# МИНЕРАЛЫ ТИТАНА И ИХ АССОЦИАЦИИ В МАНТИИ ЗЕМЛИ: ОБЗОР ПРИРОДНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 2021 г. Е. А. Матросова<sup>а, \*</sup>, А. В. Бобров<sup>а, b, c</sup>, Л. Бинди<sup>d</sup>, Д. Ю. Пущаровский<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия <sup>с</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Акад. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия <sup>d</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, 50121 Florence, Italy

> \*e-mail: ekaterina.a.sirotkina@gmail.com Поступила в редакцию 17.12.2020 г. После доработки 02.03.2021 г. Принята к публикации 05.03.2021 г.

В статье приведен обзор имеющихся сведений о составе и распространенности титансодержащих фаз в мантии Земли. Основное внимание уделено обсуждению природных минералов: приведены особенности минералогии мантийных титансодержащих фаз (рутил, FeTiO<sub>3</sub> ильменит, гранат, пироксен, шпинель и постшпинелевые фазы, фазы со структурами ильменита и перовскита, армолколит), рассмотрены возможные механизмы вхождения титана в данные минералы, а также предельные концентрации титана в мантийных фазах. Обобщена новая экспериментальная информация о составе и условиях образования титансодержащих минералов и их фазовых ассоциаций на различных мантийных глубинах: рассмотрены фазовые отношения в Ti-содержащих системах (MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>  $\pm$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и влияние титана на параметры важнейших фазовых превращений в условиях мантии Земли. Согласование результатов экспериментов с природными данными позволяет уточнить особенности межфазового распределения титана и примесного состава глубинных геосфер Земли.

**Ключевые слова:** титан, мантия Земли, переходная зона мантии, эксперимент при высоких *PT*-параметрах

DOI: 10.31857/S0016752521080057

## введение

Для титана характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (0.2 мас. % TiO<sub>2</sub>; McDonough, Sun, 1995), хотя в перидотитах отмечается повышение содержания ТіО<sub>2</sub> до 0.8 мас. %. Еше более высокие значения этого показателя отмечаются для кимберлитов (до 2.5 мас. %) и эклогитов (ильменитовые и рутиловые разности) из ксенолитов в кимберлитах. В связи с тем, что океанические толеитовые базальты (до 3 мас. % TiO<sub>2</sub>) являются одним из главных компонентов погружающегося корового вещества, можно предполагать, что накопление титана в мантии Земли происходит посредством корово-мантийного взаимодействия при субдукции океанической коры на различные мантийные глубины. Тем самым, повышенные валовые концентрации титана и образование титансодержащих минералов в мантийных породах могут служить надежными индикаторами взаимодействия мантийного вещества с коровыми породами при их субдукционном погружении.

В настоящей работе охарактеризованы основные фазы — концентраторы титана на разных уровнях глубинности мантии Земли. Для сопоставления и установления возможных механизмов вхождения титана в данные минералы приведен также обзор результатов экспериментов, проведенных в модельных системах при мантийных P-T параметрах, в которых были получены фазыконцентраторы титана.

# МИНЕРАЛЫ-КОНЦЕНТРАТОРЫ ТИТАНА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

**Рутил** является наиболее характерным оксидом титана, связанным с алмазами эклогитового парагенезиса, алмазоносными эклогитами. Его часто обнаруживают во включениях в алмазах и в сростках с ними. Он достаточно редко встречается в гранатовых перидотитах и пироксенитах, а также среди включений в алмазах перидотового парагенезиса (Sobolev, Yefimova, 2000). Такие находки известны в основном в метасоматизиро-



**Рис. 1.** Особенности состава ильменита различных мантийных минеральных ассоциаций: *1* – из включений в литосферных алмазах (Kaminsky et al., 2000 и др.), *2* – из включений в сублитосферных алмазах (Kaminsky et al., 2001), *3* – из ксенолитов перидотитов (Grégoire et al., 2000 и др.), *4* – мегакристаллы ильменита в кимберлитах (Tompkins, Haggerty, 1985), *5* – из ксенолитов эклогитов (Meyer, Boctor, 1975), *6* – из основной массы кимберлитов (Tompkins, Haggerty, 1985), *7* – из нодулей MARID (Dawson, Smith, 1977).

ванных ксенолитах из щелочных базальтов, также в виде включений в ксенокристаллах пиропа ультраосновного парагенезиса из высокоалмазоносной кимберлитовой трубки Интернациональная. Образование рутила в мантийных перидотитах связано с процессами модального метасоматоза. Рутил является важным компонентом нодулей MARID (Mica-Amphibole-Rutile-Ilmenite-Diopside), но его концентрации сильно варьируют, возможно, в результате реакции рутила с Fe<sup>2+</sup>-содержащими силикатами или расплавом с образованием ильменита или армолколита.

В работе (Sobolev, Yefimova, 2000) в рутилах из включений в алмазах Якутии описан ряд тончайших ориентированных ламелей, скорее всего, представленных корундом. Наряду с корундом, рутил нередко содержит ламели пикроильменита (гейкилита), ильменита и магнетита. В кимберлитах рутил часто бывает представлен крупными кристаллами (желваками), может образовывать сростки с ильменитом, а также присутствует в реакционных каймах вокруг ильменитов, перовскитов или хромшпинелидов.

**Ильменит** (FeTiO<sub>3</sub>), наряду с пироповым гранатом и хромитом, является одним из индикаторных минералов кимберлитов. Присутствующий в кимберлитах ильменит может встречаться в составе мантийных ксенолитов перидотитов и эклогитов или в виде мегакристаллов (крупных зерен в кимберлите) (Tompkins, Haggerty, 1985), нодулей типа MARID (Dawson, Smith, 1977). Очень часто ильменит (пикроильменит) обнаруживается в основной массе кимберлитовых пород. Состав ильменита из редких находок включений в алмазах изменяется от почти чистого FeTiO<sub>3</sub> (Kaminsky et al., 2000 и др.) до пикроильменита с содержанием MgO до 20 мас. %. Такие ильмениты характеризуются переменным, а иногда очень высоким (от 0.05 до 16.23 мас. %) содержанием  $Cr_2O_3$ , что позволяет использовать этот минерал в качестве индикатора при поиске алмазоносных кимберлитов.

Ильменит из ксенолитов перидотитов в кимберлитах характеризуется значительно более высокими содержаниями магния и трехвалентного железа. Содержание  $Fe_2O_3$  достигает 20 мас. % (18 мол. % гематитового компонента), в то время как концентрации магния в таких ильменитах не превышает 10 мас. % MgO. Высокомагнезиальные (до 18 мас. % MgO) и хромистые (до 3.2 мас. %  $Cr_2O_3$ ) разновидности ильменита также достаточно часто встречаются в ксенолитах перидотитов (рис. 1).

Мегакристаллы ильменита в кимберлитах, повидимому, имеют ксеногенное происхождение и не сильно отличаются по составу от ильменитов из ксенолитов перидотитов (рис. 1). Для них характерны высокие содержания магния (до 16 мас. % MgO), а также примеси  $Cr_2O_3$  (до 4 мас. %) (Tompkins, Haggerty, 1985) и  $Al_2O_3$  (до 1.1 мас. %), что указывает на ксеногенное происхождение данных мегакристов в кимберлитах, которые, вероятно, были извлечены кимберлитовой магмой из мантийных пород.

Ильмениты из основной массы кимберлитов характеризуются сильным разнообразием соста-

вов. Для них характерны высокие концентрации хрома (до 5 мас. %  $Cr_2O_3$ ). Содержание гематитового компонента варьирует от 1 до 23 мол. %.

Ильменит является важным компонентом нодулей MARID. Составы ильменитов MARID схожи с составами ильменитов из основной массы кимберлитов, за исключением крайне низкого содержания Fe<sup>3+</sup>.

Отдельно следует упомянуть об ильменитах из включений в "сверхглубинных алмазах" района Джуина (Бразилия) (Kaminsky et al., 2001). В таких алмазах обнаружены разности с низким содержанием магния (до 0.75 мас. % MgO) и пикроильмениты (до 12 мас. % MgO). Ильмениты с низким содержанием магния характеризуются достаточно высокими концентрациями марганца (2–11.5 мас. % MnO). Для пикроильменитов из включений в нижнемантийных алмазах характерны низкие содержания марганца (до 0.25 мас. % MnO).

**CaTiO<sub>3</sub>** перовскит — достаточно распространенный минерал кимберлитов, образующийся во время кристаллизации их основной массы. Перовскит в кимберлитах может встречаться как в виде отдельных зерен в основной массе, так и в составе реакционных кайм вокруг пикроильменита и других Тi-содержащих оксидов. Такие перовскиты характеризуются низкими содержаниями кремния (до 0.7 мас. % SiO<sub>2</sub>) и хрома (до 0.3 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в то время как содержания алюминия достигают 1.1 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

СаТіО<sub>3</sub> перовскит является достаточно редким минералом во включениях в алмазах и в мантийных ксенолитах. В частности, в работе (Sobolev, Yefimova, 2000) сообщалось об изолированном зерне богатого хромом перовскита в ассоциации с включениями титанистого хромита в алмазе из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия). Известна также находка включения CaTiO<sub>3</sub> перовскита в ассоциации с мэйджоритовым гранатом в сверхглубинном алмазе (Kaminsky et al., 2001). Такие перовскиты характеризуются относительно высокими концентрациями кремния (до 3.9 мас. % SiO<sub>2</sub>), алюминия (до 2.3 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и натрия (до 0.33 мас. % Na<sub>2</sub>O) (Kaminsky et al., 2001; Zedgenizov et al., 2014).

Далее рассмотрим титансодержащие породообразующие минералы, относящиеся к верхней мантии Земли.

Минералы группы шпинели и постшпинелевые фазы. В шпинелидах  $Ti^{4+}$  занимает октаэдрическую позицию, образуя обращенную шпинель со следующим расположением катионов:  $I^{V}(M^{2+})^{VI}(M^{2+}Ti^{4+})O_4$ . Составы природных шпинелидов можно описать с помощью двух основных трендов, которые прослеживаются на треугольных диаграммах (Fe<sup>3+</sup> + Ti)-(Al + Cr)-(Fe<sup>2+</sup> + Mg) (рис. 2) и Fe<sup>3+</sup>-Ti-(Fe<sup>2+</sup> + Mg) (рис. 3). Для значительной части шпинелидов первого тренда (1) характерно преобладание хромитового компонента. Минералы из включений в алмазах, в основном, имеют высокую хромистость, а содержание титана в них редко превышает 0.5 мас. % ТіО<sub>2</sub>. Хромиты из хромитовых рудопроявлений (хромититов) офиолитовых комплексов характеризуются высокой хромистостью (75-82%) и магнезиальностью (до 77%). Для них также характерны низкие содержания титана (0.15-0.25 мас. % ТіО<sub>2</sub>). Шпинелиды из ксенолитов гранатовых перилотитов тоже характеризуются высокой хромистостью (80-86%). Наименьшая хромистость (25-45%) характерна для шпинелей из ксенолитов шпинелевых перидотитов в кимберлитах, а содержание титана в них достигает 4.2 мас. % TiO<sub>2</sub>. На всем протяжении тренда (1) присутствуют точки составов шпинелидов из лампрофиров. Содержание титана в них изменяется от 0.5 до 16 мас. % TiO<sub>2</sub>. Максимальное содержание титана в шпинелидах из карбонатитов первого тренда составляет 8 мас. % TiO<sub>2</sub>.

В шпинелидах тренда (2) содержания титана и трехвалентного железа существенно выше. К данному тренду относятся шпинелиды из карбонатитов и лампрофиров. Содержание титана в шпинелидах из лампрофиров тренда (2) достигает 21 мас. %  $TiO_2$  (Тарре et al., 2006). Такие высокие концентрации титана характерны для титаномагнетитов из ультрамафитовых лампрофиров Лабрадора (айлликитов). Максимальные концентрации титана (23 мас. %  $TiO_2$ ) достигаются в шпинелидах из карбонатитов.

Следует отметить, что шпинелиды из кимберлитов принадлежат обоим трендам, что отражает сочетание в кимберлитах минералов мантийных ксенокристов и собственных зёрен, преимущественно представляющих ассоциацию микрокристаллических оксидов основной массы. На рис. 2 видно незначительное отклонение составов шпинелидов из кимберлитов и лампрофиров от линии Chr-Mt, это является результатом того, что в некоторых составах реализуются сразу два изоморфных ряда: хромит-магнетит (1) и магнетит-ульвошпинель (2). Наиболее отчетливо влияние вхождения ульвошпинелевого компонента на первый тренд заметно на рис. 3.

Следует отметить единственную находку титансодержащей (до 1 мас. % TiO<sub>2</sub>) фазы с постшпинелевой ромбической структурой во включении в нижнемантийном алмазе из Рио Сорисо (Бразилия) (Kaminsky et al., 2015) в ассоциации с богатым железом периклазом. Са–Сг оксид имеет состав

 $(Ca_{1.07}Mg_{0.02}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.11}(Cr_{1.71}Fe_{0.06}^{3+}V_{0.06}Ti_{0.03}Al_{0.03})_{\Sigma 1.89}O_4.$ 

Как известно, в мантии Земли широко распространены фазы состава  $Mg_2SiO_4$  (форстерит—вадслеит—рингвудит). Содержания  $TiO_2$  в мантийных *оливинах* не превышают 0.05 мас. %. Известны



**Рис. 2.** Особенности состава минералов группы шпинели из различных пород. *1* – кимберлиты (Roeder, Schulze, 2008 и др.), *2* – ксенолиты и ксенокристаллы в кимберлитах (Schulze, 2001), *3* – офиолиты (Zhou et al., 1996), *4* – включения в алмазах (Davies et al., 2004 и др.), *5* – лампрофиры (Tappe et al., 2006), *6* – карбонатиты (Dawson et al., 1995). Цифры в скобках – тренды изменения составов шпинелидов, обсуждаемые в тексте.

случаи, когда оливины из гранатовых лерцолитов содержат ориентированные включения ильменита (Альпе Арами (Dobrzhinetskava et al., 1996), Даби Сулу (Hacker et al., 1997)). Обнаружение ориентированных включений ильменита в оливине из перидотита Альпе Арами (Центральные Альпы, Швейцария) привело к предположению (Dobrzhinetskaya et al., 1996), что эти породы были образованы в условиях переходной зоны мантии Земли, а исходный минерал (вадслеит) до распада содержал 0.6 мас. % TiO<sub>2</sub>. Risold et al. (2001) предложили альтернативное объяснение, согласно которому включения ильменита, выстроенные параллельно плоскости (001) оливина, образуются в результате дегидратации титан-клиногумитовых плоских дефектов при давлении ~3 ГПа и температуре ~800°С. Интересно, что с этим механизмом может быть связано и вхождение воды в мантийный оливин.

Пироксены являются основными породообразующими минералами в верхней мантии Земли. Содержание TiO<sub>2</sub> в ортопироксенах мантийных ксенолитов не превышает 0.3 мас. %; в пироксенах из включений в алмазах и мантийных ксенолитов концентрация титана выше и достигает 2 мас. % TiO<sub>2</sub> (Gregoire et al., 2000).

Установлено, что вхождение титана в низкокалышевые пироксены. богатые калышем пироксены и Ті-эгирины из щелочных пород происходит в результате принципиально различных механизмов замещения (рис. 4). Вхождение Ti<sup>4+</sup> в октаэдрическую позицию (М1) может осуществляться синхронно с изоморфизмом одновалентных катионов (главным образом, Na) в искаженную октаэдрическую позицию (М2). Совместное вхождение натрия и титана в состав пироксена может быть объяснено при помощи двух принципиально различных механизмов замещения. Первый тип замещения (1) описывает вхождение натрия в состав пироксена совместно с трехвалентными катионами в виде компонентов  $NaM^{3+}Si_2O_6$ (где  $M^{3+}$  это  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ , а также  $Ti^{3+}$ ), в ре-зультате следующей реакции:  $Na^+(M_2) + M^{3+}(M_1) =$  $= Mg^{2+} (M_1) + Mg^{2+} (M_2)$ . Данный тип замещения чаще реализуется в кальциевых пироксенах. Совместное вхождение натрия и титана в состав ромби-



**Рис. 3.** Особенности состава природных шпинелидов. *1* – кимберлиты (Roeder, Schulze, 2008 и др.), *2* – ксенолиты и ксенокристаллы в кимберлитах (Schulze, 2001), *3* – офиолиты (Zhou et al., 1996), *4* – включения в алмазах (Davies et al., 2004 и др.), *5* – лампрофиры (Tappe et al., 2006 и др.), *6* – карбонатиты (Dawson et al., 1995). Пунктирными линиями показаны три тренда изменения составов шпинелидов.



**Рис. 4.** Составы Na- и Ti-содержащих природных пироксенов (Curtis, Gittins, 1979; Davies et al., 2004 и др.). Пунктирная линия, пересекающая поле пироксенов с низким содержанием кальция, указывает на вхождение компонента  $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$ .

ческого пироксена чаще всего описывается схемой (2): Na<sup>+</sup> (M<sub>2</sub>) + 0.5M<sup>2+</sup> (M1) + 0.5Ti<sup>4+</sup> (Si<sup>4+</sup>) (M1) =  $M^{2+}$  (M<sub>1</sub>) +  $M^{2+}$  (M<sub>2</sub>), которая обуславливает появление компонента Na $(M_{0.5}^{2+}Ti_{0.5}^{4+})$ Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (где M<sup>2+</sup> это Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) в составе пироксена. Примером этого типа замещения могут служить как низкокальциевые пироксены из включений в алмазах и мантийных ксенолитов (рис. 4), содержание TiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O в которых не превышает 0.3 и 0.4 мас. %, соответственно (Bishop et al., 1978 и др.), так и высоконатриевые пироксены из щелочных пород с содержание TiO<sub>2</sub> до 8 мас. %.

Главную роль при вхождении титана в низкокальциевые пироксены при высоких давлениях играет компонент Na(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Sirotkina et al., 2016), в то время как богатые титаном эгирины характеризуются наличием Ca–Ti-конечных членов (CaTi<sup>4+</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и/или CaTi<sup>3+</sup>AlSiO<sub>6</sub> (Mason, 1974); Ca(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>0.5</sub>)AlSiO<sub>6</sub>).

Как известно *гранат* характеризуется широким диапазоном стабильности в мантии Земли. Примесь титана характерна преимущественно для гранатов эклогитового парагенезиса. Такие гранаты нередко образуются в условиях значительных глубин (и даже относятся к мэйджоритовому типу).



**Рис. 5.** Соотношение содержаний натрия и титана в гранатах из ксенолитов эклогитов и включений в алмазах эклогитового (Davies et al., 2004 и др.) и перидотитового (Kaminsky et al., 2000 и др.) парагенезисов.

По аналогии с богатыми титаном кальциевыми гранатами щелочных пород, для которых в ряде случаев явно устанавливалась отрицательная корреляция между содержаниями кремния и титана, рядом авторов высказывались соображения о том, что титан замещает кремний в тетраэдрической позиции (например, Scordari et al., 2003). Размещение титана в тетраэдрической позиции может быть описано простым механизмом замещения типа  $^{IV}Si^{4+} = {}^{IV}Ti^{4+}$ . Однако, другие исследователи, основываясь на вариациях химического состава титансодержащих гранатов (Proyer et al., 2013), исследованиях спектров XANES этих минералов и результатах атомистического моделирования (Proyer et al., 2013; Еремин и др., 2021) отводят ведущую роль именно титану в октаэдрической координации.

Баланс зарядов при вхождении  $Ti^{4+}$  в октаэдрические позиции может соблюдаться в результате одновременного присутствия одновалентных катионов (главным образом, Na) в додекаэдрической позиции, либо при вхождении двухвалентных катионов в октаэдрическую позицию. Так, для граната были предложены следующие механизмы вхождения титана: (1)  $VIM^{2+} + VITi^{4+} = VIAI^{3+} +$  $+ VIAI^{3+}$ , в виде компонента  $M_3^{2+}(Al_{2-2x}M_x^{2+}Ti_x)Si_3O_{12}$ ( $0 \le x \le 1$ ,  $M^{2+} = Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) (Proyer et al., 2013); (2)  $VIIINa^+ + VITi^{4+} = VIIICa^{2+} + VIAI^{3+}$ , в виде компонента  $(Na_xCa_{3-x})(Al_{2-x}Ti_x)Si_3O_{12}$  ( $0 \le x \le 2$ ) (Bishop et al., 1978); (3)  $VITi^{4+} + IVM^{3+} = VIM^{3+} + IVSi^{4+}$ , в виде компонента  $Ca_3Ti_2^{4+}(M_2^{3+}Si)O_{12}$ , (Proyer et al., 2013) в сочетании с  $Mg^{2+} + Si^{4+} = 2AI^{3+}$  или Na<sup>+</sup> + Si<sup>4+</sup> = Ca<sup>2+</sup> + Al<sup>3+</sup> (Sobolev, Lavrent'ev, 1971); (4) <sup>VI</sup>Ti<sup>4+</sup> + <sup>IV</sup>Al<sup>3+</sup> = <sup>IV</sup>Si<sup>4+</sup> + <sup>VI</sup>Al<sup>3+</sup>, в виде компонента  $M^{2+}_{3}$ (Ti<sup>4+</sup>Al)(AlSi<sub>2</sub>)O<sub>12</sub> (Litvinovsky et al., 2000); (5) <sup>VIII</sup> + 2<sup>VI</sup>Ti<sup>4+</sup> = <sup>VIII</sup>M<sup>2+</sup> + 2<sup>VI</sup>Al<sup>3+</sup>, в виде компонента  $M_{2,5}$ TiAlSi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

Вхождение титана в состав граната по изоморфной схеме (1) будет осуществляться при условии, что сумма (M<sup>2+</sup> + Na<sup>+</sup>) > 3. Небольшой избыток двухвалентных катионов и натрия относительно 3 ф.е. наблюдается в гранатах из эклогитов. Присутствие Na-Тi компонентов в природных гранатах по схеме (2) подтверждается положительной корреляцией между содержаниями натрия и титана в гранатах эклогитового парагенезиса из включений в алмазах (рис. 5). В составе мантийных гранатов также может быть установлено присутствие высокобарического компонента – натриевого мэйджорита Na<sub>2</sub>MgSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Бобров и др., 2009), иногда входящего в состав гранатов эклогитового парагенезиса из включений в сублитосферных алмазах. Механизм (4) может быть реализован только в том случае, если количество кремния в тетраэдрах становится значительно ниже 3 ф.е.

Нередки случаи, когда гранаты мантийных ксенолитов содержат структуры распада, позволяющие определить высокобарическое происхождение таких пород (например, Alifirova et al., 2015). В таких гранатах часто диагностируются ламели титансодержащих фаз (рутила и ильменита), и они встречаются в различных породах — пироксенитах (орто- и клино-), вебстеритах, лерцолитах и эклогитах. Наличие гранатов со структурами



**Рис. 6.** Особенности состава флогопитов из различных пород. *1* – флогопитовые верлиты (Kargin et al., 2019); *2* – гранатовые перидотиты (Kargin et al., 2019); *3* – флогопиты из основной массы кимберлитов (Larionova et al., 2016); *4* – ксенолиты эклогитов (Kargin et al., 2019); *5* – MARID (Dawson, Smith, 1977); *6* – мегакристаллы из кимберлитов (Larionova et al., 2016; Kargin et al., 2019).

распада титансодержащих фаз обычно интерпретируется как результат декомпрессии и охлаждения в мантийном резервуаре.

В мегакристаллах из кимберлитов описываются ильменит-гранатовые (или ильменит-пироксеновые) симплектитовые срастания, природа которых пока не до конца понятна (Ringwood, Lovering, 1970; Boyd, Nixon, 1973 и др.). Ряд авторов считают, что такие срастания были образованы в результате распада более высокобарических фаз (Ringwood, Lovering, 1970). В частности, предполагается, что такой высокобарической фазой мог быть гранат состава (CaNa<sub>2</sub>)Ti<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> или (Ca<sub>2</sub>Na)(AlTi)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, а ильменит "растворяется" в структуре граната в ходе следующей реакции:  $2AI^{3+} = M^{2+} + Ti^{4+}$ , где  $M = Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  Вместе с тем, есть и альтернативное мнение о магматическом происхождении ильменит-гранатовых срастаний в результате котектической или эвтектической кристаллизации из "протокимберлитового" или базальтового расплава (Boyd, Nixon, 1973 и др.).

Среди водосодержащих фаз важным концентратором титана в мантии Земли является *флогопит*. Его довольно редко можно встретить во

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

включениях в алмазах, в ассоциации с минералами перидотитового (оливин, ортопироксен, клинопироксен, высокохромистый пироп, хромит) и эклогитового (гранат, клинопироксен, рутил) парагенезисов.

В литературе выделяют несколько групп среди богатых флогопитом ксенолитов, выносимых кимберлитами провинции Кимберли (Ю. Африка). Среди них нодули MARID, нодули PIC (phlogopite-ilmenite-clinopyroxene), а также глиммериты. Многочисленные исследования кратонных ксенолитов как из кимберлитов, так и из родственных пород, показали, что флогопит является минералом-индикатором мантийного метасоматоза. В частности, в мантийных ксенолитах описано постепенное замещение ассоциации гранат/шпинель + ортопироксен флогопитом и моноклинным пироксеном (Dawson, Smith, 1977; Erlank et al., 1987).

На рис. 6 показана зависимость содержания  $TiO_2$  (мас. %) от магнезиальности флогопитов. Флогопиты из верлитов и гранатовых перидотитов отчетливо разделяются на низко- и высокотитанистые (Kargin et al., 2019). Обогащение тита-

ном (>2 мас. % TiO<sub>2</sub>) – типичная особенность более поздних флогопитов в мантийных ксенолитах. Содержание TiO<sub>2</sub> в низкотитанистых флогопитах из *Phl*-верлитов и гранатовых перидотитов варьирует в пределах 0.4–0.6 мас. % при магнезиальности 92–94%. Высокотитанистые флогопиты из ксенолитов характеризуются чуть более низкой магнезиальностью (90–92%), а концентрация TiO<sub>2</sub> в них достигает 3.5 мас. %. В эклогитовых ксенолитах этот минерал образуется реже (Kargin et al., 2019). Слюды эклогитового типа представлены флогопитом с широкими колебаниями содержания TiO<sub>2</sub>, достигающего 3 мас. %, в то время как магнезиальность таких флогопитов изменяется от 75 до 95%.

Флогопиты из включений в алмазах перидотитового парагенезиса характеризуется высокой магнезиальностью от 92 до 95, содержание TiO<sub>2</sub> достигает 3.5 мас. %. При этом для флогопитов дунит-гарцбургитового парагенезиса характерно преобладание  $Cr_2O_3$  над TiO<sub>2</sub>, в то время как для флогопита из лерцолитового парагенезиса установлена обратная зависимость. Слюды эклогитового типа из включений в алмазах представлены флогопитом с исключительно широкими колебаниями содержания TiO<sub>2</sub>, достигающего 12 мас. %, в то время как магнезиальность таких флогопитов изменяется от 55 до 90%. Флогопиты из кимберлитов сильно варьируют по размеру, от мегакристаллов (>1 см) до флогопитов основной массы (<0.5 мм). Считается, что мегакристаллы размером более 1 см имеют ксеногенное происхождение, однако также допускается их кристаллизация в виде вкрапленников из кимберлитовой магмы. Типичные флогопиты из кимберлитов характеризуются высокими концентрациями титана (до 2.5 мас. % TiO<sub>2</sub>) и алюминия (до 17.5 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на фоне низких содержаний хрома. Магнезиальность варьирует в пределах 90-94%. Флогопиты из основной массы кимберлитов характеризуются высокими концентрациями титана (2–3.6 мас. % TiO<sub>2</sub>) при магнезиальности 85-90%.

В литературе были предложены различные механизмы вхождения Ті во флогопит, при которых он располагается в октаэдрической позиции, замещая двухвалентный катион: (1)  $2^{VI}Mg^{2+} = {^{VI}Ti^{4+}} + \square$ (Forbes, Flower, 1974); (2)  ${^{VI}Mg^{2+}} + 2^{IV}Si^{4+} = {^{VI}Ti^{4+}} + 2^{IV}Al^{3+}$  (Robert, 1976); (3)  ${^{VI}Mg^{2+}} + 1^{V}Si^{4+} = {^{VI}Ti^{4+}} + {^{IV}Mg^{2+}}$  (Robert, 1976); (4)  $Mg^{2+} + 2OH^- = Ti^{4+} + 2O^{2-}$  (Arima, Edgar, 1981). Для флогопитов с низкими содержаниями титана Robert (1976) предложил механизм (2), который он подтвердил положительной корреляцией между Ті и Аl. Для слюд с высокими содержаниями титана, авторы предлагают механизм (3), где вхождение титана в октаэдрическую позицию позволяет ввести двухвалентный катион (магний) в тетраэдрическую позицию.

Ранее, из-за широкого распространения в ксенолитах из кимберлитов, флогопит считался доминирующей фазой, содержащей летучие компоненты в верхней мантии. Позже накопились сообщения об *амфиболе* в мантийных парагенезисах. Для мантийных ассоциаций характерны паргасит (наиболее распространен в перидотитах, в том числе его богатая титаном разность), керсутит (встречается в пироксенитах) и калиевый рихтерит. Последний минерал встречается в сильно метасоматизированных гарцбургитах и лерцолитах из некоторых южноафриканских кимберлитов (Erlank, Rickard, 1977), в нодулях MARID в кимберлитах (Dawson, Smith, 1977; Waters, 1987) и в лампроитах (Wagner, Velde, 1986).

Амфиболы из мантийных ксенолитов довольно сильно отличаются по составу (рис. 7). Большинство амфиболов характеризуются высокими значениями магнезиальности (рис. 7а), отражая тугоплавкие протолиты верхней мантии. Паргасит и Ti-паргасит из ксенолитов перидотитов характеризуются высокой магнезиальностью (Mg/(Mg + + Fe) > 87), содержат значительные концентрации алюминия (до 15 мас. %  $Al_2O_3$ ) (рис. 7б) и хрома (до 2.5 мас. %  $Cr_2O_3$ ), а содержание титана в них довольно низкое (до 2 мас. %  $TiO_2$ ). В некоторых ксенолитах отмечается замещение более ранних минералов (клинопироксена, граната) титанистым амфиболом.

Керсутиты большей частью принадлежат к парагенезисам ультраосновных ксенолитов (Frey, Prinz, 1978), где они ассоциируются с высоко-Al и -Ti клинопироксеном. Эти богатые ТіО<sub>2</sub> (до 6 мас. %) амфиболы заметно отличаются по составу от паргаситов, встречающихся в некоторых лерцолитах и вебстеритах. Для них также характерны повышенные содержания алюминия (13–16 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (рис. 7б). Магнезиальность данных минералов средняя и составляет 65-80% (рис. 7а). Составы керсутитов из ксенолитов частично перекрываются с составами мегакристаллов амфибола (рис. 7а, 7б), которые часто встречаются в ассоциации с ними, а также в составе агрегатов с мегакристаллами титансодержащего флогопита. Для этих амфиболов характерны высокие содержания Ті (до 6 мас. % TiO<sub>2</sub>) и, наоборот, чрезвычайно низкие количества Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание алюминия в этих амфиболах высокое и достигает 16 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7б). Интересно, что вода является преобладающим летучим компонентом, содержание которого уменьшается с увеличением концентрации титана в мегакристаллах амфиболов.

К-рихтерит характеризует природные ассоциации, пересыщенные щелочами, в которых ( $K_2O$  + + Na<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1, т.е. для него не характерны па-



**Рис. 7.** Особенности состава амфиболов из различных пород. (а) зависимость содержания  $TiO_2$  от #Mg; (б) соотношение содержаний  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ . 1 – паргаситы из ксенолитов перидотитов (Dawson Smith, 1977 и др.); 2 – керсутиты из ультраосновных ксенолитов (Frey, Prinz, 1978); 3 – К-рихтериты из ксенолитов перидотитов (Erlank, Rickard, 1977 и др.); 4 – керсутиты из мегакристаллов (Frey, Prinz, 1978); 5 – К-рихтериты из ксенолитов типа MARID (Dawson, Smith, 1977); 6 – К-рихтериты из включений в алмазах (Meyer, McCallum, 1986); 7 – К-рихтериты из лампроитов (Wagner, Velde, 1986).

рагенезисы с глиноземистыми фазами (шпинелью, гранатом, высоко-Al пироксеном). По этой причине данный минерал достаточно редок в мантийных парагенезисах, но широко распространен в нодулях MARID в кимберлитах и щелочных вулканитах (Dawson, Smith, 1977) и метасоматизированных перидотитовых нодулях (Erlank et al., 1987), а также в лампроитах (Wagner, Velde, 1986). К-рихтериты из нодулей MARID являются менее титанистыми (до 1.2 мас. % TiO<sub>2</sub>), чем керсутиты (рис. 7а), и менее хромистыми, чем паргаситы, а их очень низкий уровень  $Al_2O_3$  (до 2 мас. %) соответствует таковому у сосуществующих флогопитов. Магнезиальность К-рихтеритов варьирует в диапазоне 85–95%.

Рихтериты из лампроитов имеют достаточно широкий разброс по содержанию титана (1.5–8.5 мас. % TiO<sub>2</sub>) и магнезиальности (50–90). Wagner, Velde (1986) сообщили, что в К-рихтеритах с высоким содержанием титана его вхождение создает вакансию в структуре и описывается схемой  $\Box$  + Ti + Fe<sup>2+</sup> = 3Mg.

На сегодняшний день известно несколько находок включений K-*Rich* в алмазе (например Меуег, McCallum, 1986). При этом данный минерал образует сростки с *Phl*, близким по составу к флогопитам MARID. Рихтерит из включения в алмазе имеет высокое соотношение Mg/(Mg + Fe) = = 0.96 (рис. 7a), и низкое содержание глинозема (до 0.5 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (рис. 76). Содержание титана также низкое и не превышает 0.5 мас. % TiO<sub>2</sub>.

Далее рассмотрим содержание титана в *фазах со структурами перовскита*, которые характерны для переходной зоны и нижней мантии Земли.

В природе MgSiO<sub>3</sub> перовскит (бриджманит) с содержаниями TiO<sub>2</sub> до 0.4 мас. % был обнаружен в метеоритах. Важно отметить, что ни в одном из включений в природных алмазах не была подтверждена перовскитовая структура этого минерала, однако алмазы традиционно рассматриваются нижнемантийными, а (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> энстатит интерпретируется как результат регрессивного преобразования первичного бриджманита, если в ассоциации с ним присутствует (Mg, Fe)O ферропериклаз (например, Zedgenizov et al., 2020). Для нижнемантийных бриджманитов нередки примеси титана до 0.2 мас. % TiO<sub>2</sub>, что соответствует средним концентрациям титана в мантии Земли. Тем не менее, некоторые комбинированные включения в алмазах были интерпретированы как продукты декомпрессионного разложения бывшей более высокобарической фазы (бриджманита). Рассчитанный состав первичного бриждманита характеризуется более высокими содержаниями титана, которые изменяются в диапазоне от 4 до 7 мас. % ТіО<sub>2</sub> (Walter et al., 2011).

Фаза состава CaSiO<sub>3</sub> достаточно часто встречается в качестве включений в сверхглубинных алмазах. В алмазах этот минерал обычно представлен CaSiO<sub>3</sub> со структурой типа валстромита (брейитом), а предположение о его первичной структуре делается на основе принадлежности к ассоциациям других нижнемантийных минералов. Данные фазы характеризуются практически чистым составом с незначительными содержаниями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O (обычно менее 0.2 мас. %), но часто обогащены титаном (до 6.5 мас. % TiO<sub>2</sub>) (Kaminsky et al., 2001). Nestola et al. (2018) исследовали включение CaSiO<sub>3</sub> в алмазе из кимберлитовой трубки Куллинан в Южной Африке (Cullinan). Методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния авторам удалось подтвердить перовскитовую структуру для данного включения, ставшего единственной находкой CaSiO<sub>3</sub>-перовскита (в том числе, для синтетических фаз), который при атмосферном давлении сохранил структуру высокого давления. Авторы также обнаружили, что кристалл CaSiO<sub>3</sub> перовскита содержит многочисленные включения фазы с составом CaTiO<sub>3</sub>. Текстура, размер и обилие этих вростков очень похожи на те включения, о которых сообщалось в фазах CaSiO<sub>3</sub> со структурой валстромита из сверхглубинных алмазов Джуины, Бразилия (Walter et al., 2011). Авторы предполагают, что природный Са-Ру, обнаруженный внутри "сверхглубинного" алмаза, был результатом распада твердого раствора Ca(Si,Ti)O<sub>3</sub> перовскита, который содержал около 4 мас. % TiO<sub>2</sub>.

В работе Zedgenizov et al. (2014) сообщалось о наличии во включениях в сверхглубинных алмазах симплектитовых срастаний CaSiO<sub>3</sub> с CaTiO<sub>3</sub>, которые авторы интерпретируют, как продукты ретроградного распада фазы Ca(Si,Ti)O<sub>3</sub>, стабильной при давлении более 9 ГПа (Kubo et al., 1997; Kaminsky et al., 2001). В некоторых алмазах такие комбинированные включения ассоциируют с мэйджоритовыми гранатами с высокими содержаниями кальция (до 15 мас. % СаО) и практически полным отсутствием примеси хрома (Zedgenizov et al., 2014). Кроме того, в ассоциации с такими включениями присутствует фаза состава SiO<sub>2</sub> (предположительно, бывший стишовит), что связывает образование таких включений с глубоко субдуцированной базальтовой океанической корой.

В составе комбинированных включений из сверхглубинных алмазов, помимо ортопироксена, который наследует химический состав бриджманитов (высокое содержание алюминия, низкое содержание никеля), фазы оливинового состава и ферропериклаза, был установлен *джеффбенит (ТАРР)* (Nestola et al., 2016; Zedgenizov et al., 2020). Джеффбенит (Mg,Fe<sup>3+</sup>)<sup>VI</sup>(Al,Cr,Mn)<sub>2</sub><sup>VI</sup>(Mg,Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub><sup>VI</sup>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> – тетрагональная фаза альмандин-пиропового состава – встречается в природе исключительно в виде включений (однофазных или комбинированных) в сверхглубинных алмазах (Kaminsky et al., 2001; Zedgenizov et al., 2020), причем только в регионе Джуина, Бразилия, и лишь одна находка была сделана в районе Канкан. Гвинея (Brenker et al., 2002). Однофазные включения практически не содержат титана (0.1 мас. % ТіО<sub>2</sub>). Однако, в литературе сообщается о включениях джеффбенита с содержаниями ТіО<sub>2</sub> более 4 мас. %. Такие высокие содержания титана (до 8 мас. % TiO<sub>2</sub>) больше характерны для комбинированных включений (Kaminsky et al., 2001; Brenker et al., 2002; Zedgenizov et al., 2020).

Целый ряд титанистых минералов рассматриваются в качестве индикаторов мантийного метасоматоза.

Прайдерит представляет собой сложный твердый раствор в системе  $A^{2+}B^{2+}Ti_7O_{16}-A_2^+B^{2+}Ti_7O_{16}-A_2^{2+}B_2^{3+}Ti_6O_{16}-A_2^+B_2^{3+}Ti_6O_{16}$ , где A = Ba, K, Na, Pb; B = Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Al, Cr, замещающие Ti. Oн известен в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах из кимберлитов, а также в виде включений в алмазах (Giuliani et al., 2012).

*Матиасит* K(Ti,Cr,Fe,Mg,Zr)<sub>21</sub>O<sub>38</sub> и *линдслеит* (Ba,Sr)(Ti,Zr,Fe,Cr)<sub>21</sub>O<sub>38</sub> являются титанатами группы кричтонита. Линдслеит был впервые обнаружен в кимберлитовой трубке Де Бирс, ЮАР. Впоследствии эти минералы были описаны в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах из кимберлитов Южной Африки (Haggerty, 1975).

**Именгит** K(Cr,Ti,Mg,Fe,Al)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> был впервые описан в кимберлитовых дайках провинции Шаньдун, Китай (Dong et al., 1983). Как продукт метасоматических изменений ксенокристаллов хромита, именгит обнаружен в тяжелом концентрате из кимберлитовой дайки в Венесуэле. Также были обнаружены включения именгита в алмазах (Nixon, Condliffe, 1989).

*Армолколит*, представляющий собой твердый раствор между ферропсевдобрукитом ( $FeTi_2O_5$ ) и карроитом ( $MgTi_2O_5$ ), был детально охарактеризован в составе лунных пород (Wechsler et al., 1976). О находке армолколита в Южноафриканских кимберлитах было впервые сообщено в работе (Haggerty, 1975). Ассоциация армолколита с рутил-ильменитовыми срастаниями, которые часто можно встретить в кимберлитовых породах, дает возможность интерпретировать эти срастания как результат распада армолколита при снижении температуры и давления (Raber, Haggerty, 1979).

К числу более редких титанистых фаз в составе кимберлитов можно отнести также титанит

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

CaTiSiO<sub>5</sub>, фрейденбергит  $Na_2(Ti,Fe)_8O_{16}$  и кудрявцеваит  $Na_3MgFe^{3+}Ti_4O_{12}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ПРИ *Р*–*Т* ПАРАМЕТРАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ

В первую очередь, следует кратко рассмотреть полиморфизм TiO<sub>2</sub> в условиях мантии Земли. Рутил – наиболее распространенная форма TiO<sub>2</sub> в природе. Он имеет четыре плотных полиморфа: ромбическую фазу типа  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (*Pbcn*) (Bendeliany et al., 1966), акаогиит (El Goresy et al., 2010) – моноклинную фазу типа бадделеита (MI,  $P2_1/c$ ), ромбическую фазу (OI, Pbca) (Baur, 1961), и ромбическую фазу со структурой типа котуннита (PbCl<sub>2</sub>) (OII, Pnma) (Dubrovinskaia et al., 2002). Эти фазы не были обнаружены в природе, за исключением TiO<sub>2</sub> со структурой типа  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> и акаогиита (MI). Hwang et al. (2000) сообщили, что α-PbO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>) встречается во включениях в гранатах алмазоносных кварц-полевошпатовых пород саксонских Рудных гор, Германия. Wu et al. (2005) обнаружили α-PbO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>) в омфаците из коэситсодержаших эклогитов в восточной части гор Даби, Китай. Olsen et al. (1999) показали, что давление перехода рутил/α-РbO<sub>2</sub> для нанофазного материала (~10 нм) составляет ~4 ГПа при температуре 900°С (~6 ГПа при температуре 850°С для размерности >0.7 мкм). Кроме того, наклон изменяется с отрицательного на положительный с повышением температуры. Таким образом, включения TiO<sub>2</sub> типа α-PbO<sub>2</sub> в минералах метаморфических пород могут быть полезным индикатором Р-Т условий в области стабильности алмаза. Фазовое превращение α-PbO<sub>2</sub>/акаогиит (MI) происходит при 14 ГПа, 450°С (Tang, Endo, 1993). Граница между акаогиитом (MI) и α-PbO2 может быть свидетельством возможной субдукции в переходную зону мантии, если TiO<sub>2</sub> (MI) сохраняется в минерале-хозяине с довольно высоким модулем объемной упругости, таком как алмаз. Wu et al. (2010) сообщили о следующих фазовых переходах: рутил  $\rightarrow$  MI  $\rightarrow$  $\rightarrow$  OI  $\rightarrow$  OII с давлением и OII  $\rightarrow$  OI  $\rightarrow$  MI  $\rightarrow \alpha$ -PbO<sub>2</sub> в результате декомпрессии.

При давлении и температуре окружающей среды, MgTiO<sub>3</sub> гейкилит имеет структуру типа ильменита с пространственной группой R. Увеличение давления (до 18 ГПа при 1600°С и 21 ГПа при 1200°С) способствует формированию фазы MgTiO<sub>3</sub> со структурой ниобата лития и пространственной группой R3c (Linton et al., 1999). Структурное превращение ильменит/ниобат лития для состава FeTiO<sub>3</sub> наблюдается при давлении 10 ГПа, что существенно ниже, чем для MgTiO<sub>3</sub> при соответствующих температурах. Используя термодинамические расчеты, Mehta et al. (1994) показали, что при высоких давлениях (>15 ГПа) FeTiO<sub>3</sub> имеет структуру перовскита, в то время как полиморф ниобата лития является метастабильной фазой.

Akaogi et al. (2017) изучили фазовые отношения в системе FeTiO<sub>3</sub> до давлений 35 ГПа при температуре 1600°С. Экспериментальные результаты показали, что давление образования FeTiO<sub>3</sub> со структурой перовскита составляет 11-14 ГПа (1000-1400°С). FeTiO<sub>3</sub> перовскит стабилен до давления 16 ГПа (1000°С), при увеличении давления образуется ассоциация Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> со структурой титаната кальция и TiO<sub>2</sub> OI – типа (*Pbca*) (при температуре ниже 1200°С) или FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (при температуре более 1200°С). Linton et al. (1999) провели эксперименты для трех промежуточных составов в ряду FeTiO<sub>3</sub>-MgTiO<sub>3</sub>, что позволило подтвердить существование непрерывного твердого раствора перовскита при высоком давлении и температуре. Проведенное исследование фазовых превращений в системе  $Mg_2TiO_4$  (Akaogi et al., 2019) показало, что при давлении 3-15 ГПа стабильна ассоциация  $MgTiO_3(Ilm) + MgO(Per)$ . Авторы цитируемой работы сообщили, что MgTiO<sub>3</sub> (ильменит) переходит в MgTiO<sub>3</sub> (перовскит) в лиапазоне давлений 14-18 ГПа и температур 1000–1600°С. MgTiO<sub>3</sub> перовскит (ниобат лития) стабилен до давлений 21-23 ГПа при 1000-1600°С, а при увеличении давления распадается с образованием MgO периклаза и TiO<sub>2</sub> со структурой бадделеита (акаогиит) при давлении 21-24 ГПа.

Киbo et al. (1997) экспериментально установили наличие несмесимости в ряду  $CaTiO_3-CaSiO_3$ при давлении менее 9 ГПа и температуре 1200°С. При данной температуре полная смесимость для компонентов  $CaSiO_3$  и  $CaTiO_3$  достигается при давлении 12.3 ГПа.

Негтапп et al. (2005) экспериментально исследовали растворимость титана в оливине в зависимости от состава и температуры в простой модельной системе  $TiO_2-MgO-SiO_2$ . Авторы обнаружили, что максимальное содержание Ti (1.25 мас. %  $TiO_2$ ) достигается при температуре 1500°С и при атмосферном давлении в ассоциации со шпинелью при простом механизме замещения: Si<sup>4+</sup> = Ti<sup>4+</sup>. Снижение температуры приводит к значительному уменьшению растворимости титана в оливине (до 0.2 мас. % при 1200°С).

Ранее нами были проведены эксперименты в системе  $MgSiO_3-MgTiO_3$  ( $\pm Al_2O_3$ ) при давлении 10–24 ГПа и температуре 1600°С (Matrosova et al., 2020). Была построена фазовая диаграмма для этой системы, а также синтезированы титансодержащие фазы, такие как оливин/вадслеит, рутил, пироксен,  $MgTiSi_2O_7$ -веберит (Bindi et al.,

2017а), бриджманит и высокотитанистый MSTбриджманит (таблица 1, рис. 8). Оливин и пироксен характеризуются довольно низкими содержаниями титана (<0.6 и <0.3 мас. % TiO<sub>2</sub>, соответственно), тогда как содержание титана в вадслеите (рис. 8а, 8б) достигает 2 мас. % ТіО<sub>2</sub> при давлении 12 ГПа. Увеличение давления приводит к уменьшению содержания титана в вадслеите до 0.5 мас. % при 17 ГПа. Концентрация титана в веберите MgTiSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> достигает 52 мас. % TiO<sub>2</sub> (при 14 ГПа), однако увеличение давления приводит к уменьшению его содержания до 43 мас. % TiO<sub>2</sub> (при 18 ГПа). В исследуемой системе были обнаружены две фазы со структурами перовскита (MgSiO<sub>3</sub> бриджманит и Mg(Si,Ti)O<sub>3</sub> бриджманит) (рис. 8в, 8г). MgSiO<sub>3</sub> бриджманит образуется при давлении более 20 ГПа и характеризуется значительной растворимостью титана (до 13 мас. % ТіО<sub>2</sub> при 24 ГПа). Mg(Si,Ti)O<sub>3</sub> бриджманит образуется при давлении более 17 ГПа. Концентрация ТіО<sub>2</sub> в этой фазе достигает 49 мас. %. Было установлено. что добавление титана в систему смещает границы фазовых превращений Ol/Wad в область более низких давлений.

В связи с тем, что мантийные гранаты и нижнемантийные бриджманиты характеризуются значительными содержаниями алюминия, добавление алюминия к стартовым составам позволило нам экспериментально воспроизвести составы природных титансодержащих гранатов и бриджманитов. Опыты по исследованию системы пироп-гейкилит проводились в широком диапазоне давлений (10-24 ГПа) и при постоянной температуре 1600°С. Важно отметить, что во всем диапазоне давлений стабилен гранат мэйджорит-пиропового состава (рис. 8д, 8е). Интересно, что при давлении 10-17 ГПа гранат ассоциирует с гейкилитом (рис. 8д), который характеризуются незначительным содержанием кремния, за счет чего в гранате возрастает содержание мэйджоритового компонента до 20 мол. % Мај (при 17 ГПа). Дальнейшее увеличение давления (18–24 ГПа) приводит к уменьшению роли мэйджоритового компонента (4 мол. % Мај при 24 ГПа) за счет ассоциации граната с бриджманитом (рис. 8е). В системе пироп-гейкилит при давлении 18-24 ГПа был синтезирован титансодержащий бриджманит (Ti-Brd) в ассоциации с рутилом и периклазом (Bindi et al., 2017b). Появление бриджманита в данных системах при давлении 18 ГПа позволяет сделать важный вывод о влиянии титана и алюминия на фазовые отношения в изученных системах: установлен конкурирующий эффект алюминия и титана на параметры превращений, при этом эффект титана оказался сильнее.



**Рис. 8.** Результаты изучения фазовых отношений в системах MgSiO<sub>3</sub>-MgTiO<sub>3</sub> (а-г) и Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-MgTiO<sub>3</sub> (д-е) при 10–24 ГПа и 1600°С. Изображения в отраженных электронах. а – ассоциация крупных кристаллов вадслеита и мелких зерен пироксена и веберита; б – мелкие удлиненные зерна гейкилита в ассоциации с более мелкими зернами рутила и вадслеита; в – массивные трещиноватые агрегаты бриджманита и MST-бриджманита; г – агрегат граната с крупных зерен МST-бриджманита; д – ассоциация мелких зерен граната и гейкилита; е – массивный агрегат граната с крупными зернами MST-бриджманита.

#### МАТРОСОВА и др.

Система MgSiO <sub>3</sub> -MgTiO <sub>3</sub>								
<i>Р</i> , ГПа	10		12		14	16	18	24
Обр.	2854-50-1		1611-50		1707-30	1705-10	2955-70	2853-30
Фаза	Ol	Rt	Wad	Gkl	Web	Px	MST-Brd	Brd
MgO	57.39	0.49	57.51	31.86	15.36	40.26	35.77	38.34
SiO <sub>2</sub>	42.21	0.47	42.29	1.33	30.64	60.39	15.48	47.27
TiO <sub>2</sub>	0.78	99.27	2.03	67.11	54.43	0.29	50.27	14.27
Сумма	100.38	100.23	101.83	100.30	100.43	100.94	101.52	99.88
Рассчитанные коэффициенты (ф.е.)								
0	4	2	4	3	7	3	3	3
Mg	1.999	0.010	1.977	0.943	0.965	0.993	1.000	0.99
Si	0.987	0.006	0.976	0.026	1.292	1.000	0.291	0.819
Ti	0.014	0.989	0.035	1.002	1.725	0.004	0.709	0.186
Сумма	3.000	1.005	2.989	1.971	3.982	1.996	2.000	1.995
Система $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ -MgTiO <sub>3</sub>								
<i>Р</i> , ГПа	10		18			24		
Обр.	2854-50-2		2851-50-2			2873-30		
Фаза	Grt		MST-Brd			Brd		
MgO	29.97		29.88			33.93		
$Al_2O_3$	23.68		15.11			13.89		
SiO <sub>2</sub>	44.02		14.21			42.51		
TiO <sub>2</sub>	1.34		43.00			10.86		
Сумма	99.01		102.20			100.83		
Рассчитанные коэффициенты (ф.е.)								
0	12		3			3		
Mg	3.034		0.813			0.863		
Al	1.897		0.325			0.279		
Si	2.992		0.259			0.720		
Ti	0.068		0.590			0.139		
Сумма	7.991		1.988			2.001		

**Таблица 1.** Представительные составы фаз, полученных в экспериментах по изучению систем  $MgSiO_3 - MgTiO_3$  и  $Mg_3Al_2Si_3O_{12} - MgTiO_3$ 

Примечание. Использованы составы фаз из работы (Matrosova et al., 2020).

# УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ТИТАНА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

В связи с тем, что корово-мантийное взаимодействие при субдукции океанической коры на различные мантийные глубины является главным для обеспечения высоких содержаний  $TiO_2$  в локальных участках мантии Земли, следует более подробно обсудить составляющие этого процесса. Рассматривая возможные минеральные реакции в ходе погружения океанической коры на различные глубины, важно учитывать как фазовые превращения богатых титаном минералов с давлением, так и процессы смешения субдуцированного материала с мантийным веществом.

Простое механическое смешение приведет к увеличению валового содержания титана в мантии Земли. Добавление небольшого количества титана, соответствующего его содержанию в составе GLOSS/MORB, существенно не повлияет на фазовые ассоциации. В то же время, увеличение концентрации титана в мантийном веществе может существенно повлиять на параметры фазовых превращений. В частности, на основе *PX*-диаграммы системы En-Gkl (1600°С) (Matrosova et al., 2020)

688

нами было показано, что добавление Ті в систему смещает границы фазового превращения *Ol/Wad* в область более низких давлений (~12 ГПа) по сравнению с системой MgO–SiO<sub>2</sub>, не содержащей титан (14.8 ГПа).

Irifune et al. (2000) показали, что взаимная растворимость компонентов в ряду MgSiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub> достаточно низкая. Соответственно, увеличение давления до нижнемантийных значений приводит к образованию двух фаз со структурой перовскита, таких как MgSiO<sub>3</sub> бриджманит и CaSiO<sub>3</sub> перовскит. Согласно экспериментальным исследованиям Walter et al. (2008), проведенным в системе MgSiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> при давлениях 20-50 ГПа. добавление титана в стартовые составы увеличивает растворимость Са и Мд в бриджманите и CaSiO<sub>3</sub>-перовските, соответственно. Однако для получения соединения в пределах твердого раствора MgSiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub> путем значительного уменьшения поля двух перовскитов требуется гораздо более высокое давление (более 100 ГПа).

Matrosova et al. (2020) показали, что новая Тібриджманитоподобная фаза устойчива при давлении переходной зоны (17 ГПа, рис. 8в, 8г). Кроме того, был синтезирован Ті-содержащий бриджманит MgSiO<sub>3</sub> при давлении 20 ГПа, соответствующем условиям нижней части переходной зоны. Это говорит о том, что вхождение титана стабилизирует структуру бриджманита до более низких давлений, как и в случае богатого титаном CaSiO<sub>3</sub>-перовскита (Kubo et al., 1997). При давлениях выше ~12 ГПа (1200°С) между перовскитами CaSiO<sub>3</sub> и CaTiO<sub>3</sub> существует широкий диапазон смесимости. Эти две фазы не изоструктурны, так как CaSiO<sub>3</sub> имеет кубическую сингонию и пространственную группу Fm3m, тогда как CaTiO<sub>3</sub> представляет собой ромбический перовскит с пространственной группой Pbnm (Kubo et al., 1997). Описанные выше экспериментальные исследования важны в том числе для интерпретации фазовых ассоциаций CaTiO<sub>3</sub> и CaSiO<sub>3</sub> перовскитов. Образование комбинированных включений титаната кальция и силиката кальция многие авторы связывают с распадом ультравысокобарической фазы CaSi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> со структурой перовскита, стабильной при давлении более 9.5 ГПа (Zedgenizov et al., 2014).

Вместе с тем, сценарий взаимодействия субдуцированного материала и окружающей перидотитовой мантии более сложен, чем простое объемное смешение, поскольку новый компонент может плавиться раньше и более интенсивно, чем окружающий перидотит. Распределение титана между кристаллическими фазами и расплавом зависит от давления, температуры и состава сосуществующих фаз. Prytulak, Elliott (2007) изучали распределение титана в процессе частичного

ГЕОХИМИЯ том 66 № 8 2021

плавления шпинелевого и гранатового перидотита в диапазоне давлений 1-3 ГПа и температур 1200-1500°С. Минералами, которые в наибольшей степени контролируют коэффициент распределения титана  $(D_{\text{TiO}_2})$ , являются клинопироксен и гранат. При давлении 1.5 ГПа (для шпинелевой фации глу-При давлении 1.5 Г па (для шпинелевой фации глу-бинности) получены следующие коэффициенты распределения:  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = 0.361$ ,  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = 0.186$ ,  $D_{\text{TiO}_2}^{Sp/L} = 0.124$ ,  $D_{\text{TiO}_2}^{Ol/L} = 0.031$ . Для гранатовой фации глубинности (3 ГПа) получены следующие значе-ния:  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = 0.173$ ,  $D_{\text{TiO}_2}^{OPx/L} = 0.125$ ,  $D_{\text{TiO}_2}^{Grt/L} = 0.315$ ,  $D_{\text{TiO}_2}^{Ol/L} = 0.02$ . Установлено, что  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L}$  сильно зави-сит от содержания адюминия в минераде (Wood сит от содержания алюминия в минерале (Wood, Blundy, 2003). В частности, алюминий в тетраэдрической позиции клинопироксена положительно коррелирует с  $D_{\text{TiO}_2}^{CP_X/L}$ . Авторы выявили эмпирическую взаимосвязь между содержанием алюминия в тетраэдрической позиции и  $D_{\text{TiO}}^{CPx/L}$ :  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L} = -0.838 + 2.71^{\text{IV}}$ Al. Интересно, что только состав клинопироксена используется для оценки  $D_{\text{TiO}_{2}}^{CPx/L}$ . Однако, его состав зависит от давления и температуры, которые в итоге и влияют на распределение титана. Pertermann, Hirschmann (2003) провели эксперименты со смесями пироксенитового и перидотитового состава и выяснили, что  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L}$  более чувствителен к изменению температуры, чем давления. Prytulak, Elliott (2007) установили отрицательную корреляцию  $D_{\text{TiO}_2}^{CPx/L}$  с температурой.

Присутствие граната оказывает значительное влияние на коэффициент распределения титана  $(D_{\text{TiO}_2})$ . Интересно, что  $D_{\text{TiO}_2}^{Grt/L}$  в пироповом грана-те перидотитовых ассоциаций остается относительно постоянным в широком диапазоне температур и давлений. Однако, состав граната существенно влияет на распределение титана: титан более совместим с богатыми гроссуляровым компонентом (Са) разностями, чем с пироповыми (Mg) гранатами (Pertermann, Hirschmann, 2003). Интересно, что значения  $D_{\text{TiO}_2}^{Gtr/L}$ , полученные в экспериментах по частичному плавлению эклогита в присутствии воды. достаточно сильно отличаются от значений, полученных в безводных системах, в то время как показатели  $D_{\mathrm{TiO}_2}^{CP_X/L}$  выстраиваются согласно общей тенденции для безводных систем. В экспериментах в присутствии воды  $D_{\text{TiO}_2}^{Gn/L} > 1$ , при этом самые высокие значения коэффициентов распределения титана между гранатом и расплавом достигаются для богатых SiO<sub>2</sub> (>65 мас. % SiO<sub>2</sub>) расплавов. Вероятно, этот эффект является следствием более высоких коэффициентов активности  $TiO_2$  в таких жидкостях. Все вышесказанное позволяет рассматривать гранат как наиболее вероятный резервуар для  $TiO_2$  в водных эклогитовых системах.

Из всего вышесказанного следует, что в процессе частичного плавления в условиях верхней мантии титан существенно перераспределяется в расплав, однако в водосодержащих системах возможно накопление титана в рестите в гранатовой фации глубинности. Перераспределение титана в расплав при параметрах верхней мантии может быть важно при рассмотрении последствий мантийного метасоматоза.

Метасоматизированные перидотиты широко распространены в шелочных базальтах и кимберлитах. Мантийный метасоматоз может выражаться не только в явном преобразовании пород (мо*дальный* мантийный метасоматоз по Harte, 1983) с образованием нехарактерных для первичных пород фаз (амфиболы, флогопит, ильменит и др.). но и в обычном изменении состава фаз (скрытый метасоматоз по Dawson, 1984). Последовательные метасоматические преобразования мантийных пород обуславливаются увеличением интенсивности воздействия богатого калием флюида на перидотит, однако богатый титаном флогопит также имеет ключевую роль. Dawson, Smith (1977) предположили, что нодули MARID являются магматическими, а не продуктами метасоматоза. Они представляют собой продукты кристаллизации магмы, химически подобной кимберлиту, в верхнемантийных условиях. Erlank et al. (1987) предположили, что флюиды, высвобождавшиеся при кристаллизации таких магм, взаимодействуя с окружающей мантией, способствуют образованию метасоматизированных перидотитовых нодулей с флогопитом и амфиболом. Модель Waters (1987) отличается от первоначально предложенной Dawson, Smith (1977) выбором материнского расплава. Авторы пришли к выводу, что нодули MARID являются производными высококалиевых магнезиальных расплавов подобных лампроитам.

Результаты изучения частичного плавления и межфазового распределения примесных элементов в условиях нижней мантии весьма ограничены. С целью получения коэффициентов распределения титана между нижнемантийными фазами и расплавом, были проведены эксперименты по частичному плавлению мантийного перидотита (KLB–1) при давлении 24.5–25 ГПа и температуре 2000–2400°С (Kato et al., 1988). Для бриджманита было получено следующее значение:  $D_{\text{TiO}_2}^{Brd/L} = 1.3$ . Коэффициент распределения, полученный для CaSiO<sub>3</sub>-перовскита, оказался еще более высоким: ~2.7 при давлении 22–24 ГПа и 2200°С.

В области стабильности фаз со структурой перовскита происходит существенное перераспределение титана в рестит. В комбинации с полученными нами (Matrosova et al., 2020) и Kubo et al. (1997) экспериментальными результатами, согласно которым повышенные содержания титана стабилизируют структуру перовскита до более низких давлений (Mg(Si,Ti)O<sub>3</sub> при 17 и Ca(Si,Ti)O<sub>3</sub> при 9.5 ГПа), это может приводить к существенному смещению фазовых границ в мантии, а также вносить значительный вклад в межфазовое распределение других примесных элементов. Таким образом, процессы взаимодействия коры и мантии следует рассматривать комплексно с учетом фазовых переходов богатых титаном фаз при повышении давления, процессов объемного смешения субдуцированного материала с окружающей мантией и процессов частичного плавления. В связи с этим, экспериментальное и теоретическое моделирование частичного плавления корового вещества на границе переходной зоны и нижней мантии Земли является одной из важных задач в изучении глубинных геосфер.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Несмотря на низкую валовую концентрацию титана в мантии Земли (~0.2 мас. %  $TiO_2$ ), в мантийных ксенолитах и в виде включений в алмазах нередко содержатся как собственные минералы титана (рутил, ильменит и др.), так и типичные мантийные фазы (гранат, минералы со структурой перовскита), в которых содержание титана в несколько раз превышает валовую концентрацию этого элемента в мантийных перидотитах. Такое несоответствие связано с развитием процесса корово-мантийного взаимодействия мантийного вещества с материалом погружающейся океанической коры (>1 мас. %  $TiO_2$ ), в котором значительную роль играют богатые титаном толеитовые базальты.

2. Повышенное содержание титана в мантии Земли не может быть вызвано простым частичным плавлением перидотитовой мантии ни в области стабильности шпинели, ни в области стабильности граната, но плавление перидотита при P-T параметрах нижней мантии приведет к образованию в рестите фаз богатых титаном (фазы со структурой перовскита). Обогащение титаном мантийного вещества в процессе субдукции океанической коры следует рассматривать комплексно, с учетом фазовых переходов богатых титаном фаз при повышении давления, процессов объемного смешения субдуцированного материала с окружающей мантией и частичного плавления.

3. Установлено, что вхождение Ті в низкокальциевые (*Opx*), высококальциевые (*Cpx*) пироксены и богатые титаном эгирины происходит в результате различных механизмов замещения. В частности, компонент  $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$ , играет основную роль в низкокальциевых пироксенах. В то же время для эгиринов, богатых титаном (Curtis, Gittins, 1979), характерно вхождение Ca–Ti компонентов, таких как Ca–Ti аналоги молекулы Чермака (CaTi<sup>4+</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и CaTi<sup>3+</sup>AlSiO<sub>6</sub>), а также

компонент Ca $(Mg_{0.5}Ti_{0.5}^{4+})$ AlSiO<sub>6</sub>.

4. Комбинированные включения CaSiO<sub>3</sub> и CaTiO<sub>3</sub>, которые встречаются в сверхглубинных алмазах, образуются в результате ретроградного разложения высокобарической фазы Ca(Si,Ti)O<sub>3</sub> со структурой перовскита, стабильной в интервале давлений 9.5–23 ГПа (до нижних частей переходной зоны мантии Земли).

5. Эксперименты в системе MgO–SiO<sub>2</sub>– TiO<sub>2</sub>(+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) показали, что Ti стабилизирует фазы со структурой перовскита до более низких давлений (около 17 ГПа) по сравнению с не содержащими титан перовскитовыми фазами. Несмотря на то, что в простых системах алюминий и титан имеют противоположное влияние на параметры фазовых превращений, влияние Ti в системе MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывается существеннее. Предполагается, что в более сложных многокомпонентных системах влияние титана на P-Tпараметры фазовых превращений также будет значительным.

Авторы благодарны О.Г. Сафонову и Д.А. Зедгенизову за ценные замечания и рекомендации, позволившие улучшить текст статьи.

Работа выполнена по плану научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России № 075-15-2020-802.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бобров А.В., Дымшиц А.М., Литвин Ю.А. (2009) Условия магматической кристаллизации Na-содержащих мэйджоритовых гранатов в мантии Земли по экспериментальным и природным данным. *Геохимия*. (10), 1011-1026.

Bobrov A.V., Dymshits A.M., Litvin Yu.A. (2009) Conditions of Magmatic Crystallization of Na-bearing Majoritic Garnets in the Earth Mantle: Evidence from Experimental and Natural Data. *Geochem. Int.* **47**(10), 951-965.

Еремин Н.Н., Гостищева Н.Д., Бобров А.В., Бенделиани А.А., Бурова А.И. (2021) Оценка вхождения ионов Ti<sup>4+</sup> в состав мантийных гранатов: результаты атомистического моделирования. *Кристаллография*. **66**(1), 48-51.

Akaogi M., Abe K., Yusa H., Ishii T., Tajima T., Kojitani H., Mori D., Inaguma Y. (2017) High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO<sub>3</sub> up to 35 GPa and 1600°C. *Phys. Chem. Mineral.* **44**(1), 63-73. Akaogi M., Tajima T., Okano M., Kojitani, H. (2019) High-Pressure and High-Temperature Phase Transitions in  $Fe_2TiO_4$  and  $Mg_2TiO_4$  with Implications for Titanomagnetite Inclusions in Superdeep Diamonds. *Minerals.* **9**(10), 614.

Alifirova T.A., Pokhilenko L.N., Korsakov A.V. (2015) Apatite,  $SiO_2$ , rutile and orthopyroxene precipitates in minerals of eclogite xenoliths from Yakutian kimberlites, Russia. *Lithos.* **226**, 31-49.

Arima M., Edgar A.D. (1981) Substitution mechanisms and solubility of titanium in phlogopites from rocks of probable mantle origin. *Contrib. Mineral. Petrol.* **77**(3), 288-295.

Baur W.H. (1961) Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*. **14**(3), 214-216.

Bendeliany N.A., Popova S.T., Vereschagin L.F. (1966) A new modification of titanium dioxide stable at high pressure. *Geokhimiya*. **5**, 499-502.

Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A.V., Walter M.J., Pushcharovsky D., Irifune T., (2017b) Bridgmanite-like crystal structure in the novel Ti-rich phase synthesized at transition zone condition. *Am Mineral*. **102**(1), 227-231.

Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Pushcharovsky D., Irifune T. (2017a) Discovery of MgTiSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a new highpressure silicate with the weberite structure synthesized at transition-zone conditions. *Phys. Chem. Mineral.* **44**(6), 419-424.

Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B. (1978) Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites. *Lithos.* **11**, 155-173.

Boyd F.R., Nixon P.H. (1973) Origin of the ilmenite-silicate nodules in kimberlites from Lesotho and South Africa. Lesotho Kimberlites, 254.

Brenker F.E., Stachel T., Harris J.W. (2002) Exhumation of lower mantle inclusions in diamond: ATEM investigation of retrograde phase transitions, reactions and exsolution. *Earth Planet Sci Lett.* **198**(1–2), 1-9.

Curtis L.W., Gittins J. (1979) Aluminous and titaniferous clinopyroxenes from regionally metamorphosed agpaitic rocks in central Labrador. *J. Petrol.* **20**, 165-186.

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

Dawson J.B., Smith J.V., Steele I.M. (1995) Petrology and mineral chemistry of plutonic igneous xenoliths from the carbonatite volcano, Oldoinyo Lengai, Tanzania. *J Petrol.* **36**(3), 797-826.

Dawson J.B. (1984) Contrasting types of upper-mantle metasomatism? In *Developments in petrology*. **11**(2), 289-294). Elsevier.

Dawson J.B., Smith J.V. (1977) The MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) suite of xenoliths in kimberlite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **41**(2), 309-323.

Dobrzhinetskaya L., Green H.W., Wang S. (1996) Alpe Arami: a peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. *Science*. **271**(5257), 1841-1845.

Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. Yimengite,  $K(Cr,Ti,Fe,Mg)_{12}O_{19}$ , a new mineral from China. (1983) *Kexue Tongbao, Bull. Sci.* **15**, 932-936 (in Chinese).

Dubrovinskaia N.A., Dubrovinsky L.S., Swamy V., Ahuja R. (2002) Cotunnite-structured titanium dioxide. *High Pressure Research*. **22**(2), 391-394.

Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. In Mantle Metasomatism (eds. M.A. Menzie and C.J. Hawkesworth), pp. 221-311. Academic Press

Erlank A.J., Rickard R.S. (1977). Potassic richterite bearing peridotites from kimberlite and the evidence they provide for upper mantle metasomatism. In International Kimberlite Conference: Extended Abstracts. **2**, 93-95.

Forbes W.C., Flower M.F.J. (1974) Phase relations of titanphlogopite,  $K_2Mg_4TiAl_2Si_6O_{20}(OH)_4$ : a refractory phase in the upper mantle? *Earth Planet Sci Lett.* **22**(1), 60-66.

Frey F.A., Prinz M. (1978) Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth Planet Sci Lett.* **38**(1), 129-176.

Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology*. **40**(11), 967-970.

Grégoire M., Moine B.N., O'Reilly S.Y., Cottin J.Y., Giret A. (2000) Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatized by highly alkaline, silicate-and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *J. Petrol.* **41**(4), 477-509.

Hacker B.R., Sharp T., Zhang R.Y., Liou J.G., Hervig R.L. (1997) Determining the origin of ultrahigh-pressure lherzolites. *Science*. **278**(5338), 702-707.

Haggerty S.E. (1975) The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. *Phys. Chem. Earth.* **9**, 295-307.

Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes – the kimberlite sample. In: Hawkesworth C.J., Norry M.J. (eds) *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Cheshire: Shiva, 46-91.

Hermann J., O'Neill H.S.C., Berry A.J. (2005) Titanium solubility in olivine in the system  $TiO_2-MgO-SiO_2$ : no evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 746-760.

Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F. (2000) Nanometer-size  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub> in garnet: A thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism. *Science*. **288**(5464), 321-324.

Irifune T., Miyashita M., Inoue T., Ando J., Funakoshi K. Utsumi W. (2000) High-pressure phase transformation in  $CaMgSi_2O_6$  and implications for origin of ultra-deep diamond inclusions. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 3541-3544.

Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. (2015) A microinclusion of lower-mantle rock and other mineral and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. *Canad Mineral*. **53**(1), 83-104

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 734-753.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L., Channer D.M.D., Khachatryan-Blinova G.K. (2000) Diamond from the Guaniamo area, Venezuela. *Canad Mineral.* **38**(6), 1347-1370. Kargin, A.V., Sazonova, L.V., Nosova, A.A., Lebedeva, N.M., Tretyachenko, V.V., Abersteiner, A., 2017a. Cr-rich clinopyroxene megacrysts from the Grib kimberlite, Arkhangelsk province, Russia: relation to clinopyroxene-phlogopite xenoliths and evidence for mantle metasomatism by kimberlite melts. *Lithos.* **292–293**, 34-48

Kato T., Ringwood A.E., Irifune T. (1988) Experimental determination of element partitioning between silicate perovskites, garnets and liquids: constraints on early differentiation of the mantle. *Earth Planet Sci Lett.* **89**(1), 123-145.

Kubo A., Suzuki T., Akaogi M. (1997) High pressure phase equilibria in the system  $CaTiO_3$ – $CaSiO_3$ : stability of perovskite solid solutions. *Phys. Chem. Mineral.* **24**(7), 488-494.

Larionova Y.O., Sazonova L.V., Lebedeva N.M., Nosova A.A., Tretyachenko V.V., Kargin A.V. (2016) Kimberlite age in the Arkhangelsk Province, Russia: isotopic geochronologic Rb-Sr and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and mineralogical data on phlogopite. *Petrology.* **24**, 562-593

Linton J.A., Fei Y., Navrotsky A., (1999) The MgTiO<sub>3</sub>–Fe-TiO<sub>3</sub> join at high pressure and temperature. *Am Mineral.* **84**, 1595-1603.

Litvinovsky B.A., Steele I.M., Wickham S.M. (2000) Silicic magma formation in overthickened crust: melting of charnockite and leucogranite at 15, 20 and 25 kbar. *J. Petrol.* **41**, 717-737.

Mason B. (1974) Aluminum-titanium-rich pyroxenes, with special reference to the Allende meteorite. *Am Mineral.* **59**, 1198-1202.

Matrosova E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Y., Irifune T. (2020). Titanium-rich phases in the Earth's transition zone and lower mantle: Evidence from experiments in the system MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> ( $\pm$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at 10–24 GPa and 1600°C. *Lithos*, 105539.

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

Mehta A., Leinenweber K., Navrotsky A. (1994) Calorimetric study of high pressure polymorphism in FeTiO<sub>3</sub>: The stability of the perovskite phase. *Phys. Chem. Mineral.* **21**, 207-212.

Meyer H.O., Boctor N.Z. (1975) Sulfide-oxide minerals in eclogite from Stockdale kimberlite, Kansas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **52**(1), 57-68.

Meyer H.O., McCallum M.E. (1986) Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado. *J. Geol.* **94**(4), 600-612.

Nestola F., Korolev N., Kopylova M., Rotiroti N., Pearson D.G., Pamato M.G., Alvaro M., Peruzzo L., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J. (2018) CaSiO<sub>3</sub> perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature*. **555**(7695), 237-241.

Nestola F., Burnham A.D., Peruzzo L., Tauro L., Alvaro M., Walter M.J., Gunter M., Anzolini C., Kohn S.C. (2016) Tetragonal Almandine-Pyrope Phase, TAPP: finally a name for it, the new mineral jeffbenite. *Min Mag.* **80**(7), 1219-1232.

Nixon P.H., Condliffe E. (1989) Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela. *Min Mag.* **53**(371), 305-309.

Olsen J.S., Gerward L., Jiang J.Z. (1999) On the rutile/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type phase boundary of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys Chem Solids*. **60(2)**, 229-233.

Pertermann M., Hirschmann M.M. (2003) Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite: phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2–3 GPa. *J Petrol.* **44**(12), 2173-2201.

Proyer A., Habler G., Abart R., Wirth R., Krenn K., Hoinkes G. (2013)  $TiO_2$  exsolution from garnet by open-system precipitation: Evidence from crystallographic and shape preferred orientation of rutile inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **166**(1), 211-234.

Prytulak J., Elliott T. (2007) TiO<sub>2</sub> enrichment in ocean island basalts. *Earth Planet Sci Lett.* **263**(3–4), 388-403.

Raber E., Haggerty S.E. (1979) In Kimberlites, Diatremes, and Diamonds: Their Geolooy, Petrology, and Geochemistry (Boyd F.R., and Meyer H.O. A., eds.). Proceedings of the 2rid International Kimberlite Conference, 1. American Geophysical Union, Washington, D.C., 229-240.

Ringwood A.E., Lovering J.F. (1970) Significance of pyroxene-ilmenite intergrowths among kimberlite xenoliths. *Earth Planet Sci Lett.* **7**(4), 371-375.

Risold A.C., Trommsdorff V., Grobéty, B. (2001) Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**(5), 619-628.

Robert J.L. (1976) Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. *Chemical. Geology.* **17**, 213-227.

Roeder P.L., Schulze D.J. (2008) Crystallization of groundmass spinel in kimberlite. *J. Petrol.* **49**(8), 1473-1495.

Schulze D.J. (2001) Origins of chromian and aluminous spinel macrocrysts from kimberlites in southern Africa. *The Canadian Mineralogist.* **39**(2), 361-376.

Scordari F., Schingaro E., Malitesta C., Pedrazzi G. (2003) Crystal chemistry of Ti-bearing garnets with volcanic origin. *EAEJA*, 5605.

Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Spivak A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Y. (2016) 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. Mineral.* **43**(10), 731-738.

Sobolev N.V., Lavrent'ev J.G. (1971) Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **31**(1), 1-12.

Sobolev N.V., Yefimova E.S. (2000) Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *Int. Geol. Rev.* **42**(8), 758-767.

Tang J., Endo S. (1993) P-T Boundary of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> Type and Baddeleyite Type High-Pressure Phases of Titanium Dioxide. *J. Am. Ceramic Society.* **76**(3), 796-798.

Tappe S., Foley S.F., Jenner G.A., Heaman L.M., Kjarsgaard B.A., Romer R.L., Stracke A., Joyce N., Hoefs J. (2006) Genesis of ultramafic lamprophyres and carbonatites at Aillik Bay, Labrador: a consequence of incipient lithospheric thinning beneath the North Atlantic craton. *J. Petrol.* **47**(7), 1261-1315.

Tompkins L.A., Haggerty S.E. (1985) Groundmass oxide minerals in the Koidu kimberlite dikes, Sierra Leone, West Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91**(3), 245-263.

Wagner C., Velde D. (1986) The mineralogy of K-richterite-bearing lamproites. *Am. Mineral.* **71**(1–2), 17-37.

Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. (2008) Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature*. **454**, 623-625.

Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B. (2011) Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*. **334**, 54-57.

Waters F.G. (1987) A suggested origin of MARID xenoliths in kimberlites by high pressure crystallization of an ultrapotassic rock such as lamproite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**(4), 523-533.

Wechsler B.A., Prewitt C.T., Papike J.J. (1976). Chemistry and structure of lunar and synthetic armalcolite. *Earth Planet Sci Lett.* **29**(1), 91-103.

Wood B.J., Blundy J.D. (2003) Trace element partitioning under crustal and uppermost mantle conditions: the influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry*. 2, 568.

Wu X., Meng D., Han Y. (2005)  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type nanophase of TiO<sub>2</sub> from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China. *Am Mineral.* **90**(8–9), 1458-1461.

Wu X., Holbig E., Steinle-Neumann G. (2010) Structural stability of  $TiO_2$  at high pressure in density-functional theory based calculations *J Phys: Condensed Matter.* **22**(29), 295 501.

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014). Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chemical. Geology.* 363, 114-124.

Zedgenizov D, Kagi H, Ohtani E, Tsujimori T, Komatsu K. (2020) Retrograde phases of former bridgmanite inclusions in superdeep diamonds. *Lithos.* **370–371**, 105659.

Zhou M.F., Robinson P.T., Malpas J., Li Z. (1996) Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite (southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.* **37**(1), 3-21.