between di- and tri-octahedral micas at high pressures // *American Mineralogist*. 2008. V. 93(8-9). P. 1429-1436.
218. *Nestola F., Burnham A.D., Peruzzo L., Tauro L., Alvaro M., Walter M.J., Gunter M., Anzolini C., Kohn S.C.* Tetragonal Almandine-Pyrope Phase, TAPP: finally a name for it, the new mineral jeffbenite // *Mineralogical Magazine*. 2016. V. 80 (7). P. 1219-1232.
219. *Nestola F., Korolev N., Kopylova M., Rotiroti N., Pamato M.G., Alvaro M., Peruzzo L., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J.* CaSiO<sub>3</sub> perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle // *Nature*. 2018. Vol. 555. P. 237-241.
220. *Nicholls I.A., Ringwood A.E.* Effect of water on Olivine Stability in tholeiites and the production of silica-saturated magmas in the island-arc environment // *The Journal of Geology*. V. 81(3). P. 285-300.
221. *Niida K., Green D.H.* Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1999. V. 135. P. 18–40.
222. *Nishi M., Irifune T., Tsuchiya J., Tange Y., Nishihara Y., Fujino K., Higo Y.* Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle // *Nat. Geosci*. 2014. V. 7. P. 224-227.
223. *Nishihara Y., Nakayama K., Takahashi E., Iguchi T., Funakoshi K.* P-V-T equation of state of stishovite to the mantle transition zone conditions // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2005. V. 31. P. 660-670.
224. *Nishiyama N., Rapp R.P., Irifune T., Sanehira T., Yamazaki D., Funakoshi K.* Stability and P-V-T equation of state of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-hollandite determined by in situ X-ray observations and implications for dynamics of subducted continental crust material // *Phys Chem Minerals*. 2005. V. 32. P. 627-637.
225. *Odling N.W.A.* An experimental replication of upper-mantle metasomatism // *Nature*. 1995. V. 373. P. 58-60.
226. *Ohira I., Ohtani E., Sakai T., Miyahara M., Hirao N., Ohishi Y., Nishijima M.* Stability of a hydrous  $\delta$ -phase, AlOOH-MgSiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, and a mechanism for water transport into the base of lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2014. V. 401. P. 12-17.
227. *Ohtani E., Yuan L., Ohira I., Shatskiy A., Litasov K.* Fate of water transported into the deep mantle by slab subduction // *Jour. Asian Earth Sci*. 2018. V. 167. P. 2-10.
228. *Ohtani E.* Hydrous minerals and the storage of water in the deep mantle // *Chemical Geology*. 2015. V. 418. P. 6-15.
229. *Ohtani E.* The role of water in Earth's mantle // *National Science review*. 2020. V. 7. P. 224-232.
230. *Ohtani E., Amaike Y., Kamada S., Sakamaki T., Hirao N.* Stability of hydrous phase H MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> under lower mantle conditions // *Geophys. Res. Lett*. 2014. V. 41.
231. *Ohtani E., Litasov K., Hosoya T., Kubo T., Kondo T.* Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004. V. 143. P. 255.
232. *Ohtani E., Mizobata H., Yurimoto H.* Stability of dense hydrous magnesium silicate phase in the systems Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O and MgSiO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O at pressures up to 27 GPa // *Phys. Chem. Miner.* 2000. V. 27. P. 533-544.
233. *Ohtani E., Toma M., Kubo T., Kondo T., Kikegawa T.* In situ X-ray observation of decomposition of super hydrous phase B at high pressure and temperature // *Geophys. Res. Lett*. 2003. V.30:1029.
234. *Ohtani E., Touma M., Litasov K., Kubo T., Suzuki A.* Stability of hydrous phases and water storage capacity in the transitional zone and lower mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2001. V. 124. P. 105–117.

235. *Okamoto K., Maruyama S.* The high pressure stability limits of lawsonite in the MORB + H<sub>2</sub>O system // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 362–373.
236. *Ono S.* High temperature stability limit of phase Egg, AlSiO<sub>3</sub>(OH) // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1999. V. 137. P. 83–89.
237. *Ono S.* Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: implications for water transport in subduction zones // *J. Geophys. Res.* 1998. V.103. P. 18253-18267.
238. *Ono S., Ito E., Katsura T.* Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 190. P. 57.
239. *Ono S., Ohishi Y., Isshiki M., Watanuki T.* In situ X-ray observations of phase assemblages in peridotite and basalt compositions: Implications for density of subducted oceanic plate // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110:B02208.
240. *Ono S., Yasuda A.* Compositional change of majoritic garnet in a MORB composition from 7 to 17 GPa and 1400 to 1600°C // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1996. V. 96. P. 171-179.
241. *Pamato M.G., Myhill R., Boffa Ballaran T., Frost D.J., Heidelbach F., Miyajima N.* Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate // *Nat Geosci.* 2015. V. 8. P. 75–79.
242. *Pavese A., Levy D., Curetti N., Diella V., Fumagalli P., Sani A.* Equation of state and compressibility of phlogopite by in-situ high-pressure X-ray powder diffraction. // *Eur. J. Mineral.* 2003. V.15. P. 455-463.
243. *Pawley A.R., Wood B.J.* The low-pressure stability of phase A, Mg<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1996. V. 124. P. 90–97.
244. *Pawley, A.* The pressure and temperature stability limits of lawsonite: Implication for H<sub>2</sub>O recycling in subduction zones // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. V. 118. P. 99–108.
245. *Peacock S.M.* Fluid processes in subduction zones // *Science*. 1990. V. 248. P. 329–337.
246. *Peacock S.M., Wang K.* Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan // *Science*. 1999. V. 286. P. 937–939.
247. *Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M.T., Matveev S., Mather. K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L.* Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // *Nature*. 2014. V. 507 (7491). 221.
248. *Pearson G., Canil D., Shirey, S.B.* Mantle samples included in volcanic rocks: Xenoliths and diamonds // *Holland, H.D., and Turekian, K.K., eds., Treatise on Geochemistry*. 2003. V. 2. P. 171–275.
249. *Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Serge U.* A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses. // *Journal of Physical Chemistry*. 2006. V. B 110. P. 11780-11795.
250. *Peng G., Lewis J., Lipin B., McGee J., Bao P., Wang X.* Inclusions of phlogopite and phlogopite hydrates in chromite from the Hongguleleng ophiolite in Xinjiang, northwest China. // *American Mineralogist*. 1995. V. 80. P. 1307-1316.
251. *Plank T., Langmuir C.H.* The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chemical Geology*. 1998. V. 145, p. 325-394.
252. *Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A.* Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 57-67.
253. *Poli S., Franzolin E., Fumagalli P., Crottini A.* The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: An experimental study to 5 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. 2009. V. 278. P. 350-360.
254. *Poli S., Schmidt M.W.* Petrology of subducted slabs // *Annu Rev Earth Planet Sci*. 2002. V. 30. P. 207-235
255. *Poli S., Schmidt M.W.* The high pressure stability of zoisite and phase relations of zoisite-bearing

- assemblages // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1998. V. 130. P. 162–175.
256. *Presnall D.C., Hoover J.D.* High pressure phase equilibrium constraints on the origin of mid-ocean ridge basalts // *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. 1987. 75-89.
257. *Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K.* Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // *Physics and Chemistry of the Earth*. 1975. V. 9. P. 797-815.
258. *Prytulak J., Elliott T.* TiO<sub>2</sub> enrichment in ocean island basalts // *Earth Planet Sci Lett*. 2007. V. 263 (3–4), 388–403.
259. *Rapp R. P., Irifune T., Nobu S, Nishiyama N., Norman M.D., Inoue T.* Subduction recycling of continental sediments and the origin of geochemically enriched reservoirs in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett*. 2008. V. 271. P. 14–23.
260. *Rapp R.P., Shimizu N., Norman M.D., Applegate G.S.* Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: experimental constraints at 3.8 GPa // *Chemical Geology*. 1999. V. 160. P. 335-356.
261. *Rashchenko S.V., Kamada S., Hirao N., Litasov K.D., Ohtani E.* In situ X-ray observation of 10Å phase stability at high pressure // *American Mineralogist*. 2016. V. 101. P. 2564-2569.
262. *Redhammer G.J., Roth G.* Single-crystal structure refinements and crystal chemistry of synthetic trioctahedral micas KM<sub>3</sub>(Al<sup>3+</sup>,Si<sup>4+</sup>)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, where M = Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, or Al<sup>3+</sup>. // *American Mineralogist*. 2002. V. 87. P. 1464-1476.
263. *Ricolleau A., Perrillat L.-P., Fiquet G., Daniel I., Matas J., Addad A., Menguy N., Cardon H., Mezouar M., Guignot N.* 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*. 2010. V. 115., B08202.
264. *Ringwood A.E.* Inaugural ingerson lecture // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. P. 2083-2110.
265. *Ringwood A.E.* Mineralogy of the mantle// *Advances in Earth Science* (ed. P. Hurley). 1966b. P. 357-398. MIT Press, Cambridge.
266. *Ringwood A.E.* Phase transformations and differentiation in subducted lithosphere: Implications for mantle dynamics, basalt petrogenesis, and crustal evolution // *J. Geology*. 1982. V. 90. P. 611-643.
267. *Ringwood A.E.* The chemical composition and origin of the Earth // *Advances in Earth Sciences* (ed. P.M. Hurley). 1966a. P. 287-356. MIT Press, Cambridge.
268. *Ringwood A.E., Fredi A.F., Wadsley A.D.* High-pressure KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and aluminosilicate with sixfold coordination // *Acta Crystallogr*. 1967. V. 23. P. 1093–1095.
269. *Ringwood A.E., Major A.* High-pressure reconnaissance investigations in the system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> - MgO - H<sub>2</sub>O // *Earth Planet. Sci. Lett*. 1967. V. 2. P. 130-133.
270. *Robert J.L.* Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. // *Chemical Geology*. 1976. V. 17. P. 213-227.
271. *Safonov O., Butvina V., Limanov E.* Phlogopite-Forming Reactions as Indicators of Metasomatism in the Lithospheric Mantle. // *Minerals*. 2019. V. 9(11). N. 685.
272. *Safonov O.G., Butvina, V.G.* Interaction of model peridotite with H<sub>2</sub>O-KCl fluid: Experiment at 1.9 GPa and its implications for upper mantle metasomatism // *Petrology*. 2013. V. 21. P. 599-615.
273. *Saha S., Dasgupta R.* Phase relations of a depleted peridotite fluxed by a CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid – Implications for the stability of partial melts versus volatile-bearing mineral phases in the cratonic mantle // *Journal of Geophysical research*. 2019. V. 124.
274. *Samadi R., Torabi G., Kawabata H., Miller N.R.* Biotite as a petrogenetic discriminator: Chemical insights from igneous, meta-igneous and meta-sedimentary rocks in Iran // *Lithos*. 2021. V. 106016. P. 386-387.
275. *Sano A., Komatsu K., Vanpeteghem C.B., Ohtani E.* Neutron diffraction study of δ-AlOOH at high pressure and its implication for symmetrization of the hydrogen bond // *Am. Mineral*. 2008. V. 93. P. 1558-1567.
276. *Sano A., Ohtani E., Kubo T., Funakoshi K.* In situ X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate AlSiO<sub>3</sub>OH and aluminum oxide hydroxide δ-AlOOH at high pressure and temperature

// J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 1547-1554.

277. *Sano-Furukawa A., Kagi H., Nagai T., Nakano S., Fukura S., Ushijima D., Iizuka R., Ohtani E., Yagi T.* Change in compressibility of  $\delta$ -AlOOH and  $\delta$ -AlOOD at high pressure: A study of isotope effect and hydrogen-bond symmetrization // *American Mineralogist*. 2009. V. 94. P. 1255–1261.

278. *Saul P., Catlow C.R.A.* Theoretical studies of protons in sodium hydroxide. // *Philosophical Magazine*. 1985. V. B 51 (2). P. 107-117.

279. *Schingaro E., Scordari F., Mesto E., Brigatti M.F., Pedrazzi G.* Cation-site partitioning in Ti-rich micas from Black Hill (Australia): A multitechnical approach. // *Clays and Clay Minerals*. 2005. V. 53. P. 179–189.

280. *Schmidt M.W.* Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust // *Science*. 1996. V. 272. P. 1927–1930.

281. *Schmidt M.W.* Lawsonite: Upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases // *American Mineralogist*. 1995. V. 80. P. 1286–1292.

282. *Schmidt M.W., Finger L.W., Angel R.J., Dinnebier R.E.* Synthesis, crystal structure, and phase relations of AlSiO<sub>3</sub>OH, a high-pressure hydrous phase // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. P. 881–888.

283. *Schmidt M.W., Poli S.* Devolatilization during subduction // *Treatise on geochemistry*. Elsevier, New York. 2014. V. 4. P. 669-701.

284. *Schmidt M.W., Poli S.* Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. V. 163(1-4). P. 361-379.

285. *Schmidt M.W., Poli S.* Generation of mobile components during subduction of oceanic crust // *Holland, H.D., and Turekian, K.K., eds., Treatise on Geochemistry*. 2003. V. 3. P. 567–591.

286. *Schmidt M.W., Vielzeuf D., Auzanneau E.* Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica // *Earth and Planetary Science Letters*. 2004. V. 228(1-2). P. 65-84.

287. *Schreyer W., Maresch W.V., Medenbach O., Baller T.* Calcium-free pumpellyite, a new synthetic hydrous Mg-Al-silicate formed at high pressures // *Letters to Nature*. 1986. V. 321. P. 510-511.

288. *Sciar C.B., Carrison L.C., Schwartz C.M.* High pressure synthesis and stability of a new hydronium bearing layer silicate in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: Eos (Transactions, American Geophysical Union). 1965. V. 46. P. 184.

289. *Scott-Smith B. H., Skinner E.M.W.* Diamondiferous lamproites // *J. Geology*. 1984. V. 92. P. 433-438.

290. *Sekine T., Wyllie P.J.* Phase relationships in the system KAl-SiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O as a model for hybridization between hydrous siliceous melts and peridotite // *Contrib Mineral Petrol*. 1982. V. 79. P. 368–374

291. *Shatskiy A., Bekhtenova A., Arefiev A.V., Podborodnikov I.V., Vinogradova Y.G., Rezvukhin D.I., Litasov K.D.* Solidus and melting of carbonated phlogopite peridotite at 3-6.5 GPa: Implications for mantle metasomatism, *Gondwana Research*. 2022. V. 101. P. 156-174.

292. *Shatskiy A., Bekhtenova A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Vinogradova Y.G., Litasov K.D.* Solidus of carbonated phlogopite eclogite at 3-6 GPa: Implications for mantle metasomatism and ultra-high-pressure metamorphism, *Gondwana Research*. 2022b. V. 103. P. 188-204.

293. *Shee S.* The petrogenesis of the Wesselton Mine kimberlites, Kimberley, Cape Province. R.S.A. // Unpublished PhD Thesis, University of Cape Town. 1985. P. 220.

294. *Shieh S.R., Mao H.K., Hemley R.J., Ming L.C.* Decomposition of phase D in lower mantle and the fate of dense hydrous silicates in sub- ducting slabs // *Earth and Planetary Science Letters*, 1998. V. 159. P. 13–23.

295. *Shieh S.R., Mao H.K., Hemley R.J., Ming L.C.* In situ X-ray dif- fraction studies of dense hydrous magnesium silicates at mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*, 2000. V. 177. P. 69–80.

296. *Shim S.-H., Duffy T., Shen G.* The equation of state of CaSiO<sub>3</sub> perovskite to 108GPa at 300K //

Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2000. V. 120. P. 327-338.

297. *Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshaw S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.* Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, V. 75, P. 355-421.

298. *Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T.* Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system  $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$  at 10-24 GPa and 1600°C // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 169. P. 1-14.

299. *Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Spivak A.V., Bindi L., Pushcharovsky D. Yu.* X-ray single-crystal and Raman study of  $(Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si_2O_6$ , a new pyroxene synthesized at 7 GPa and 1700°C // *Phys Chem Minerals.* 2016. V. 43. P. 731-738.

300. *Smart K.A., Heaman L.M., Chacko T., Simonetti A., Kopylova M., Mah D., Daniels D.* The origin of high-MgO diamond eclogites from the Jericho Kimberlite, Canada // *Earth and Planetary Science Letters.* 2009. V. 284. P. 527-537.

301. *Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.* Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos.* 1997. V. 39. P. 135-157.

302. *Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.* Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*, 2004. V.77. P. 225-242.

303. *Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.D., Anderson P.F.N., Barron K.M.* Unusual upper mantle beneath Guianamo, Guyana Shield, Venezuela: Evidence from diamond inclusions // *Geology.* 1998. V. 26. P. 971-974.

304. *Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Y.N., Sobolev N.V.* Stability of phlogopite in ultrapotassic kimberlite-like systems at 5.5 - 7.5 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2017. V. 21 P. 172(4).

305. *Speziale S., Lee V.E., Clark S.M., Lin J.F., Pasternak M.P., Jeanloz R.* Effects of Fe spin transition on the elasticity of (Mg,Fe)O magnesiowüstites and implications for the seismological properties of the Earth's lower mantle // *Journal of Geophysical Research.* 2007. V. 112. N. B102212.

306. *Stachel T.* Diamonds from the asthenosphere and the transition zone // *Eur. J. Mineral.* 2001. V. 13. P. 883-892

307. *Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.* Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of deep Earth. // *Elements*, 2005. V.1. P. 73-78.

308. *Stachel T., Harris J.W.* The origin of cratonic diamonds – Constraints from mineral inclusions // *Ore Geology Reviews.* 2008. V. 34. P. 5-32.

309. *Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W.* Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contrib Mineral Petrol.* 2000. V. 140. P. 16-27.

310. *Stalder R., Ulmer P.* Phase relations of a serpentine composition between 5 and 14 GPa: Significance of clinohumite and phase E as water carriers into the transition zone // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2001. V. 140. P. 670–679.

311. *Straub S.M., Layne G.D., Schmidt A., Langmuir C.H.* Volcanic glasses at the Izu arc volcanic front: new perspectives on fluid and sediment melt recycling in subduction zones // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2004. V.5. Q01007.

312. *Sudo A., Tatsumi Y.* Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones // *Geophysical Research Letters*, 1990. V. 17. P. 29–32.

313. *Suetsugu D., Inoue T., Yamada A., Zhao D., Obayashi M.* Towards mapping the three-dimensional distribution of water in the transition zone from P-velocity tomography and 660-km discontinuity depth // *Earth's Deep Water Cycle Geophysical Monograph Series 167.* 2006. P. 237-249.

314. *Sun N., Wei W., Han S., Song J., Li X., Duan Y., Prakapenka V.B., Mao Z.* Phase transition and

thermal equations of state of (Fe, Al)-bridgmanite and post-perovskite: Implication for the chemical heterogeneity at the lowermost mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2018. V. 490. P. 161-169.

315. *Sun S.-S., McDonough, W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (Eds.), *Magmatism in the ocean basins*. Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. V. 42. Blackwell Scientific Publ., London. P. 313–346.

316. *Suzuki A., Ohtani E. and Kamada T.* A new hydrous phase  $\delta$ -AlOOH synthesized at 21 GPa and 1000°C // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000. V. 27. P. 689–693.

317. *Tagawa M., Nakakuki T., Tajima F.* Dynamical modeling of trench retreat driven by the slab interaction with the mantle transition zone // *Earth Planets Space*. 2007. V. 59. P. 65-74.

318. *Tajčmanová L., Connolly J. A. D., Cesare B.*, A thermodynamic model for titanium and ferric iron solution in biotite // *Journal of Metamorphic Geology*. V. 27(2). P. 153-165.

319. *Takahashi E., Kushiro I.* Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis // *American Mineralogist*. 1983. V. 68. P. 859-879.

320. *Tappert R., Foden J., Stachel T., Muehlenbachs K., Tappert M. and Wills K.* Deep mantle diamonds from South Australia. A record of Pacific subduction at the Gondwana margin // *Geology*. 2009. V. 37. P.43-46.

321. *Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K., Ludwig T., Brey G.P.* Subducting oceanic crust: The source of deep diamonds // *Geology*. 2005. V. 33(7). P. 565-568.

322. *Taylor L.A., Anand M.* Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle. // *Chemie der Erde*. 2004. V. 64. P. 1-74.

323. *Thompson A.B.* Water in the Earth's upper mantle // *Nature*. 1992. V. 358. P. 295-302.

324. *Thompson E.C., Campbell A.J., Tsuchiya J.* Calculated Elasticity of Al-Bearing Phase D // *Minerals*. 2022. V. 12. N. 922.

325. *Thomsen T.B., Schmidt M.W.* The biotite to phengite reaction and mica-dominated melting in fluid + carbonate-saturated pelites at high pressure // *Journal of Petrology*. 2008. P. 1-26.

326. *Thu Y.K., Win M.M., Enami M., Tsuboi M.* Ti-rich biotite in spinel and quartz-bearing paragneiss and related rocks from the Mogok metamorphic belt, central Myanmar // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2016. V. 111. P. 270-283.

327. *Tommasini S., Avanzinelli R., Conticelli S.* The Th/La and Sm/La conundrum of the Tethyan realm lamproites // *Earth and Planetary Science Letters*. 2011. V. 301(3-4). P. 469-478.

328. *Tracy R.J., Robinson P.* Zoned titanian augite in alkali olivine basalt from Tahiti and the nature of titanium substitutions in augite // *American Mineralogist*. 1977. V. 62. P. 634-645.

329. *Tracy R.J., Robinson P.R.* Metamorphic isograd mapping in central Massachusetts and the study of changing mineral compositions in metamorphism. // *Geological Society of America Abstracts with Programs*. 1978. V. 10. N. 89.

330. *Trønnes R.G.* Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa // *Mineralogy and Petrology*, 2002. V. 74. P. 129–148.

331. *Trønnes R.G., Edgar A.D., Arima M.* A high pressure–high temperature study of TiO<sub>2</sub> solubility in Mg-rich phlogopite: implications to phlogopite chemistry. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. V. 49 (11). P. 2323-2329.

332. *Tschauner O., Huang S., Yang S., Humayun M., Liu W., Corder S.N.G., Bechtel H.A., Tischler J., Rossman G.R.* Discovery of devamaoite, CaSiO<sub>3</sub>-perovskite, as a mineral from the lower mantle // *Science*. 2021. V. 374. P. 891-894.

333. *Tsuchida M., Kameyama M.* 2-D numerical simulations on formation and descent of stagnant slabs: Important roles of trench migration and its temporal change // *Front. Earth Sci*. 2020. V. 8 – 117.

334. *Tsuchiya J.* First principles prediction of a new high-pressure phase of dense hydrous magnesium silicates in the lower mantle // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 4570–4573.

335. *Tsuchiya J., Unemoto K.* First-principles determination of the dissociation phase boundary of phase H MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> // *Geophysical Research Letters*. 2019. P. 7333-7336.
336. *Ulmer P., Sweeney R. J.* Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. V. 66. P. 2139-2153.
337. *Ulmer P., Trommsdorff V.* Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km // In *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd*. (eds. Y. W. Fei, C. Bertka, and B. O. Mysen), Geochemical Society Special Publication, 1999. V. 6. P. 259–281.
338. *Ulmer P., Trommsdorff V.* Serpentine stability to mantle depths and subduction related magmatism // *Science*, 1995. V. 268. P. 858–861.
339. *Urusov V.S.* A geometric model of deviations from Vegard's rule. // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. V. 98. P. 223-236.
340. *Vanpeteghem C.B., Ohtani E., Kondo T., Takemura K., Kikegawa T.* Compressibility of phase Egg AlSiO<sub>3</sub>OH: Equation of state and role of water at high pressure // *American Mineralogist*. 2003. V. 88. P. 1408-1411.
341. *Vegard L.* Die Röntgenstrahlen im Dienste der Erforschung der Materie. // *Z Kristallogr.* 1928. V. 67. P. 239–259.
342. *Ventrucci G., Caggianelli A., Festa V., Langone A.* Crystal chemistry of barian titanian phlogopite from a lamprophyre of the Gargano Promontory (Apulia, Southern Italy). // *Minerals*. 2020. V. 10. N. 766.
343. *Vielzeuf D., Schmidt M.W.* Melting relations in hydrous systems revisited: Applications to pelites, greywackes and basalts // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001. V. 141. P. 251–267.
344. *Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B.* Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*, 2011. V. 334. P. 54-57.
345. *Wang W., Takahashi E.* Subsolidus and melting experiments of K-doped peridotite KLB-1 to 27 GPa: Its geophysical and geochemical implications // *Journal of Geophysical research*. 2000. V. 105. No. B2. P. 2855-2868.
346. *Wang Y., Foley S.F.* Hybridization melting between continent-derived sediment and depleted peridotite in subduction zones // *Journal of Geophysical research: Solid Earth*. 2018. 123.
347. *Wang Z., Kusky T.M., Capitanio F.A.* Water transportation ability of flat-lying slabs in the mantle transition zone and implications for craton destruction // *Tectonophysics*. 2018. V. 723. P. 95-106.
348. *Warr L.N.* IMA-CNMNC approved mineral symbols, *Mineralogical Magazine*, 2021, vol. 85, pp. 291-320.
349. *Wei C J, Cui Y, Tian Z L.* Metamorphic evolution of LT-UHP eclogites from the South Dabie Orogen, Central China: An insight from phase equilibria modeling // *J Asian Earth Sci*, 2015. V. 111. P. 966–980.
350. *Wendlandt R.F., Egglar D.H.* The origins of potassic magmas: 2. Stability of phlogopite in natural spinel lherzolite and in the system KAlSiO<sub>4</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high pressures and high temperatures // *American Journal of Science*. 1980. V. 280. P. 421-458.
351. *White R. W., Powell R., Holland T. J. B, Worley B. A.* The effect of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K<sub>2</sub>O-FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Metamorphic Geology*. 2000. V. 18. P. 497-511.
352. *Whitney D.L., Evans B.W.* Abbreviations for names of rock-forming minerals // *American Mineralogist*. 2010. V. 95. P. 185-187.
353. *Wiess Y., Kiflawi I., Navon O.* IR spectroscopy: Quantitative determination of the mineralogy and



- bulk composition of fluid microinclusions in diamonds // *Chemical Geology*. 2010. V. 275. P. 26-34.
354. *Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F.* Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate «Phase Egg» in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brasil) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 259. P. 384-399.
355. *Wood B.J.* Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*, 2000. V. 174. P. 341–354.
356. *Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Gurnis A.V., Hofer H.E., Gerdes A.* Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment-peridotite interaction under temperature gradient conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. V. 223. P. 319-349.
357. *Wu C.-M., Chen H.-X.* Revised Ti-in-biotite geothermometer for ilmenite- or rutile-bearing crustal metapelites // *Sci. Bull.* 2015. V. 60(1). P. 116-121.
358. *Wu Y., Y. Fei, Z. Jin, X. Liu* The fate of subducted upper continental crust: An experimental study // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. V. 282. P. 275–284.
359. *Wunder B.* Equilibrium experiments in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH): Stability fields of clinohumite-OH [Mg<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>], chondrodite-OH [Mg<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>] and phase A [Mg<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>] // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998. V. 132. P. 111–120.
360. *Wunder B., Medenbach O., Krause W. and Schreyer W.* Synthesis, properties and stability of Al<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub> (phase Pi), a hydrous high-pressure phase in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (ASH) // *European Journal of Mineralogy*, 1993a. V. 5. P. 637–649.
361. *Wunder B., Rubie D.C., Ross C.II, Medenbach O., Seifert F., and Schreyer W.* Synthesis, stability, and properties of Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>: A fully hydrated analogue of topaz // *The American Mineralogist*, 1993b. V. 78. P. 285–297.
362. *Wunder B., Schreyer W.* Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH) // *Lithos*, 1997. V. 41. P. 213–227.
363. *Wyllie P.J.* Magma genesis, plate tectonics, and chemical differentiation of the Earth // *Rev Geophys*, 1998. V. 26. P. 370–404.
364. *Xu C., Kakizawa S., Greaux S., Inoue T., Li Y., Gao J.* Al partitioning between phase D and bridgmanite at the uppermost lower mantle pressure // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2021. V. 48. N. 37.
365. *Xu W., Lithgow-Bertelloni C., Stixrude L., Ritsema J.* The effect of bulk composition and temperature on mantle seismic structure // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 275. P. 70-79.
366. *Yamada A., Inoue T., Irifune T.* Melting of enstatite from 13 to 18 GPa under hydrous conditions. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 147. P 45–56.
367. *Yamamoto K., Akimoto S.* The system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at high pressures and temperatures: Stability field of hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 Å-phase // *American Journal of Science*, 1977. V. 277. P. 288–312.
368. *Yang D., Wang W., Wu Z.* Elasticity of superhydrous phase B at the mantle temperatures and pressures: Implications for 800 km discontinuity and water flow into the lower mantle // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2017. V. 122. P. 5026-5037.
369. *Yang H., Konzett J., Prewitt C.T.* Crystal structure of phase X, a high pressure alkali-rich hydrous silicate and its anhydrous equivalent // *The American Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 1483–1488.
370. *Yang H., Prewitt C.T., Frost D.J.* Crystal structure of the dense hydrous magnesium silicate, phase D // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. P. 651-654.
371. *Zedgenizov D., Kagi H., Ohtani E., Tsujimori T., Komatsu K.* Retrograde phases of former bridgmanite inclusions in superdeep diamonds // *Lithos*. 2020. V. 370-371. 105659.

372. *Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H., Shatsky V.S.* Merwinite in diamond from Sao Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 547-550.
373. *Zhang J.F., Wang C.G., Xu H.J., Wang C., Xu W.L.* Partial melting and crust-mantle interaction in subduction channels: Constraints from experiment petrology // *Science China: Earth Sciences.* 2015. V. 58. P. 1700-1712.
374. *Zhang L., Ahsbahs H., Kutogu A., Geiger C.A.* Single-crystal hydrostatic compression of synthetic pyrope, almandine, spessartine, grossular and andradite garnets at high pressures // *Physics and Chemistry of Minerals.* 1999. V. 27. P. 52-58.
375. *Zhang M., Suddaby P., Thompson R.N., Dungan M.A.* Barian titan phlogopite from potassic lavas in northeast China: chemistry, substitutions, and paragenesis // *American Mineralogist.* 1993. V. 78. P. 1056–1065.
376. *Zhang R.Y., Zhai S.M., Fei Y.W., Liou J.G.* Titanium solubility in coexisting garnet and clinopyroxene at very high pressure: the significance of exsolved rutile in garnet // *Earth and Planetary Science Letters.* 2003. V. 216. P. 591-601.
377. *Zhang Y., Wang C., Zhu L., Jin Z., Li W.* Partial melting of mixed sediment-peridotite mantle source and its implications // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* 2019. V. 124. P. 6490-6503.
378. *Zhao Y., VonDreele R.B., Shankland T.J., Weidner D.J., Zhang J., Wang Y., Gasparik T.* Thermoelastic equation of state of jadeite  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ : An energy-dispersive Reitveld refinement study of low symmetry and multiple phases diffraction // *Geophysical Research Letters.* 1997. V. 24. N. 1. P. 5-8.
379. *Zheng Y.F.* Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones // *Chem Geol.* 2012. V. 328. P. 5–48.
380. *Zheng Y.F., Chen R.X., Xu Z., Zhang S.B.* The transport of water in subduction zones // *Science China Earth Sciences.* 2016. V. 59. P. 651-682.
381. *Zhou Y., Irifune T., Kuribayashi T.* Phase relations of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system at 13-21 GPa and 2300-2800 K and a new high-pressure  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phase // *Physics and Chemistry of Minerals.* 2021. V. 48. N. 26.
382. *Zou Y., Irifune T.* Phase relations in  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2012. V. 107. P. 197-205.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1

Исследование инфракрасных (ИК) спектров поглощения и отражения вадслеита (обр. 2166-2) и рингвудита (обр. 2384-2), синтезированных при 12 ГПа и 1200°C при 18 ГПа и 1400°C, соответственно, с целью выявления валентных колебаний ОН групп или анионов.

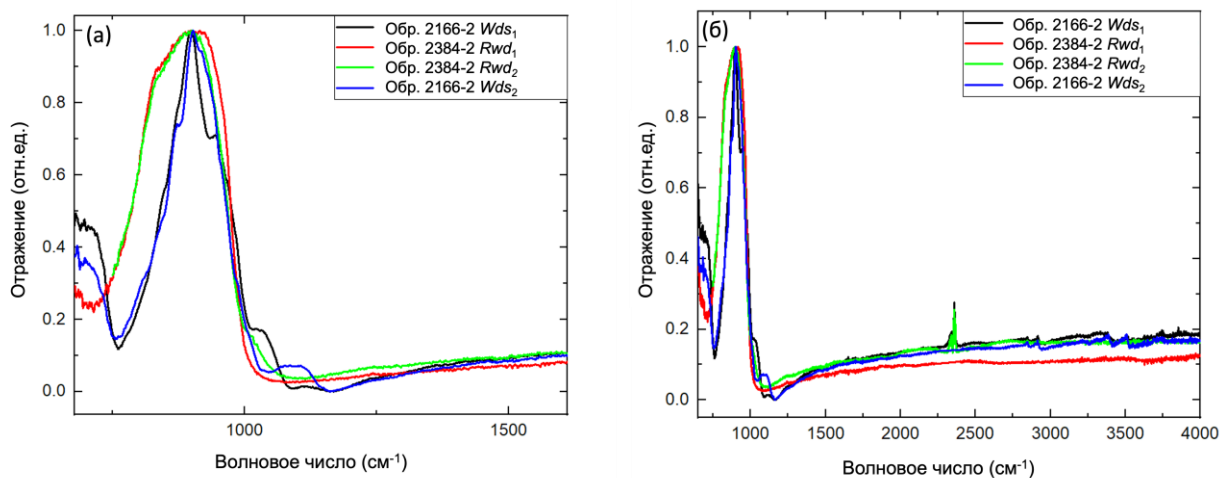


Рис. 1.1. Спектры отражения вадслеита и рингвудита: (а) - область 650-1600  $\text{cm}^{-1}$ , (б) - весь спектр

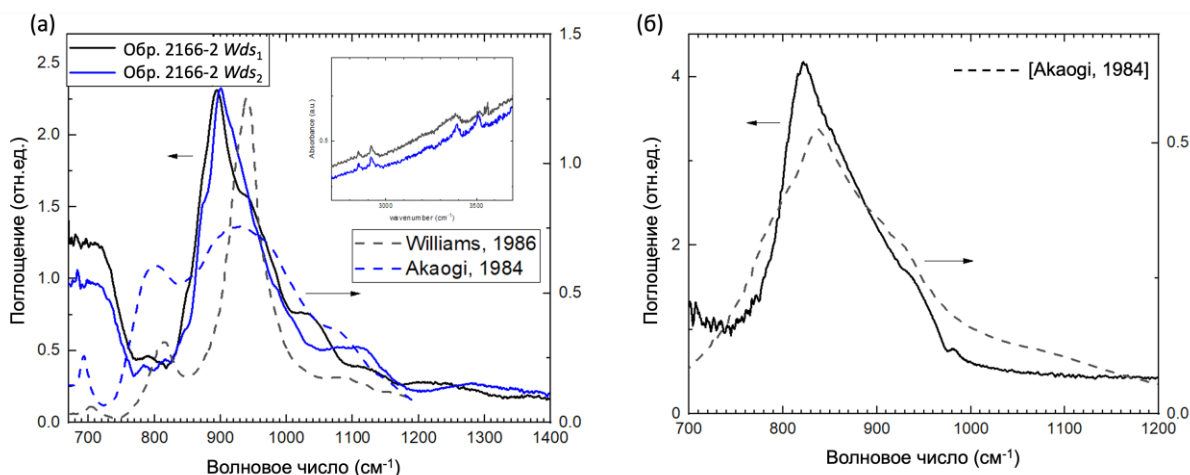


Рис. 1.2. Спектр поглощения вадслеита (а) и рингвудита (б), полученные из спектров отражения в результате преобразования Крамерса-Кронига (сплошная линия). Пунктирной линией показан спектр поглощения рингвудита из работы [Акаоги, 1984].

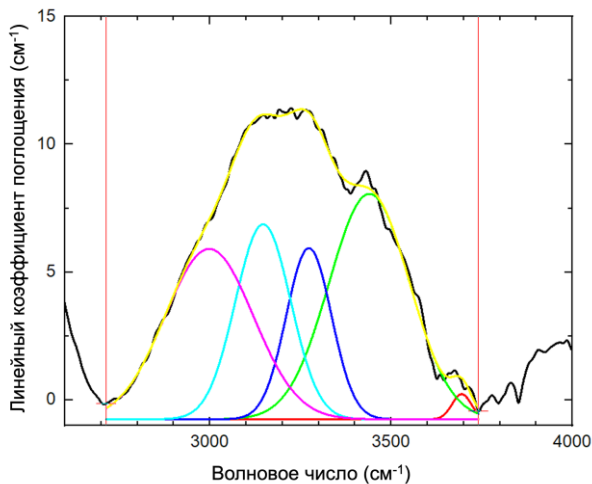


Рис. 1.3. Спектр поглощения зерна рингвудита. Черной линией показана экспериментальная кривая, цветными кривыми показано разложение на Гауссианы. В спектре поглощения наблюдается несколько полос с максимумами в области 3147, 3273, 3440 и 3690  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса в области 3690  $\text{cm}^{-1}$  связана с наличием включений брусита.

**Приложение 2. Таблица 2.** Представительные составы фаз, синтезированных в системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа и 900–1400 °С

Обр.	2130-2 (7 ГПа, 900 °С)				2370-2 (7 ГПа, 1200 °С)						2375-2 (7 ГПа, 1300 °С)		
	m GLOSS		m Pd		m GLOSS		m Pd				m GLOSS		
фаза	Grt	Cb	Grt	LCa-Px	HCa-Px	Grt	Cb	HCa-Px	Grt	LCa-Px	Grt	HCa-Px	Cb
SiO <sub>2</sub>	37,5	-	40,79	57,36	54,83	42,7	-	54,34	42,75	57,65	42,11	55,21	0,07
TiO <sub>2</sub>	1,36	-	0,34	-	1,41	0,85	-	0,71	0,18	-	0,68	1,85	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,89	-	21,38	0,35	2,1	20,41	-	3,02	21,41	0,32	22,23	5,75	-
FeO	27,66	6,39	14,29	3,35	8,05	13,94	12,16	7,03	13,27	7,79	10,54	8,38	9,73
MnO	2,57	-	0,14	-	0,14	0,16	0,1	0,08	0,26	0	0,13	0,13	0,06
MgO	3,45	36,86	14,75	37,36	13,16	15,77	35,28	13,7	19,32	34,45	13,95	13,28	36,5
CaO	6,91	0,4	6,05	-	16,6	5,67	0,27	16,85	2,11	0,14	10,59	10,3	0,22
Na <sub>2</sub> O	0,15	-	0,12	-	3,39	0,43	-	3,28	0,21	-	0,42	4,72	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,11	0,51	0,53	-	0,39	-	-	0,64	0,21	-	-	-
Сумма	99,49	43,76	98,37	98,95	99,68	100,32	47,81	99,01	100,15	100,56	100,65	99,67	46,58

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O

O	12	-	12	6	6	12	-	6	12	6	12	6	-
Si	2,996	-	3,038	1,973	2,018	3,106	-	2,004	3,073	1,987	3,044	1,997	-
Ti	0,082	-	0,019	-	0,039	0,046	-	0,020	0,010	-	0,037	0,050	-
Al	1,873	-	1,876	0,014	0,091	1,749	-	0,131	1,814	0,013	1,894	0,245	-
Fe	1,847	-	0,890	0,096	0,248	0,848	-	0,217	0,797	0,224	0,637	0,253	-
Mn	0,174	-	0,009	-	0,004	0,010	-	0,002	0,016	0,000	0,008	0,004	-
Mg	0,411	-	1,636	1,914	0,722	1,709	-	0,753	2,069	1,769	1,502	0,715	-
Ca	0,591	-	0,483	-	0,654	0,442	-	0,666	0,162	0,005	0,820	0,399	-
Na	0,023	-	0,017	-	0,242	0,061	-	0,234	0,029	-	0,059	0,331	-
K	-	-	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002	-
Cr	-	-	0,030	0,014	-	0,022	-	-	0,036	0,006	-	-	-
Сумма	7,997	-	7,998	4,013	4,018	7,992	-	4,027	8,007	4,004	8,001	3,997	-

Обр.	2375-2 (7 ГПа, 1300 °С)			2372-2 (7 ГПа, 1400 °С)						2130 (7 ГПа, 900 °С)		2375 (7 ГПа, 1300 °С)		
	m Pd			m GLOSS			m Pd			GLOSS		GLOSS		
фаза	Grt	LCa-Px	HCa-Px	Grt	LCa-Px	HCa-Px	Cb	HCa-Px	Grt	Grt	Ky	Grt	Ky	HCa-Px
SiO <sub>2</sub>	43,28	56,96	56,19	41,52	57,01	55,56	-	55,83	41,74	38,87	36,81	40,27	37,59	56,88
TiO <sub>2</sub>	0,19	-	0,7	0,97	-	1,83	-	0,17	0,24	0,92	0,33	0,93	0,13	1,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,2	0,15	5,9	21,6	0,07	5,46	-	7,75	19,07	21,51	62,06	20,53	61,24	19,72
FeO	9,69	11,81	7,57	12,4	9,23	7,8	9,96	6,23	15,61	22,74	0,45	22,05	0,37	2,3
MnO	-	-	0,07	0,41	-	0,08	0,08	-	0,17	0,54	-	0,53	-	0,07
MgO	21,63	31,16	13,68	13,04	33,17	13,46	36,07	15,1	16,95	7,55	0,43	8,08	0,31	3,79
CaO	2,03	0,18	11,16	9,44	0,09	10,54	0,19	8,92	2,34	7,79	-	7,13	-	7,3
Na <sub>2</sub> O	0,32	0,1	4,97	0,42	0,06	4,8	-	4,87	0,26	0,15	-	0,46	-	10,71
K <sub>2</sub> O	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,05	0,11	0,7	-	0,19	-	-	0,37	3,01	-	-	-	-	-
Сумма	99,39	100,47	100,98	99,79	99,83	99,53	46,29	99,23	99,4	100,07	100,08	99,99	99,64	100,38

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O

O	12	6	6	12	6	6	6	12	12	5	12	5	6	
Si	3,095	2,000	2,004	3,051	1,993	2,007	-	1,994	3,086	2,983	0,996	3,074	1,019	1,938
Ti	0,010	-	0,019	0,054	-	0,050	-	0,005	0,013	0,053	0,007	0,053	0,003	0,028
Al	1,702	0,006	0,248	1,870	0,003	0,232	-	0,326	1,661	1,945	1,978	1,846	1,957	0,792
Fe	0,579	0,347	0,226	0,762	0,270	0,236	-	0,186	0,965	1,459	0,010	1,407	0,008	0,066
Mn	-	-	0,002	0,026	-	0,002	-	0,000	0,011	0,035	0,000	0,034	-	0,002
Mg	2,304	1,630	0,727	1,427	1,727	0,724	-	0,803	1,867	0,863	0,017	0,919	0,013	0,192
Ca	0,155	0,007	0,426	0,743	0,003	0,408	-	0,341	0,185	0,640	-	0,583	-	0,266
Na	0,044	0,007	0,343	0,060	0,004	0,336	-	0,337	0,037	0,022	-	0,068	-	0,707
K	-	-	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,003
Cr	0,116	0,003	0,020	-	0,005	-	-	0,010	0,176	-	-	-	-	-
Сумма	8,007	3,999	4,016	7,991	4,005	3,995	-	4,002	8,001	8,002	3,008	7,984	3,000	3,993



**Приложение 2. Таблица 2. Продолжение.** Представительные составы фаз, синтезированных в системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа и 900–1400 °С

Обр.	2169 (18 ГПа, 1000 °С)				2178 (18 ГПа, 1100 °С)					2171 (18 ГПа, 1400 °С)			2169-2 (18 ГПа, 1000 °С)		
зона	GLOSS				GLOSS					GLOSS			m GLOSS		
фаза	CaPrv	CaTiO <sub>3</sub>	δ	D	Grt	Cb	δ	D	Egg	Grt	Egg	δ	CaPrv	δ	D
SiO <sub>2</sub>	52,36	23,11	9,72	39,35	40,96	-	22,43	36,58	49,10	45,17	49,69	11,82	48,46	9,96	45,55
TiO <sub>2</sub>	0,20	32,72	0,99	0,23	0,44	-	1,76	0,38	0,49	0,29	1,09	2,53	0,74	0,87	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,48	65,13	23,55	18,74	0,14	61,26	24,56	42,68	21,30	45,23	67,06	0,13	57,56	15,72
FeO	0,47	0,13	4,37	2,69	14,51	5,32	1,58	7,87	0,65	6,25	0,50	1,53	0,30	11,00	4,73
MnO	-	0,20	0,13	0,28	3,11	0,24	-	0,06	-	0,14	-	-	-	-	-
MgO	-	-	5,43	19,47	3,49	38,24	2,20	17,23	0,24	18,57	0,68	4,74	0,52	6,03	20,27
CaO	45,78	43,70	-	0,09	17,35	0,12	0,09	-	-	6,65	0,05	0,05	42,66	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,31	-	-	0,69	-	-	-	-	1,34	-	-	0,54	-	0,08
K <sub>2</sub> O	0,20	0,18	-	0,09	-	-	0,03	-	-	-	-	-	0,18	-	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-	0,19	0,31
Сумма	100,05	100,83	85,77	85,75	99,29	44,06	89,41	86,68	93,16	99,71	97,24	87,73	93,53	85,61	86,70
H <sub>2</sub> O	-	-	14,75	14,07	-	-	14,44	14,02	7,49	-	7,50	14,73	-	14,48	12,72

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O

O	3	3	*	*	12	-	*	*	*	12	*	*	3	*	*
Si	1,005	0,482	0,098	1,193	3,173	-	0,223	1,119	0,976	3,191	0,944	0,117	0,998	0,103	1,385
Ti	0,003	0,513	0,008	0,005	0,026	-	0,013	0,009	0,007	0,015	0,016	0,019	0,011	0,007	-
Al	0,020	0,012	0,775	0,841	1,711	-	0,717	0,885	0,999	1,773	1,012	0,781	0,003	0,701	0,563
Fe	0,008	0,002	0,037	0,068	0,940	-	0,013	0,201	0,011	0,369	0,008	0,013	0,005	0,095	0,120
Mn	-	0,004	0,001	0,007	0,204	-	0,000	0,002	-	0,008	-	-	-	-	-
Mg	-	-	0,082	0,879	0,403	-	0,033	0,785	0,007	1,954	0,019	0,070	0,016	0,093	0,918
Ca	0,941	0,977	-	0,003	1,439	-	0,001	-	-	0,503	0,001	0,001	0,941	-	-
Na	0,006	0,013	-	-	0,104	-	-	-	-	0,183	-	-	0,022	-	0,005
K	0,005	0,005	-	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	0,005	-	0,002
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002	0,007
Сумма	1,987	2,007	1,000	3,000	7,998	0,000	0,999	3,000	2,000	7,998	2,000	1,000	2,002	1,000	3,000
H	-	-	1,000	2,841	-	-	1,000	2,885	1,000	-	1,000	1,000	-	1,000	2,563

Обр.	2169-2 (18 ГПа, 1000 °С)		2178-2 (18 ГПа, 1100 °С)						2350-2 (18 ГПа, 1200 °С)						
zone	m Pd		m GLOSS				m Pd		m GLOSS	m Pd					
фаза	D	Cb	Grt	δ	D	Cb	D	Grt	Rwd	D	Grt	Rwd	SuB	Cb	D
SiO <sub>2</sub>	59,33	0,08	41,32	10,10	57,14	-	56,69	45,10	36,88	40,06	49,32	37,42	24,79	0,50	64,11
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,30	0,63	0,10	-	0,16	-	-	0,21	0,38	-	0,13	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,10	21,26	63,70	6,11	0,09	5,81	18,79	0,13	23,19	11,88	-	0,38	0,11	0,51
FeO	3,33	2,33	11,74	6,06	2,48	13,27	2,85	7,22	32,76	3,46	8,46	26,83	13,13	3,82	2,95
MnO	-	-	0,38	0,08	-	0,11	-	0,07	-	-	0,10	-	-	0,17	-
MgO	24,86	39,99	10,44	4,89	21,72	34,71	20,71	20,98	31,10	20,22	25,15	34,73	47,45	39,07	24,45
CaO	0,06	-	13,93	-	0,11	0,51	0,14	5,19	-	0,11	2,57	0,13	1,12	0,12	0,14
Na <sub>2</sub> O	0,15	-	0,54	-	0,06	-	0,08	0,56	-	0,08	0,60	-	0,40	-	0,09
K <sub>2</sub> O	0,16	-	-	-	0,05	-	-	-	-	0,09	-	0,05	0,19	-	0,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	-	-	-	0,67	-	0,19	0,97	0,07	0,63	1,54	0,15	-	-	0,48
Сумма	99,66	42,50	99,91	100,13	99,53	48,69	97,67	98,88	100,94	88,05	100,00	99,31	87,59	43,79	92,80
H <sub>2</sub> O	10,30	-	-	14,67	11,09	-	11,04	-	-	13,91	-	-	5,44	-	10,18

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O

O	*	-	12	*	*	-	*	12	4	*	12	4	*	-	*
Si	1,759	-	3,065	0,103	1,720	-	1,747	3,221	0,998	1,185	3,482	1,002	2,951	-	1,842
Ti	-	-	0,017	0,005	0,002	-	0,004	-	-	0,005	0,020	-	0,012	-	-
Al	0,031	-	1,858	0,766	0,217	-	0,211	1,581	0,004	0,808	0,988	-	0,053	-	0,017
Fe	0,083	-	0,728	0,052	0,062	-	0,073	0,431	0,741	0,086	0,499	0,601	1,307	-	0,071
Mn	-	-	0,024	0,001	-	-	-	0,004	-	-	0,006	-	-	-	-
Mg	1,098	-	1,153	0,074	0,974	-	0,951	2,232	1,254	0,891	2,645	1,386	8,414	-	1,047
Ca	0,002	-	1,106	-	0,004	-	0,005	0,397	-	0,003	0,194	0,004	0,143	-	0,004
Na	0,009	-	0,078	-	0,003	-	0,005	0,078	-	0,005	0,082	-	0,092	-	0,005
K	0,006	-	-	-	0,002	-	-	-	-	0,003	-	0,002	0,029	-	0,003
Cr	0,014	-	-	-	0,016	-	0,005	0,055	0,001	0,015	0,086	0,003	-	-	0,011
Сумма	3,000	-	8,028	1,000	3,000	-	3,000	7,999	2,999	3,000	8,002	2,997	13,000	-	3,000
H	2,031	-	-	1,000	2,217	-	2,211	-	-	2,808	-	-	4,000	-	2,017

**Приложение 2. Таблица 2. Продолжение.** Представительные составы фаз, синтезированных в системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа и 900–1400 °С

Обр.	2384-2 (18 ГПа, 1400 °С)							3405 (24 ГПа, 1300 °С)			3429 (24 ГПа, 1400 °С)				
zone	m GLOSS		m Pd					GLOSS			GLOSS				
фаза	Grt	$\delta$	D	Grt	SuB	Rwd	Cb	CaPrv	D	$\delta$	CaPv	K-Hol	D	$\delta$	SiSur
SiO <sub>2</sub>	48,52	9,12	55,60	49,01	26,45	40,12	0,12	53,05	41,42	13,58	57,58	65,97	38,39	13,99	47,64
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,93	0,21	0,15	0,23	-	-	1,28	0,17	1,12	0,16	-	0,21	0,86	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,60	60,23	5,70	11,50	1,12	0,16	0,12	0,72	20,45	59,32	-	19,70	23,40	63,48	28,66
FeO	4,52	9,34	3,03	6,29	8,45	12,82	3,57	0,79	5,53	4,57	0,57	0,31	6,61	2,47	0,29
MnO	0,27	0,30	-	0,40	0,04	0,07	0,00	0,12	0,22	0,08	-	-	0,15	-	-
MgO	26,31	5,37	20,32	26,88	54,24	46,33	39,18	0,13	18,60	6,79	0,54	0,36	17,25	5,85	17,87
CaO	2,33	0,05	-	2,69	-	-	0,11	43,49	0,10	-	40,26	0,60	0,05	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,45	-	-	0,34	-	-	-	0,41	0,22	0,05	0,23	0,53	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	0,04	-	-	-	-	-	0,21	0,07	-	-	12,80	-	0,09	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	-	0,96	0,92	-	0,17	-	-	-	0,24	-	-	-	-	0,37
Сумма	98,71	85,38	85,82	98,18	90,53	99,67	43,10	100,20	86,78	85,75	99,34	100,27	86,06	86,74	94,83
H <sub>2</sub> O	-	14,54	10,99	-	5,57	-	-	-	13,44	14,70	-	-	13,88	14,77	5,09
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O															
O	12	*	*	12	*	4	-	3	*	*	3	8	*	*	*
Si	3,393	0,094	1,737	3,490	2,968	1,000	-	1,011	1,258	0,138	1,079	2,984	1,181	0,139	7,020
Ti	0,006	0,007	0,005	0,008	0,019	-	-	0,018	0,004	0,009	0,002	-	0,005	0,006	-
Al	1,285	0,732	0,210	0,965	0,148	0,005	-	0,016	0,732	0,709	-	1,050	0,848	0,746	4,980
Fe	0,264	0,081	0,079	0,374	0,793	0,267	-	0,013	0,140	0,039	0,009	0,012	0,170	0,021	0,030
Mn	0,016	0,003	-	0,024	0,004	0,001	-	0,002	0,006	0,001	-	-	0,004	-	-
Mg	2,740	0,083	0,946	2,851	9,068	1,720	-	0,004	0,841	0,103	0,015	0,024	0,790	0,087	3,930
Ca	0,174	0,001	-	0,205	-	-	-	0,888	0,003	-	0,808	0,029	0,002	-	-
Na	0,061	-	-	0,047	-	-	-	0,015	0,013	0,001	0,008	0,046	-	-	-
K	-	0,001	-	-	-	-	-	0,005	0,003	-	-	0,738	-	-	-
Cr	0,033	-	0,024	0,052	-	0,003	-	-	-	0,002	-	-	-	0,001	0,040
Сумма	7,973	1,000	3,000	8,017	13,000	2,996	-	1,972	3,000	1,000	1,922	4,884	3,000	1,000	16,000
H	-	1,000	2,210	-	4,000	-	-	-	2,732	1,000	-	-	2,848	1,000	5,000

Обр.	2156-2 (24 ГПа, 1000 °С)							3406-2 (24 ГПа, 1200 °С)						
zone	m GLOSS			m Pd				m GLOSS			m Pd			
фаза	D	$\delta$	CaPrv	Cb	CaPrv	D	$\delta$	CaPrv	D	$\delta$	Cb	D	CaPrv	Mws
SiO <sub>2</sub>	41,97	9,80	51,45	0,17	52,28	59,39	7,08	50,45	38,90	11,80	0,39	56,33	50,56	0,48
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,40	0,61	-	0,28	-	0,23	2,01	0,62	1,86	-	-	0,55	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,13	59,77	0,13	-	-	0,55	66,75	1,58	21,27	64,61	0,12	1,37	0,15	0,17
FeO	3,80	9,50	0,38	2,49	0,24	3,40	7,14	0,80	6,68	3,18	1,72	2,33	0,32	60,51
MnO	0,10	0,20	-	-	-	0,09	0,21	0,08	0,07	-	-	-	-	0,29
MgO	20,92	5,87	0,90	39,08	0,12	24,29	4,29	1,12	19,57	5,73	46,81	26,08	0,38	39,93
CaO	0,06	-	45,34	0,04	47,84	-	0,05	43,00	0,10	0,06	0,25	0,14	42,71	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	0,35	-	0,36	0,13	-	0,62	-	-	0,06	0,23	0,48	0,86
K <sub>2</sub> O	-	-	0,05	-	0,08	0,14	-	0,42	-	-	-	0,20	0,15	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	0,23	-	0,28
Сумма	85,15	85,54	99,21	41,78	101,20	88,26	85,75	100,08	87,21	87,24	49,35	86,91	95,30	102,52
H <sub>2</sub> O	13,23	14,57	-	-	-	10,24	14,68	-	13,56	14,73	-	10,51	-	-
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O														
O	*	*	3	-	3	*	*	3	*	*	-	*	3	1
Si	1,285	0,101	0,998	-	0,999	1,786	0,072	0,970	1,174	0,11731	-	1,694	1,016	0,004
Ti	-	0,003	0,009	-	0,004	-	0,002	0,029	0,014	0,014	-	-	0,008	-
Al	0,654	0,723	0,003	-	0,000	0,019	0,799	0,036	0,758	0,757	-	0,049	0,004	0,002
Fe	0,097	0,082	0,006	-	0,004	0,085	0,061	0,013	0,169	0,026	-	0,059	0,005	0,449
Mn	0,003	0,002	-	-	-	0,002	0,002	0,001	0,002	-	-	-	-	0,002
Mg	0,954	0,090	0,026	-	0,003	1,088	0,065	0,032	0,880	0,085	-	1,168	0,011	0,528
Ca	0,002	-	0,942	-	0,979	-	0,001	0,885	0,003	0,001	-	0,005	0,919	-
Na	-	-	0,013	-	0,013	0,008	-	0,023	-	-	-	0,013	0,019	0,015
K	-	-	0,001	-	0,002	0,005	-	0,010	-	-	-	0,008	0,004	-
Cr	0,004	-	-	-	-	0,006	-	-	-	-	-	0,005	-	0,002
Сумма	3,000	1,000	1,999	-	2,005	3,000	1,000	2,000	3,000	1,000	-	3,000	1,986	1,001
H	2,654	1,000	-	-	-	2,019	1,000	-	2,758	1,000	-	2,049	-	-

**Приложение 2. Таблица 2. Продолжение.** Представительные составы фаз, синтезированных в системах GLOSS и GLOSS–перидотит при 7–24 ГПа и 900–1400°С

Обр.	3405-2 (24 ГПа, 1300°С)								2387 (24 ГПа, 1400°С)					
	m GLOSS			m Pd					m GLOSS			m Pd		
зона	CaPrv	$\delta$	D	CaPrv	Cb	Mws	D	SuB	Sti	Bdm	D	Bdm	Cb	CaPrv
фаза	CaPrv	$\delta$	D	CaPrv	Cb	Mws	D	SuB	Sti	Bdm	D	Bdm	Cb	CaPrv
SiO <sub>2</sub>	51,54	13,08	45,06	50,81	0,11	0,11	58,23	27,45	97,61	50,05	45,47	54,70	0,11	52,52
TiO <sub>2</sub>	1,36	0,82	0,09	1,23	-	-	-	0,09	-	0,65	0,07	0,39	-	0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	58,42	17,28	0,16	0,11	0,21	3,44	0,48	1,20	7,41	18,18	6,62	0,17	0,28
FeO	0,27	6,17	4,85	0,36	2,46	70,66	4,40	6,95	0,12	7,79	2,91	3,82	1,96	0,56
MnO	-	-	-	-	0,07	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,12	7,33	20,71	0,37	39,03	27,57	22,02	57,88	0,12	33,49	19,08	35,43	37,41	0,83
CaO	46,30	0,08	-	44,85	-	-	0,11	-	-	-	0,04	0,07	0,09	45,28
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,14	-	0,27	-	1,77	0,30	-	-	-	-	-	-	0,26
K <sub>2</sub> O	0,08	0,12	-	0,09	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	0,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,26	-	-	0,16	0,40	-	-	0,23	0,79	0,19	-	-
Сумма	100,06	86,16	88,25	98,14	41,78	100,95	89,10	92,85	99,05	99,62	86,54	101,22	39,74	100,11
H <sub>2</sub> O	-	14,70	12,93	-	-	-	10,63	5,63	-	-	13,10	-	-	-

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O

O	3	*	*	3	-	1	*	*	2	3	*	3	-	3
Si	0,994	0,132	1,344	0,997	-	0,001	1,746	2,971	0,988	0,879	1,385	0,922	-	1,007
Ti	0,020	0,006	0,002	0,018	-	-	-	0,007	-	0,009	0,002	0,005	-	0,004
Al	0,002	0,694	0,607	0,004	-	0,002	0,122	0,061	0,014	0,153	0,653	0,132	-	0,006
Fe	0,004	0,052	0,121	0,006	-	0,573	0,110	0,629	0,001	0,114	0,074	0,054	-	0,009
Mn	-	-	-	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,003	0,110	0,920	0,011	-	0,399	0,984	9,332	0,002	0,876	0,866	0,890	-	0,024
Ca	0,956	0,001	-	0,942	-	-	0,004	-	-	-	0,001	0,001	-	0,930
Na	0,011	0,003	-	0,010	-	0,033	0,017	-	-	-	-	-	-	0,010
K	0,002	0,002	-	0,002	-	-	0,008	-	-	-	-	-	-	0,002
Cr	-	-	0,006	-	-	0,001	0,009	-	-	0,003	0,019	0,003	-	-
Сумма	1,992	1,000	3,000	1,990	-	1,014	3,000	13,000	1,005	2,034	3,000	2,006	-	1,991
H	-	1,000	2,607	-	-	-	2,122	4,000	-	-	2,653	-	-	-

Обр.	3429-2 (24 ГПа, 1400°С)							3157-2 (24 ГПа, 1400°С)						
	m GLOSS			m Pd				m GLOSS				m Pd		
зона	CaPrv	$\delta$	D	CaPrv	Cb	Bdm	Bdm	Bdm	D	SuB	Mg-Egg	Bdm	CaPrv	Cb
фаза	CaPrv	$\delta$	D	CaPrv	Cb	Bdm	Bdm	Bdm	D	SuB	Mg-Egg	Bdm	CaPrv	Cb
SiO <sub>2</sub>	52,01	14,13	56,70	50,09	0,13	49,61	52,50	49,10	45,86	27,45	49,76	51,82	51,21	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,39	1,16	0,11	0,83	-	0,61	0,27	0,99	-	0,09	-	0,19	0,39	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	57,67	5,87	0,57	-	6,17	4,34	7,51	17,43	0,48	26,66	3,87	0,71	-
FeO	0,31	6,30	3,47	0,78	3,09	10,57	8,43	9,11	2,36	6,95	0,54	10,63	0,48	3,55
MnO	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,41	7,83	22,07	1,69	38,67	32,08	33,93	32,73	19,85	57,88	11,13	32,34	0,29	40,44
CaO	47,00	-	0,05	41,45	0,05	-	-	0,05	-	-	-	0,08	45,51	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,24	-	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0,09	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,45	-	-	0,59	0,40	0,17	0,49	-	1,32	0,79	-	-
Сумма	100,45	87,09	88,72	95,69	41,94	99,70	99,87	99,66	85,99	92,85	89,41	99,72	98,59	44,13
H <sub>2</sub> O	-	14,67	11,04	-	-	-	-	-	13,04	5,63	10,05	-	-	-

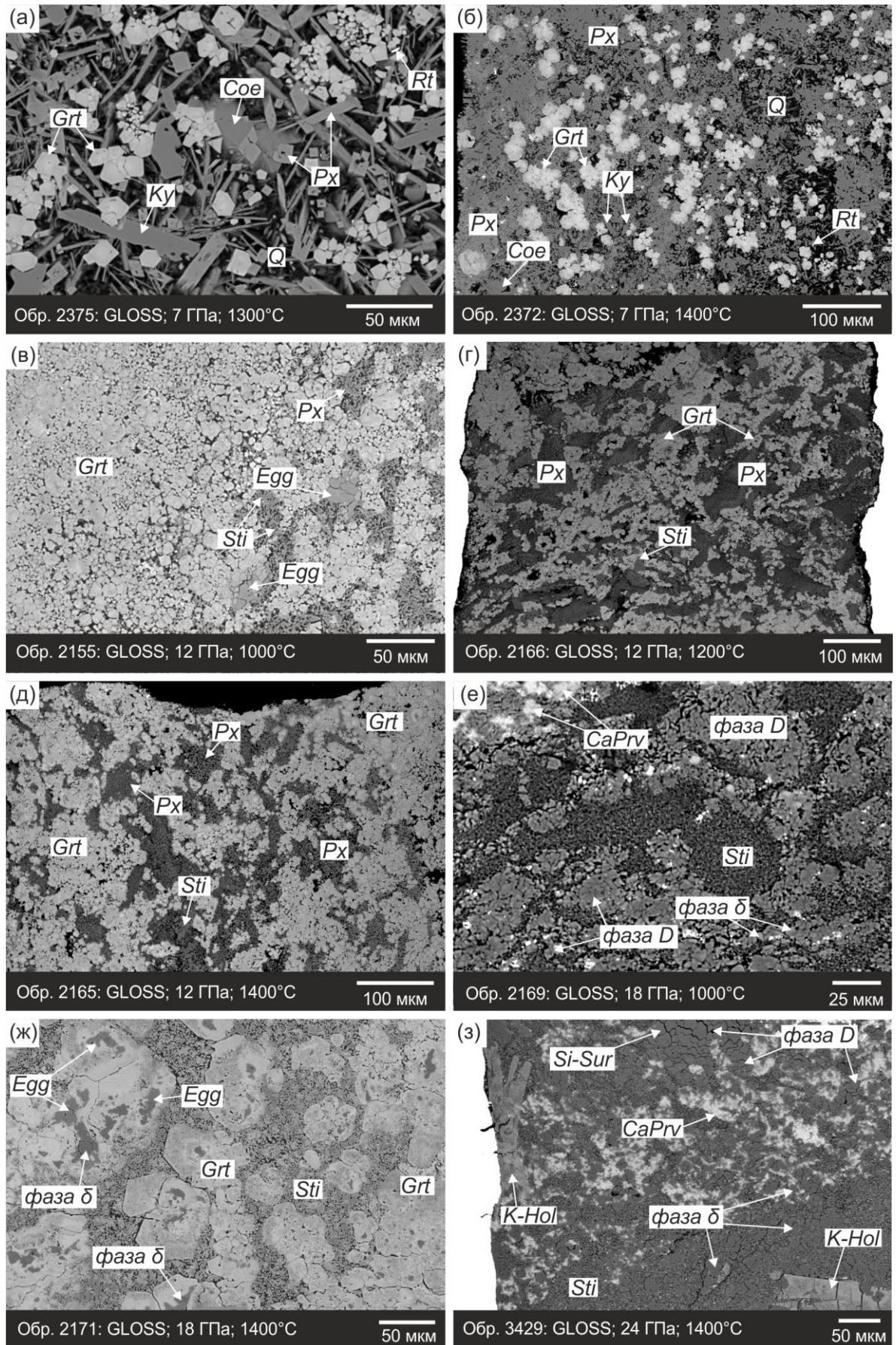
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O

O	3	*	*	3	-	3	3	3	*	*	*	3	3	-
Si	1,000	0,141	1,703	1,000	-	0,884	0,920	0,869	1,399	2,971	1,003	0,921	0,999	-
Ti	0,006	0,009	0,002	0,012	-	0,008	0,004	0,013	-	0,007	-	0,003	0,006	-
Al	-	0,680	0,208	0,013	-	0,130	0,090	0,157	0,627	0,061	0,633	0,081	0,016	-
Fe	0,005	0,053	0,087	0,013	-	0,157	0,124	0,135	0,060	0,629	0,009	0,158	0,008	-
Mn	-	-	-	-	-	0,001	-	0,000	-	-	-	-	-	-
Mg	0,012	0,117	0,987	0,050	-	0,851	0,886	0,862	0,902	9,332	0,334	0,856	0,008	-
Ca	0,967	-	0,002	0,886	-	-	-	0,001	-	-	-	0,002	0,951	-
Na	0,009	-	-	0,009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	0,002	-	-	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	0,011	-	-	0,008	0,006	0,002	0,012	-	-	0,011	-	-
Сумма	2,000	1,000	3,000	1,986	-	2,039	2,029	2,039	3,000	13,000	1,979	2,031	1,987	-
H	-	1,000	2,208	-	-	-	-	-	2,627	4,000	1,343	-	-	-

Примечание \* Концентрации воды в синтезированных водосодержащих фазах рассчитывались по содержанию OH<sup>-</sup> в их идеальных формулах



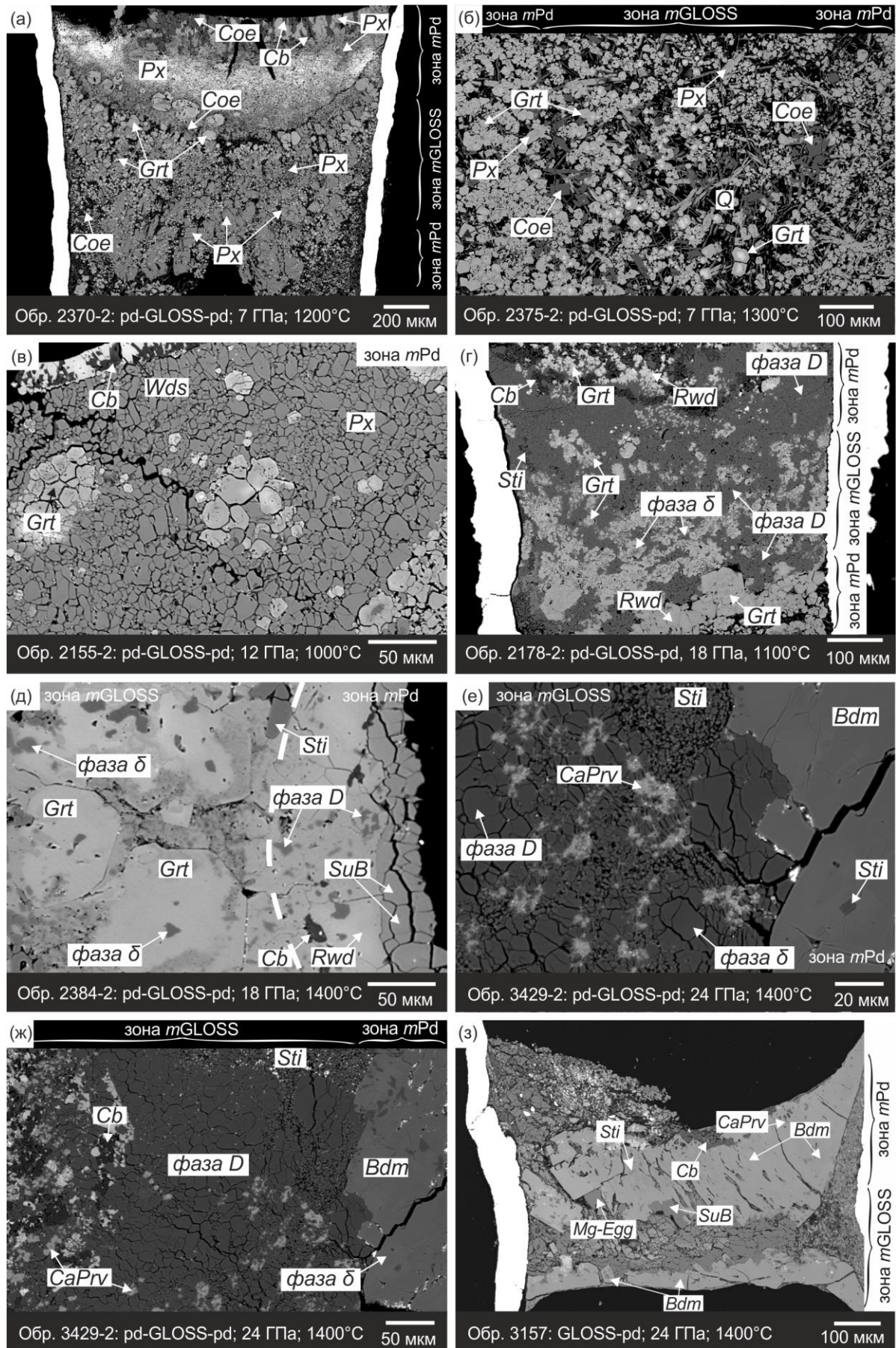
### Приложение 3



**Рис. 3.1.** Результаты экспериментов в системе GLOSS. Условия экспериментов указаны на рисунках. Изображения в отраженных электронах.



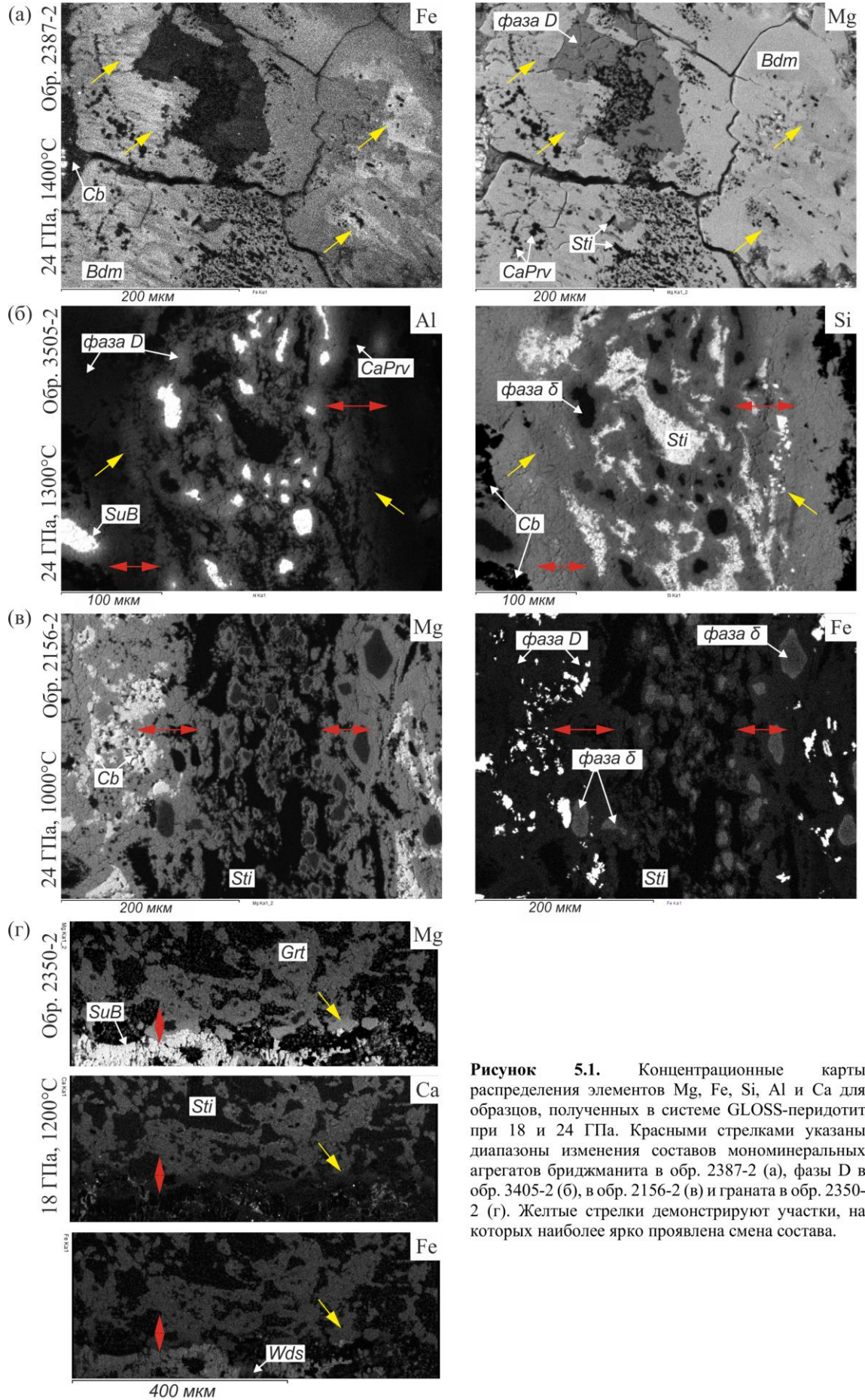
### Приложение 3 (продолжение)



**Рис. 3.2.** Результаты экспериментов в системе GLOSS-перидотит. Условия экспериментов указаны на рисунках. Изображения в отраженных электронах.



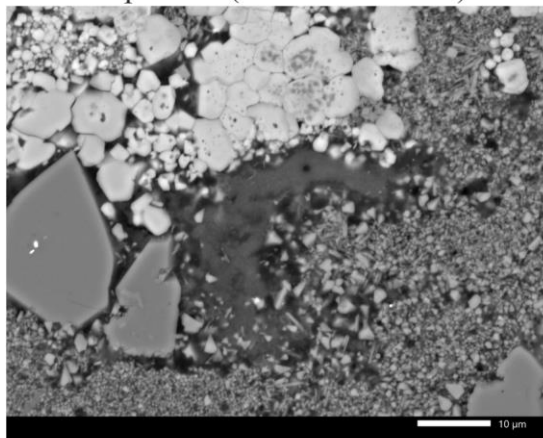
## Приложение 4



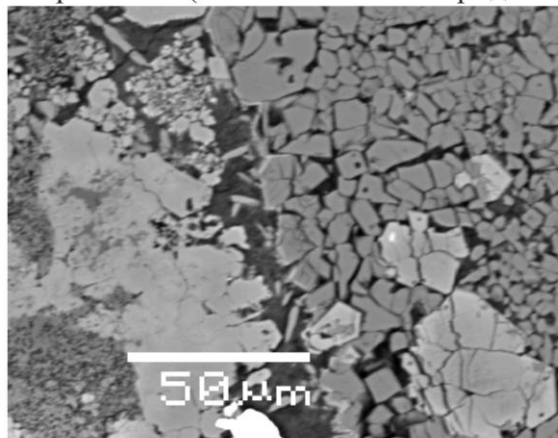
**Рисунок 5.1.** Концентрационные карты распределения элементов Mg, Fe, Si, Al и Ca для образцов, полученных в системе GLOSS-перидотит при 18 и 24 ГПа. Красными стрелками указаны диапазоны изменения составов мономинеральных агрегатов бриджманита в обр. 2387-2 (а), фазы D в обр. 3405-2 (б), в обр. 2156-2 (в) и граната в обр. 2350-2 (г). Желтые стрелки демонстрируют участки, на которых наиболее ярко проявлена смена состава.

## Приложение 5

Обр. 2178 (система GLOSS)



Обр. 2166-2 (система GLOSS-перидотит)

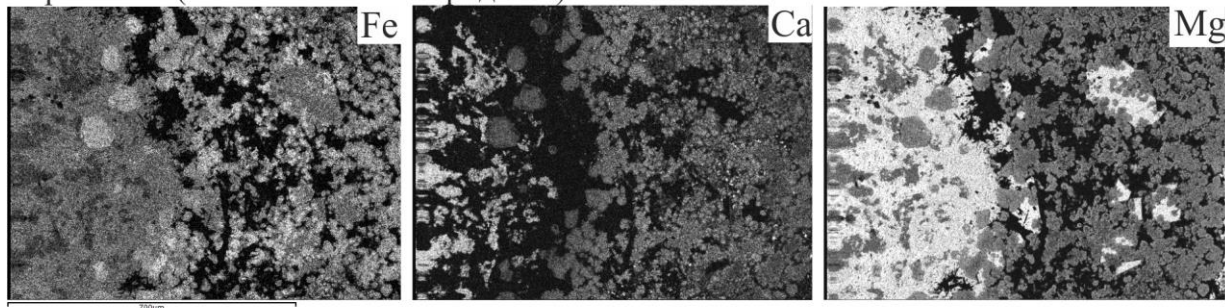


**Таблица 5.2.** Составы карбонат содержащих агрегатов

	2178	2166-2
SiO <sub>2</sub>	11,18	2,27
TiO <sub>2</sub>	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,26
FeO	0,44	1,53
MnO	0,12	0,13
MgO	1,89	3,22
CaO	9,57	17,09
Na <sub>2</sub> O	5,86	5,55
K <sub>2</sub> O	0,89	2,22
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,06
сумма	30,41	32,33

**Рисунок 5.1.** Фотографии в отраженных электронах высококальциевых карбонатных агрегатов, содержащих высокие содержания Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, обнаруженные в экспериментальной системе (а) GLOSS при 18 ГПа, 1100°C и (б) GLOSS-перидотит при 12 ГПа и 1200°C.

Обр. 2372-2 (система GLOSS-перидотит)



**Рисунок 5.2.** Концентрационные карты распределения элементов Fe, Ca и Mg в низкотемпературной части образца 2372-2, полученного в системе GLOSS-перидотит при 7 ГПа, 1400°C.

## Приложение 6

**Таблица 6.1.** Представительные составы фаз, обнаруженные в экспериментальных системах перидотит–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O и базальт–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O при 7 ГПа, 900-1200°C

Компонент	<i>перидотит–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +H<sub>2</sub>O</i>									
	Обр. 142 (900°C)					Обр. 141 (1000°C)				
	<i>Grt</i>	<i>Phl</i>	<i>Ol</i>	<i>Cb</i>	<i>K-Rct</i>	<i>Grt</i>	<i>Phl</i>	<i>Ol</i>	<i>Cb</i>	<i>K-Rct</i>
SiO <sub>2</sub>	39,2	41,17	36,58	-	53,23	39,19	41,42	38,18	-	48,85
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,68	9,85	0,09	-	0,12	22,03	8,24	0,04	-	0,30
FeO	20,89	7,12	21,93	9,51	7,19	19,75	6,77	21,41	9,95	5,12
MgO	12,78	22,78	38,75	35,47	18,33	13,97	21,96	37,90	36,63	21,83
CaO	2,81	0,25	0,12	0,05	6,96	2,91	0,91	0,46	0,16	5,26
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,04	-	0,01	1,13	0,04	0,05	0,06	-	1,04
K <sub>2</sub> O	-	10,75	0,37	0,04	8,31	-	10,53	0,7	0,02	8,06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,14	0,61	0,07	0,23	0,30	0,26	0,47	0,12	0,27
Total	100,56	92,10	98,46	45,15	95,50	98,19	90,14	99,22	46,88	90,73

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов кислорода

O	12	22	4	*	12	22	4	*
Si	2,908	6,163	0,972	8,000	2,974	6,336	1,003	8,000
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	2,157	1,738	0,003	0,021	1,970	1,485	0,001	0,047
Fe	1,295	0,891	0,487	0,893	1,253	0,866	0,470	0,573
Mg	1,412	5,080	1,534	4,058	1,579	5,004	1,482	4,351
Ca	0,223	0,040	0,003	1,105	0,236	0,149	0,013	0,943
Na	0,004	0,012	-	0,325	0,006	0,015	0,003	0,337
K	-	2,052	0,012	1,571	-	2,054	0,023	1,720
Cr	0,010	0,017	0,013	0,027	0,018	0,031	0,010	0,029
Total	8,009	15,992	3,024	16,000	8,036	15,940	3,005	16,000

**Таблица 6.1.** (Продолжение)

Компонент	<i>перидотит–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +H<sub>2</sub>O</i>									
	Обр. 139 (1100°C)					Обр. 137 (1200°C)				
	<i>Grt</i>	<i>Phl</i>	<i>Cb</i>	<i>K-Rct</i>	<i>Grt</i>	<i>Phl</i>	<i>Ol</i>	<i>Cb</i>	<i>K-Rct</i>	
SiO <sub>2</sub>	40,88	47,82	-	49,98	40,42	47,47	39,37	-	53,57	
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,21	6,13	-	0,23	21,66	3,79	-	-	0,77	
FeO	15,12	6,28	9,05	4,10	19,26	5,6	14,29	9,36	5,5	
MgO	17,98	23,53	35,43	20,22	15,5	21,53	45,3	36,41	20,17	
CaO	3,26	0,13	0,12	5,94	2,99	0,75	0,06	0,35	6,74	
Na <sub>2</sub> O	-	0,02	-	0,78	-	0,03	-	-	0,72	
K <sub>2</sub> O	-	10,94	0,08	8,51	-	10,85	0,07	-	9,39	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,43	0,05	0,51	0,66	0,60	0,33	-	0,57	
Total	99,85	95,28	44,73	90,27	100,49	90,62	99,42	46,12	97,43	

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов кислорода

O	12	22	*	12	22	4	*
Si	2,984	6,813	8,000	2,989	7,111	0,993	8,000
Ti	-	-	-	-	-	-	-
Al	1,910	1,029	0,040	1,887	0,669	-	0,126
Fe	0,923	0,748	0,501	1,190	0,701	0,301	0,638
Mg	1,955	4,994	4,401	1,707	4,805	1,701	4,173
Ca	0,255	0,020	1,019	0,237	0,120	0,002	1,052
Na	-	0,006	0,242	-	0,009	-	0,203
K	-	1,988	1,738	-	2,073	0,002	1,745
Cr	0,023	0,048	0,059	0,039	0,071	0,007	0,063
Total	8,050	15,645	16,000	8,049	15,563	3,005	16,000



## Приложение 6 (продолжение)

**Таблица 6.1.** (Продолжение)

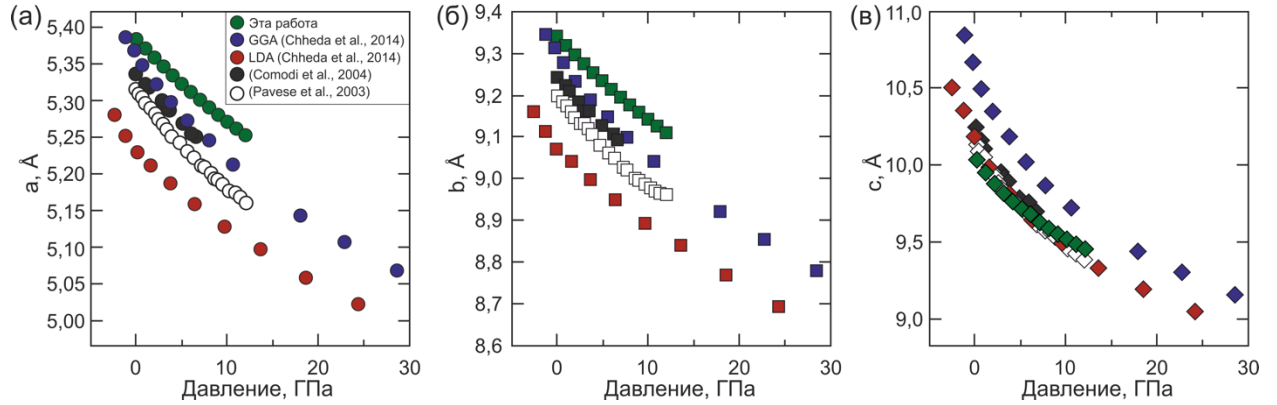
Компонент	<i>базальт-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +H<sub>2</sub>O</i>										
	Обр. 150 (900°C)			Обр. 144 (1000°C)				Обр. 149 (1100°C)			
	<i>Wad</i>	<i>Cb</i>	<i>Acel</i>	<i>Wad</i>	<i>Cb</i>	<i>Acel</i>	<i>Grt</i>	<i>Wad</i>	<i>Cb</i>	<i>Acel</i>	<i>Grt</i>
SiO <sub>2</sub>	70,39	-	53,00	70,95	-	54,87	36,34	69,99	-	56,66	38,91
TiO <sub>2</sub>	0,16	-	0,31	0,28	0,1	0,83	3,02	1,01	-	1,26	2,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	19,96	-	-	12,12	22,2	-	-	11,58	20,67
FeO	0,17	0,23	5,35	0,53	15,28	4,49	15,55	0,35	22,68	5,51	17,05
MgO	-	-	3,99	0,05	29,05	7,48	3,43	-	26,86	7,51	5,88
CaO	0,12	53,96	0,19	0,18	4,66	0,84	19,3	0,30	4,24	0,17	16,19
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	27,34	0,35	11,02	26,45	0,17	10,76	-	27,86	0,1	11,53	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	98,18	54,54	93,82	98,44	49,26	91,41	99,84	99,51	53,88	94,22	100,72
Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов кислорода											
O	9		22	9		22	12	9		22	12
Si	3,991		7,315	3,994		7,784	2,809	3,940		7,839	2,960
Ti	0,007		0,032	0,012		0,089	0,175	0,043		0,131	0,116
Al	-		3,246	-		2,026	2,022	-		1,888	1,853
Fe	0,008		0,617	0,025		0,532	1,005	0,016		0,637	1,084
Mg	-		0,820	0,004		1,581	0,395	-		1,548	0,666
Ca	0,007		0,028	0,011		0,128	1,598	0,018		0,025	1,319
Na	-		-	-		0,005	-	-		-	-
K	1,977		1,940	1,899		1,947	-	2,000		2,034	-
Cr	-		-	-		-	-	-		-	-
Total	5,990		13,999	5,945		14,091	8,004	6,017		14,103	7,998

\* - формула К-рихтерита нормирована на 1 (Si) + 5 (Al+Fe+Mg), соответственно. Сумма катионов включает сумму щелочных компонентов, где (K+Ca+Na) = 3.

## Приложение 7

**Таблица 7.1.** Результаты моделирования структуры  $\text{KMg}_3(\text{Al}_{1,08}\text{Si}_{2,92})\text{O}_{12}\text{H}_2$  в сравнении с экспериментальными данными из работы [Redhammer, Roth, 2002].

Параметр	Эксперимент	Расчет	Разница, (%)
Объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	496,914	496,8960	-0,018 (0,00)
a, Å	5,3158	5,3867	0,0709 (1,33)
b, Å	9,2036	9,3417	0,1381 (1,50)
c, Å	10,3100	10,0382	-0,2719 (-2,64)
α, градусы	90,000	90,000	0,000 (0,00)
β, градусы	99,891	100,356	0,465 (0,47)
γ, градусы	90,000	90,000	0,000 (0,00)
Al x	0,57651	0,56883	0,00768
y	0,16674	0,16662	0,00012
z	0,22952	0,21472	0,01480
Si x	0,57651	0,56883	0,00768
y	0,16674	0,16662	0,00012
z	0,22952	0,21472	0,01480
Mg(M1) x	0,00000	0,00000	0,00000
y	0,50000	0,50000	0,00000
z	0,50000	0,50000	0,00000
Mg(M2) x	0,00000	0,00000	0,00000
y	0,83171	0,83181	0,00010
z	0,50000	0,50000	0,00000
K x	0,00000	0,00000	0,00000
y	0,00000	0,00000	0,00000
z	0,00000	0,00000	0,00000
O1 x	0,83048	0,81042	0,02007
y	0,22662	0,24198	0,01536
z	0,17165	0,16460	0,00705
O2 x	0,50995	0,53763	0,02768
y	0,00000	0,00000	0,00000
z	0,17174	0,16458	0,00716
O3 x	0,63068	0,62559	0,00509
y	0,16673	0,16660	0,00013
z	0,39172	0,37930	0,01242
O4 x	0,13248	0,12350	0,00898
y	0,00000	0,00000	0,00000
z	0,39880	0,37866	0,02014
H x	0,11100	0,08076	0,03024
y	0,00000	0,00000	0,00000
z	0,31800	0,29696	0,02104
<b>Межатомные расстояния, Å</b>			
Атомы	Эксперимент	Расчет	
Al-O	O1: 1×1,6610, 1×1,6618 O2: 1×1,6621, O3: 1×1,6474	O1: 1×1,6334, 1×1,6363 O2: 1×1,6352, O3: 1×1,6252	
Si-O	O1: 1×1,661, 1×1,6618, O2: 1×1,6621, O3: 1×1,6474	O1: 1×1,6334, 1×1,6363, O2: 1×1,6352, O3: 1×1,6252	
Mg(M1)-O	O3: 4×2,0857, O4: 2×2,0506	O3: 4×2,1547, O4: 2×2,1699	
Mg(M2)-O	O3: 2×2,0738, 2×2,0851, O4: 2×2,0582	O3: 2×2,1453, 2×2,1581, O4: 2×2,1647	
K-O	O1: 4×2,9736, O2: 2×2,9723	O1: 4×3,0805, O2: 2×3,0653	
H-O4	1×0,8212	1×0,8110	



**Рис. 7.1.** Изменение параметров решетки флогопита, смоделированного в настоящем исследовании, с давлением: (а) – параметр  $a$ , (б) - параметр  $b$ , (в) – параметр  $c$ , в сравнении с рентгеноструктурными данными из работ [Pavese et al., 2003; Comodi et al., 2004] и результатами моделирования из первых принципов [Chheda et al., 2014] двумя методами: LDA (приближение локальной плотности) и GGA (обобщенное градиентное приближение).

**Таблица 7.2.** Параметры взаимодействия (Маргулеса) твердых растворов, рассчитанные в приближении бесконечного разбавления (кДж)

Схема изоморфизма	$Q_1$	$Q_2$
$IV(Si^{4+}) = IV(Ti^{4+})$	30,547	39,711
$VI(Mg^{2+}) + 2IV(Si^{4+}) = VI(Ti^{4+}) + 2IV(Al^{3+})$	22,808	24,234
$VI(Mg^{2+}) + 2IV(Al^{3+}) = VI(\square) + 2IV(Ti^{4+})$	31,972	21,637
$2VI(Mg^{2+}) = VI(Ti^{4+}) + VI(\square)$	69,850	54,577
$IV(Al^{3+}) = IV(Cr^{3+})$	5,091	2,036
$VI(Mg^{2+}) + IV(Si^{4+}) = VI(Cr^{3+}) + IV(Al^{3+})$	13,237	17,310
$3VI(Mg^{2+}) = VI(Al^{3+}) + VI(Cr^{3+}) + VI(\square)$	11,710	9,673
$3VI(Mg^{2+}) = 2VI(Cr^{3+}) + VI(\square)$	46,533	36,065



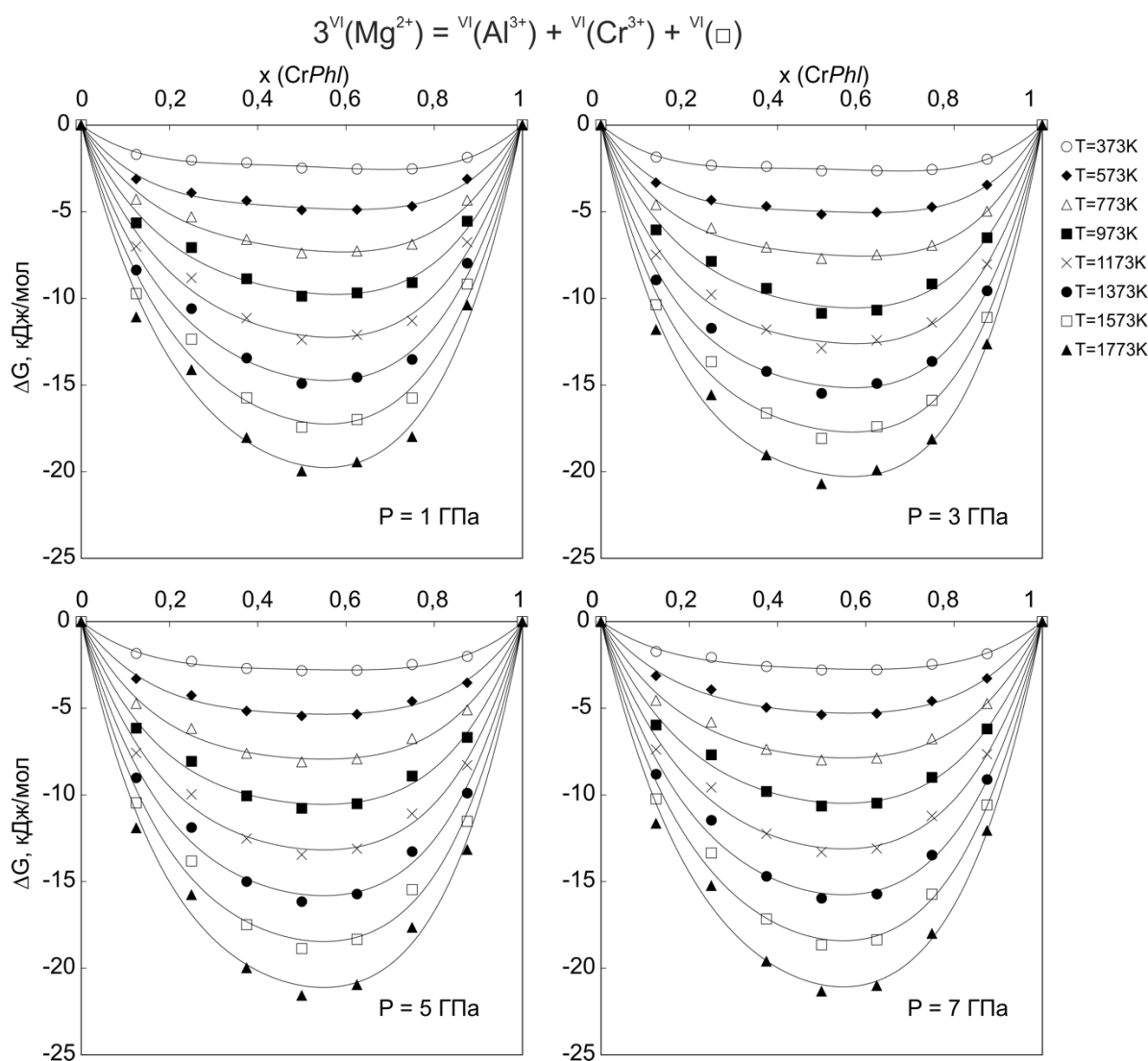
**Таблица 7.3.** Структурные энергии и энергии дефектообразования при вхождении примеси во флогопит по рассматриваемым схемам, рассчитанные двумя различными методами. Энергии вхождения примеси изолированного дефекта рассчитаны для каждого рассматриваемого замещения флогопита и его гипотетического минала и нормированы на 1 формулу.

Механизм дефектообразования	Расчет/ Метод	Энергия дефекта, эВ	Количество конфигураций	Энергия дефекта, эВ	Количество конфигураций
${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}(\text{Mg}_2\text{Ti})(\text{Al}_3\text{Si})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-275,35	
	Сверхячейка 4×2×2	3,364	9	-3,211	9
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	3,406 3,417	9 18	-3,253 -3,261	9 18
$2{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}(\text{MgTi}\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-308,16	
	Сверхячейка 4×2×2	-11,220	13	11,822	12
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	-11,210 -11,056	7 20	11,833 11,665	8 20
${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{VI}}(\square) + 2{}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}(\text{Mg}_{2,5}\square_{0,5})\text{TiSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-298,15	
	Сверхячейка 4×2×2	-4,343	5	4,165	4
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	-4,309 -3,987	3 8	4,483 4,517	4 8
${}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{IV}}(\text{Ti}^{4+})$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{KMg}_3\text{AlTi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-263,97	
	Сверхячейка 4×2×2	7,269	7	-7,037	7
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	7,219 7,233	7 14	-6,985 -7,006	7 14
${}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Si}^{4+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+})$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}(\text{Mg}_2,\text{Cr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-282,27	
	Сверхячейка 4×2×2	1,632	11	-1,423	10
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	1,574 1,593	5 16	-1,481 -1,444	6 16
$3{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = 2{}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}(\text{Cr}_2,\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-302,80	
	Сверхячейка 4×2×2	-5,684	10	6,018	10
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	-5,742 -5,723	5 15	5,981 5,963	5 15
$3{}^{\text{VI}}(\text{Mg}^{2+}) = {}^{\text{VI}}(\text{Al}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) + {}^{\text{VI}}(\square)$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{K}(\text{Al},\text{Cr},\square)_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-303,48	
	Сверхячейка 4×2×2	-6,009	10	6,094	10
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	-6,059 -6,023	5 15	6,075 6,127	5 15
${}^{\text{IV}}(\text{Al}^{3+}) = {}^{\text{IV}}(\text{Cr}^{3+})$		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		$\text{KMg}_3\text{CrSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Структурная энергия, eV	-285,3		-282,83	
	Сверхячейка 4×2×2	2,443	10	-2,388	10
	Сверхячейка 6×3×3 Мотт-Литтлтон	2,429 2,479	5 15	-2,403 -2,354	5 15

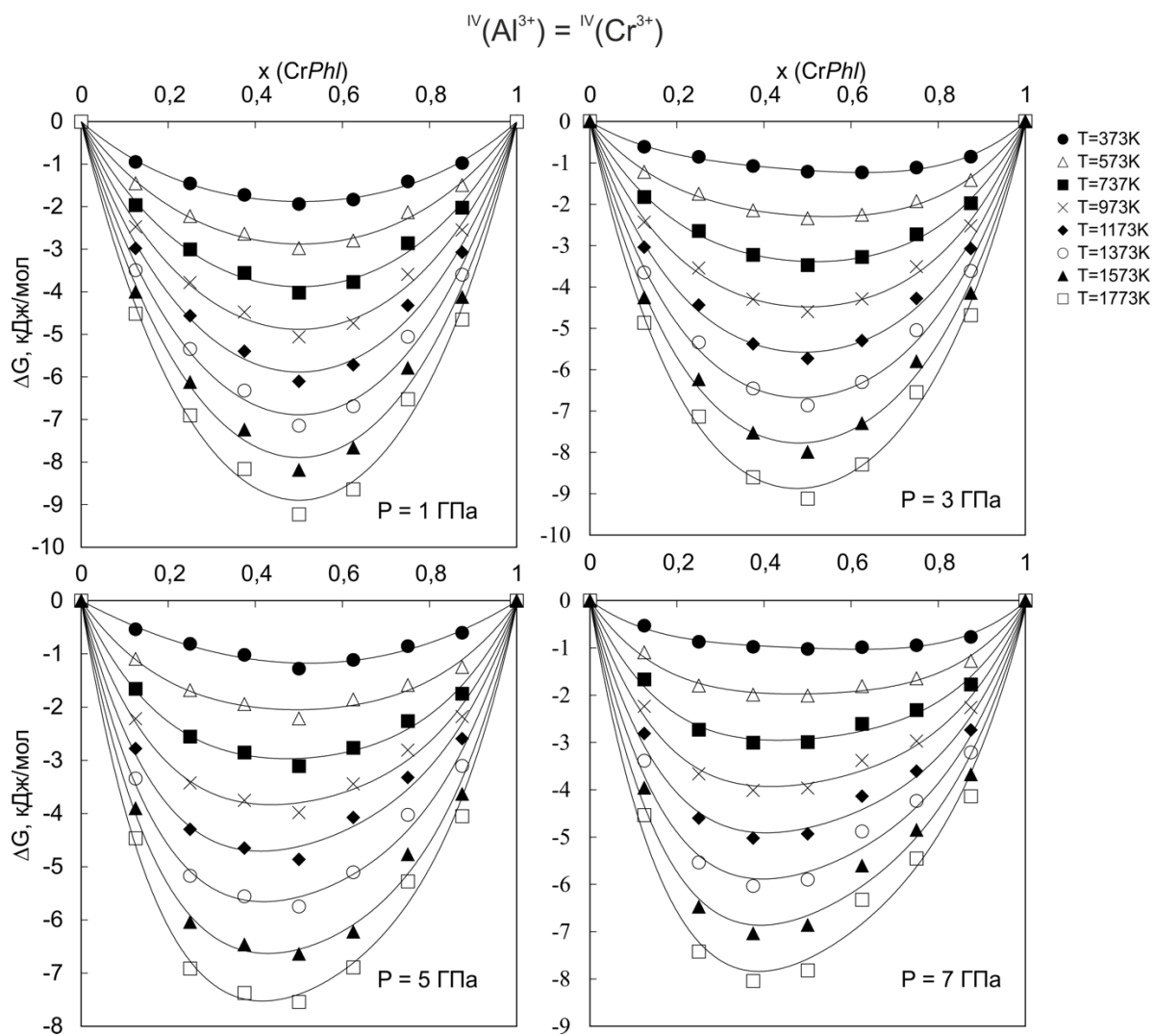
**Таблица 7.4.** Критические температуры и соответствующие им составы твердых растворов в исследуемом диапазоне давлений при замещении по схемам:  $3^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = 2^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$  и  $^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Ti}^{4+}) + 2^{IV}(\text{Al}^{3+})$

Схема изоморфизма	$P$ , ГПа	$T$ критическая, К	$X$ , мол
$3^{VI}(\text{Mg}^{2+}) = 2^{VI}(\text{Cr}^{3+}) + ^{VI}(\square)$	1	1370	0,503
	3	1090	0,468
	5	1059	0,495
	7	1066	0,483
$^{VI}(\text{Mg}^{2+}) + 2^{IV}(\text{Si}^{4+}) = ^{VI}(\text{Ti}^{4+}) + 2^{IV}(\text{Al}^{3+})$	1	712	0,588
	3	746	0,568
	5	902	0,553
	7	1045	0,612

Критические температуры рассчитаны, как максимум полиномиальной функции построенных сольвусов.



**Рис. 7.2**  $G$ - $x$  сечения серий твердых растворов флогопита  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}$ -флогопита  $\text{K}(\text{Al},\text{Cr},\square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  при  $P = 1, 3, 5$  и  $7$  ГПа и в диапазоне температур:  $373\text{--}1773\text{K}$ , демонстрирующие полную смесимость при комнатной температуре.



**Рис. 7.3**  $G$ - $x$  сечения серий твердых растворов флогопита  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и Cr-флогопита  $\text{KMg}_3\text{CrSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  при  $P = 1, 3, 5$  и  $7 \text{ ГПа}$  и в диапазоне температур:  $373\text{--}1773\text{K}$ , демонстрирующие полную смешимость при комнатной температуре.

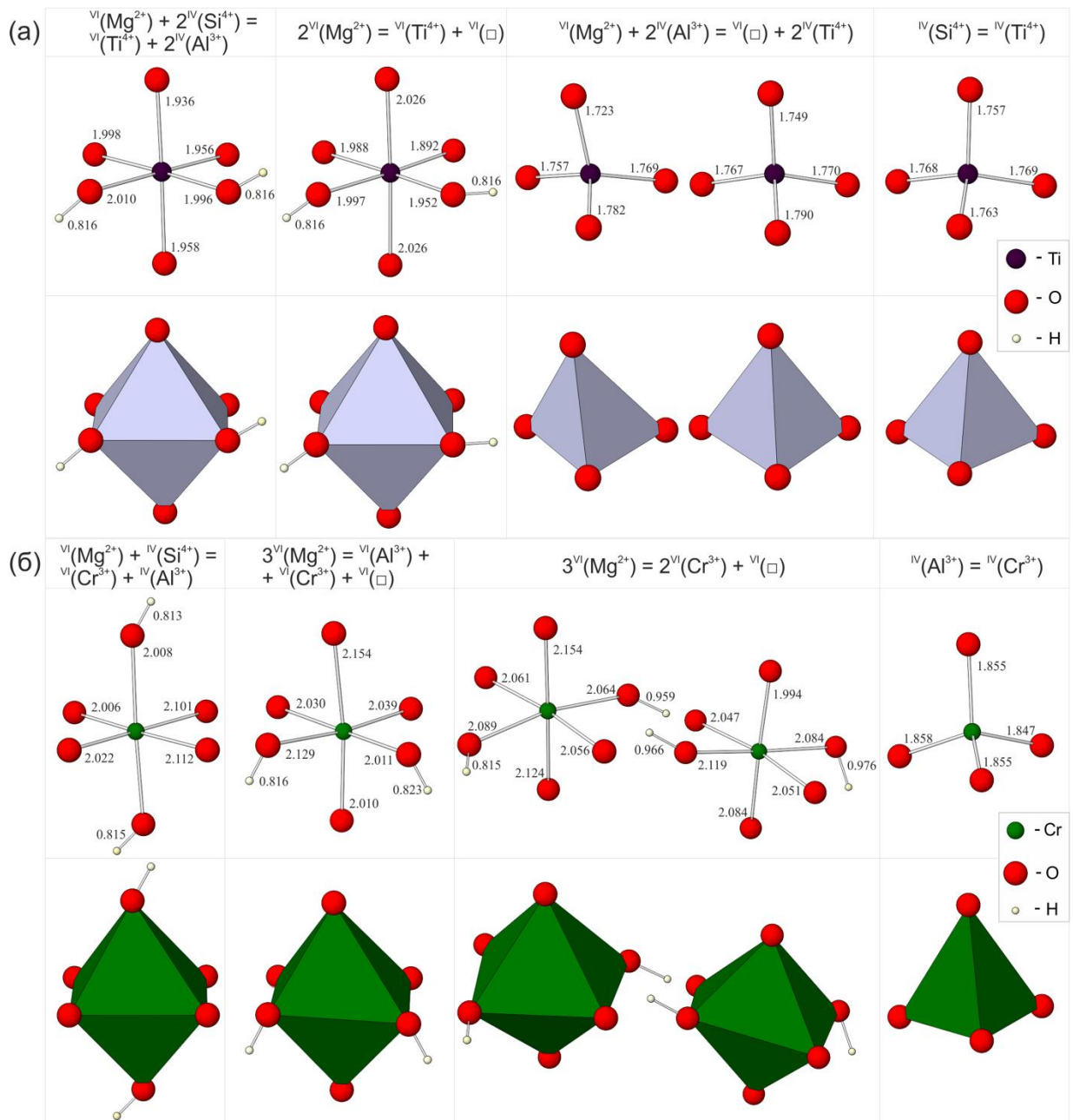
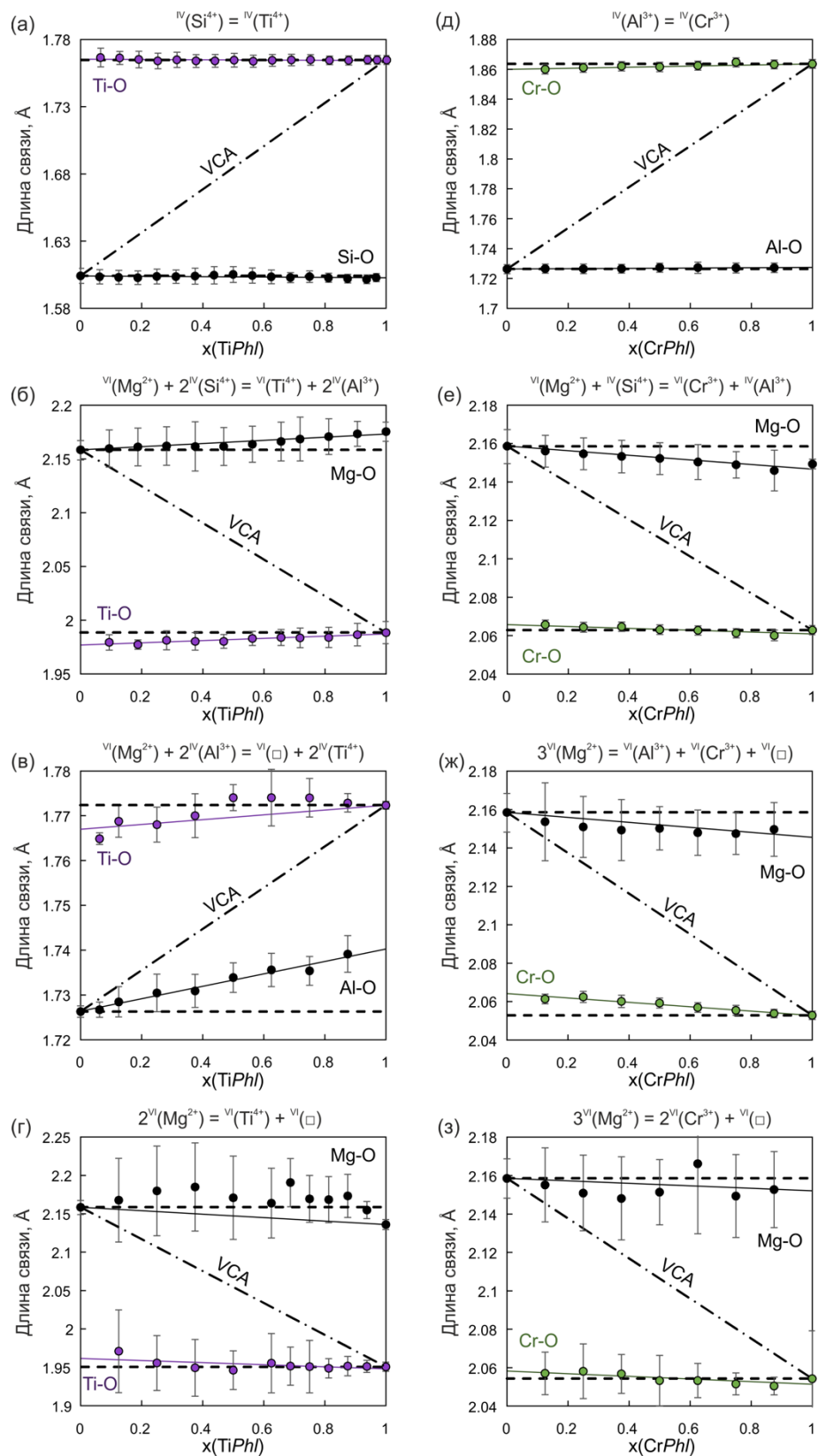


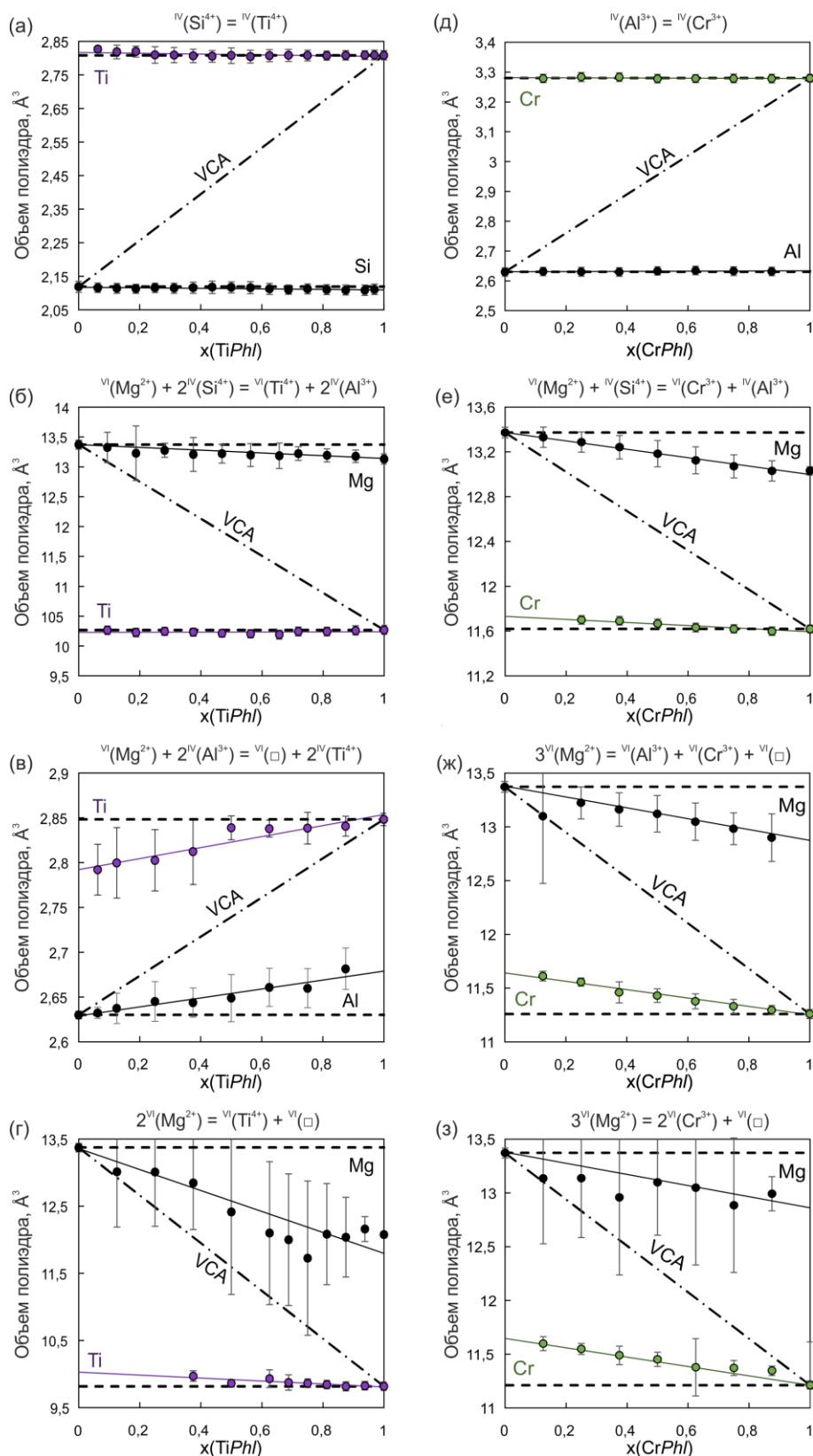
Рис. 7.4. Ближайшее окружение и геометрия дефектных полиэдров ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в структуре флогопита.

Таблица 7.5. Значения отклонений параметров структуры и объема сверхъчейки  $4 \times 2 \times 2$  от аддитивности.

Схема	$(\text{Si}^{4+})^{\text{IV}} = (\text{Ti}^{4+})^{\text{IV}}$	$(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} + 2(\text{Si}^{4+})^{\text{IV}} =$ $(\text{Ti}^{4+})^{\text{VI}} + 2(\text{Al}^{3+})^{\text{IV}}$	$(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} + 2(\text{Al}^{3+})^{\text{IV}} =$ $(\square)^{\text{VI}} + 2(\text{Ti}^{4+})^{\text{IV}}$	$2(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} = (\text{Ti}^{4+})^{\text{VI}} + (\square)^{\text{VI}}$
$\Delta a, \text{Å}$	0 – 0,025	-0,005 – 0,022	-0,333 - 0	-0,072 – 0,145
$\Delta b, \text{Å}$	-0,005 – 0,017	-0,058 – 0,032	0 – 0,273	-0,015 – 0,145
$\Delta c, \text{Å}$	-0,019 – 0,020	-0,032 – 0,014	-0,163 – 0,040	0 – 0,146
$\Delta V, \text{Å}^3$	-13,347 – 9,669	-18,650 – 17,530	-96,74 – 14,34	0 – 188,3
Схема	$(\text{Al}^{3+})^{\text{IV}} = (\text{Cr}^{3+})^{\text{IV}}$	$(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} + (\text{Si}^{4+})^{\text{IV}} =$ $(\text{Cr}^{3+})^{\text{VI}} + (\text{Al}^{3+})^{\text{IV}}$	$3(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} = (\text{Al}^{3+})^{\text{VI}} +$ $(\text{Cr}^{3+})^{\text{VI}} + (\square)^{\text{VI}}$	$3(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} = 2(\text{Cr}^{3+})^{\text{VI}} + (\square)^{\text{VI}}$
$\Delta a, \text{Å}$	0 – 0,012	-0,001 – 0,008	-0,002 – 0,014	0 – 0,023
$\Delta b, \text{Å}$	-0,009 – 0	-0,039 – 0	0 – 0,063	0 – 0,074
$\Delta c, \text{Å}$	-0,006 – 0	-0,008 – 0,028	-0,104 – 0	-0,067 – 0
$\Delta V, \text{Å}^3$	-1,046 – 0,405	-28,122 – 0	-23,460 – 3,106	-4,712 – 21,853



**Fig. 7.5.** Изменение межатомных расстояний Ti-O, Cr-O, Mg-O, Si-O, Al-O во флогопите и его Ti- и Cr-содержащих миналах: (а)  $KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$ ; (б)  $K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$ ; (в)  $K_2(Mg_{5,\square})Ti_2Si_6O_{20}(OH)_4$ ; (г)  $K(Mg,Ti,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ; (д)  $KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$ ; (е)  $K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ ; (ж)  $K(Al,Cr,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ; (з)  $K(Cr_2,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$  в зависимости от состава твердого раствора. Отрезки погрешностей на графиках показывают расчетное стандартное отклонение. Штрихпунктирная линия – модель VCA (virtual crystal approximation – приближение виртуального кристалла), в которой все структурные параметры усреднены в соответствии с составом. Горизонтальные пунктирные линии – модель чередования связей, в которой для всех атомов сохраняются их межатомные расстояния, объемы полиэдров и т.д. равными их значениям в чистых кристаллах. Сплошные линии отражают фактические изменения длин связей Ti-O, Cr-O и Mg-O, Al-O, Si-O.



**Рис. 7.6.** Изменение объемов координационных полиэдров Ti [ $\text{TiO}_4$ ], [ $\text{TiO}_6$ ], Cr [ $\text{CrO}_4$ ], [ $\text{CrO}_6$ ], Mg [ $\text{MgO}_6$ ], Si [ $\text{SiO}_4$ ], и Al [ $\text{AlO}_4$ ] во флогопите и его Ti- и Cr-содержащих миналах: (а)  $\text{KMg}_3\text{AlTi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ; (б)  $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Ti})(\text{Al}_3\text{Si})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ; (в)  $\text{K}_2(\text{Mg}_5, \square)\text{Ti}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ; (г)  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Ti}, \square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ; (д)  $\text{KMg}_3\text{CrSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ; (е)  $\text{K}(\text{Mg}_2, \text{Cr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ; (ж)  $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr}, \square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ; (з)  $\text{K}(\text{Cr}_2, \square)\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  в зависимости от состава твердого раствора. Отрезки погрешностей на графиках показывают расчетное стандартное отклонение. Штрихпунктирная линия – модель VCA (virtual crystal approximation – приближение виртуального кристалла), в которой все структурные параметры усреднены в соответствии с составом. Горизонтальные пунктирные линии – модель чередования связей, в которой для всех атомов сохраняются их межатомные расстояния, объемы полиэдров и т.д. равными их значениям в чистых кристаллах. Сплошные линии отражают фактические изменения объемов координационных полиэдров Ti, Cr, Mg, Al, Si.