РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского
(ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2020)

Москва

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)

D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2020)

ГЕОХИ

Moscow

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1
ББК 26.30 26.31
Т782

Ответственный редактор
проф. дгмн О.А. Луканин

Заместитель ответственного редактора
проф. дгмн О.Г. Сафонов

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Арискин
проф., дгмн А.В. Бобров
дгмн А.Р. Котельников
проф. дхн Ю.А. Литвин
дхн Е.Г. Осадчий
дгмн Ю.Н. Пальянов
дхн Б.Н. Рыженко
кгмн О.И. Яковлев
кхн Е.В. Жаркова

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2020. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2020, 345 с. ISBN 978-5-905049-24-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2020 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin

Deputy Editor-in-Chief
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

Executive Secretary
E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.V. Bobrov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev
Cand.of Chem.Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2020 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2020, 345 p.
ISBN 978-5-905049-24-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2020.

ISBN 978-5-905049-24-8

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2020

УДК 549.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ КАЛЬЦИОФЕРРИТА В СИСТЕМЕ Mg-Al-Cr-O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Искрина А.В.[1,2], Спивак А.В.[2], Бобров А.В.[1,2,3], Дубровинский Л.С.[4], Ерёмин Н.Н.[1], Марченко Е.И.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва, [2]Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, [3]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, [4]Баварский Геоинститут, Байройт, Германия (grigoryeva_av888@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF CALCIUM-FERRITE TYPE STRUCTURE PHASES IN THE SYSTEM Mg-Al-Cr-O IN THE TRANSITION ZONE AND LOWER MANTLE OF THE EARTH

Iskrina A.V.[1,2], Spivak A.V.[2], Bobrov A.V.[1,2,3], Dubrovinsky L.S.[4], Eremin N.N.[1], Marchenko E.I.[1] [1]

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, [2]D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, [3]Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, [4]Bavarian Research Institute of Experimental Geochemistry and Geophysics (BGI) Bayreuth, Germany (grigoryeva_av888@mail.ru)

Abstract. The phases $Mg(Al,Cr)_2O_4$ and $Mg(Cr,Al)_2O_4$ was synthesized in the system Mg-Al-Cr-O. These compounds were studied by optical microscopy, SEM and microprobe analysis. The structures were refined by the method of single-crystal X-ray diffraction. For the first time the Raman spectra for $Mg(Cr,Al)_2O_4$ was obtained. Both studied phases are stable in the transition zone and lower mantle and can be considered as potential aluminum concentrators in the Earth's deep geospheres.

Keywords: phase relations, postspinel phases, transition zone, lower mantle, HP-HT experiment, aluminum

Строение и состав глубинных оболочек Земли до сих пор являются дискуссионной и актуальной проблемой в геологии (Пущаровский, 2004; Oganov et al., 2005). В настоящее время на основе геофизических данных, аналитических данных по минеральному составу глубинных ксенолитов и включений в алмазах, а также теоретических и экспериментальных исследований фазовых превращений минералов построены модели строения и состава глубинных оболочек Земли (Irifune and Ringwood, 1993; Walter et al., 2008; Harte, Richardson, 2012). В рамках этих моделей фазы со стехиометрией AB_2O_4 и структурой кальциоферрита рассматриваются в качестве постшпинелевых фаз в переходной зоне и нижней мантии Земли. В фазы с такой структурой могут входить различные катионы, например, Cr, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Fe, Na, образуя при этом системы твердых растворов. Это говорит о том, что природные постшпинелевые фазы не являются однородными по составу (Kaminsky, 2017). На сегодняшний день известно несколько конечных членов твердых растворов $NaAlSiO_4$, $MgAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ (Liu, 1977; Irifune et al., 1991; Chen et al. 2003). Предполагается, что алюминаты со структурой кальциоферрита могут являться концентраторами алюминия в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли (Eremin et al., 2016).

Основная цель настоящей работы - экспериментальное изучение высокобарных фаз в системе Mg-Al-Cr-O в условиях переходной зоны и нижней мантии.

Эксперименты проводились на установках высокого давления с прессами усилиями 1000 тонн (Sumitomo) в Баварском Геоинституте, Германия. Для проведения экспериментов были подготовлены стартовые материалы, представляющие собой смеси, состоящие из чистых отожженных MgO, Al_2O_3 и Cr_2O_3 оксидов в стехиометрических соотношениях (1:0.3:0.7 и 1:0.7:0.3, соответственно). Порошки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем отжигали в платиновых тиглях в течение 24 часов при 1000°C. Полученную смесь закладывали в ампулу из платиновой фольги толщиной 0,25 мм. Опыты на многопуансонных прессах проводились с использованием стандартных сборок 10/5 и 7/3. Фазы $Mg(Al,Cr)_2O_4$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$ были синтезированы при давлениях 12, 14, 18 и 22 ГПа и температуре 1600˚C с выдержкой от 1 до 5 часов. Состав фаз был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в ИЭМ РАН. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Ток зонда ~10нА. Усреднение составов исследуемых фаз проводилось по 8 измерениям.

Определение структуры новообразованных фаз выполнено методом монокристальной рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Bruker SMART APEX CCD с Rigaku rotating anode (Rotor Flex FR-D, Mo-Kα radiation) и Osmic focusing X-ray optics в Баварском Геоинституте, Германия.

Раман-спектры экспериментальных образцов были получены на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с детектором охлаждения до -70C CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с мономерным лазером с длиной волны 532 нм в ИЭМ РАН.

В результате экспериментов при 12 и 14 ГПа получены образцы, в которых определена фаза состава $Mg(Al,Cr)_2O_4$ с превалирующим содержанием алюминия (> 41 мас.%). Размер полученной фазы не превышал 30 мкм, что затруднило дальнейшую работу с данными образцами.

В экспериментах при давлениях 18 и 22 ГПа синтезированы фазы $Mg(Al,Cr)_2O_4$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$. Фаза $Mg(Al,Cr)_2O_4$ представляет собой зеленый однородный образец с кристаллами размером от 30 до 100 мкм. Состав новообразованной фазы: MgO - 38.28; Al_2O_3 - 30.67; Cr_2O_3 - 31.05 мас.% ($Mg_{1.541}Al_{0.976}Cr_{0.663}O_4$). Установлено, что фаза имеет кальциоферритовый тип структуры, ромбическую сингонию и кристаллизуется в пространственной группе *Pnma*.

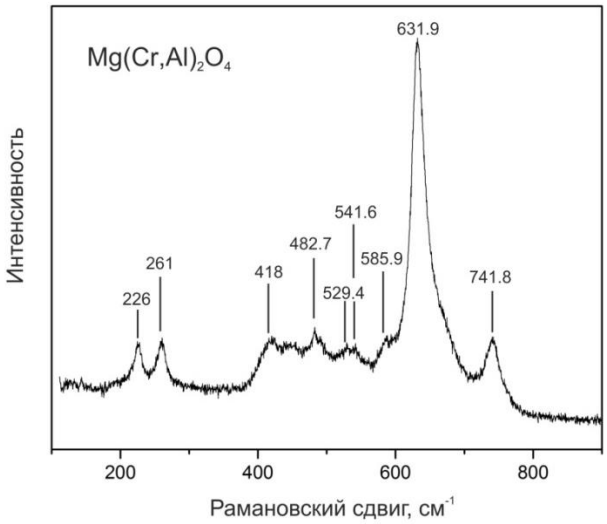

Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния для фазы $Mg(Cr,Al)_2O_4$.

Фаза $Mg(Cr,Al)_2O_4$ имеет насыщенный зеленый цвет из-за большего содержания хрома, чем в предыдущей фазе. Полученный образец однороден, наблюдаются кристаллы размером от 20 до 100 мкм с составом MgO - 22.56; Al_2O_3 - 16.27; Cr_2O_3 - 61.17 мас.% ($Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O_4$). Исследуемая фаза имеет структуру кальциотитаната ($CaTi_2O_4$), ромбическую сингонию и кристаллизуется в пространственной группе *Cmcm*. Дополнительная информация о структуре представлена в таблице 1. Также для фазы $Mg(Cr,Al)_2O_4$ получен спектр комбинационного рассеяния и определены положения основных пиков (Рис. 1).

Таблица 1. Структурные данные для фазы $Mg(Cr,Al)_2O_4$

	$Mg(Cr,Al)_2O_4$ (ромб.)
Формула	$Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O_4$
Пространственная группа	*Cmcm* (63)
Параметры ячейки	
a	2.8328
b	9.3956
c	9.5898
α	90°
β	90°
γ	90°
V	255.2407
Z	4
ρ (г/см^3)	4.5035

В ряду экспериментов с последовательным изменением соотношения крайних членов $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ в сторону увеличения содержания хромистой составляющей должен происходить структурный переход от фазы со структурой кальциоферрита ($CaFe_2O_4$) к фазе со структурой кальциотитаната ($CaTi_2O_4$) (Funamori et al., 1998). У $CaFe_2O_4$ - примитивная ячейка и пространственная группа *Pnma,* а у $CaTi_2O_4$ – центрированная ячейка и пространственная группа *Bbmm* (или *Cmcm*). В первой структуре позиция атома Mg в туннеле находится в центре, но немного «повернута» (к близлежащим туннелям), в то время как во второй структуре с центрированной ячейкой позиция атома Mg расположена строго прямо (Eremin et al., 2016).

В полученной нами фазе $Mg(Al,Cr)_2O_4$ содержания алюминия больше, чем хрома, поэтому образец кристаллизуется в структурном типе кальциоферрита, как и соединение $MgAl_2O_4$ (Akaogi et al., 1999). При увеличении содержания хрома, в соединении $Mg(Cr,Al)_2O_4$, структура меняется и происходит переход к структурному типу кальциотитаната. Уточнение конкретных параметров структурного перехода требует дополнительных исследований.

В результате проведенных экспериментальных работ по изучению высокобарных фаз в системе Mg-Al-Cr-O установлено, что в данной системе формируются новые фазы с переменным соотношением алюминия и хрома ($Mg_{1.541}Al_{0.976}Cr_{0.663}O_4$) и ($Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O_4$) со структурой кальциоферрита и кальциотитаната, соответственно. Показано, что новообразованные алюминаты стабильны в широком диапазоне давлений 12-22 ГПа и 1600°, что соответствует *PT*- параметрам переходной зоны. Изучаемые фазы, могут рассматриваться в качестве постшпинелевых фаз, а также фаз-концентраторов алюминия в глубинных оболочках Земли.

Работа выполнена в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова и в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

Литература

Пущаровский Д.Ю. Минеральные перестройки в глубинных геосферах // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 2004. №2. С. 3-10.

Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. High pressure transitions in the system $MgAl_2O_4$–$CaAl_2O_4$: a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle// Phys Earth Planet Int.1999. 115. P. 67–77.

Chen M., Shu J., Mao H.-K., Xie X., Hemley R. J. Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite //PNAS. 2003. 100(25). P. 14651–14654.

Eremin N. N., Grechanovsky A. E., Marchenko E. I. Atomistic and ab initio modeling of $CaAl_2O_4$ high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions// Crystallography Reports. 2016. 61(3). P. 432–442.

Funamori N., Jeanloz R., Nguyen J. H., Kavner A., Caldwell A.W. High-pressure transformations in $MgAl_2O_4$// J. Geophys Res. 1998. 103. P. 20813—20818.

Harte B., Richardson S. Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland// Gondwana Research. 2012. 21. P. 236-245.

Irifune, T., Fujino, K., & Ohtani, E. A new high-pressure form of $MgAl_2O_4$// Nature. 1991. 349 (6308), P. 409–411.

Irifune, T., & Ringwood, A. E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle// Earth and Planetary Science Letters. 1993. 117(1–2), P. 101–110.

Kaminsky F.V. The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure// Springer Geology. 2017. P. 340.

Liu L. High pressure $NaAlSiO_4$: The first silicate calcium ferrite isotype// Geophysical Reseach Letters. 1977. 4(5). P. 183–186.

Oganov A.R., Price G.D., Scandolo S. Ab initio theory of planetary materials // Z. Kristallogr. 2005. Bd. 220. S. 531-548.

Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust// Nature. 2008. 454. P. 622-626.