

ПОСТШПИНЕЛЕВЫЕ ФАЗЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

© 2022 г. А. В. Искрина^{a, b, *}, А. В. Бобров^{a, b, c}, А. В. Спивак^b^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии
им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук,
ул. Академ. Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: iskrina@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 22.05.2021 г.

После доработки 04.10.2021 г.

Принята к публикации 04.10.2021 г.

К постшпинелевым фазам относятся соединения со стехиометрией $A^{2+}B_2^{3+}O_4(A_2^{2+}B^{4+}O_4)$ и структурами кальциоферрита $CaFe_2O_4$, кальцититаната $CaTi_2O_4$ и марокита $CaMn_2O_4$. Внутри этого семейства родственных по топологии структур с “марокитовым” каналом, образованным шестью октаэдрами, выделяются структуры с центрированной $Cmcm$ ($Bbmm$) и с примитивными $Pnma$ ($Pm\bar{c}n$), $Pbcm$ ($Pmab$) ячейками. Позиции A и B заняты различными катионами, в частности, Cr, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Fe, Na, Si, что предполагает формирование твердых растворов широкого диапазона составов. В природе подобные фазы высокого давления были обнаружены в метеоритах, в качестве включений в кристаллах алмаза и в некоторых метаморфических комплексах. В данном обзоре приводится характеристика природных минералогических находок, результатов экспериментального изучения постшпинелевых фаз различного состава и их твердых растворов, а также кристаллохимического моделирования и оценки возможных составов и областей стабильности соединений с “марокитовым” каналом. Несоответствие между результатами отдельных исследований свидетельствует о необходимости уточнения параметров стабильности и возможных изоструктурных переходов, а, в конечном итоге, усовершенствования классификации постшпинелевых фаз.

Ключевые слова: постшпинелевые фазы, алюминаты, титанаты, марганаты, структура, “марокитовый” канал, высокие давления, фазовая диаграмма, мантия Земли

DOI: 10.31857/S0016752522040021

ВВЕДЕНИЕ

Шпинель — широко распространенный минерал со стехиометрией $A^{2+}B_2^{3+}O_4(A_2^{2+}B^{4+}O_4)$, изучение которого, благодаря обилию в породах различных геологических формаций, имеет большое

значение в науках о Земле. Также структура шпинели представляет петрологический и геохимический интерес благодаря способности вмещать как трехвалентные, так и двухвалентные катионы, такие, например, как Fe^{2+} и Fe^{3+} . Однако, стабильность фаз со структурой шпинели ограничена, так как уже в условиях переходной зоны происходит фазовый переход и изменение структуры.

Под воздействием высокого давления большинство шпинелей разлагаются до образующих их оксидов (Reid, Ringwood, 1969) либо испытывают структурные фазовые переходы. В качестве постшпинелевых фаз различные исследователи рассматривают соединения со структурами кальциоферрита $CaFe_2O_4$ (Decker, Kasper, 1957), кальцититаната $CaTi_2O_4$ (Rogge et al., 1998) и марокита $CaMn_2O_4$ (Giesber et al., 2001). Структура шпинели

Условные обозначения, принятые в статье: α — фаза α - $NaAlO_2$; *Brd* — бриджманит; B3LYP функционал — вид обменного функционала; *Ca-Pv* — $CaSiO_3$ со структурой перовскита; *Cor* — корунд; CF — структура кальциоферрита; CM — структура марокита; CT — структура кальцититаната; *Esk* — эсколаит; *Grt* — гранат; *hp*-фаза — фаза высокого давления; *Hex.P* — гексагональная алюминиевая фаза; *Jd* — жадеит; *Lgt* — лингунит; LDA функционал — функционал приближения локальной плотности; *Maj* — мейджорит; *mLd* — фаза с модифицированной структурой людвигита; *NAL* — новая гексагональная алюмосодержащая фаза; *Ol* — оливин; *Per* — периклаз; *Pv* — $MgSiO_3$ со структурой перовскита; *PPv* — $MgSiO_3$ со структурой пост-перовскита; *Rwd* — рингвудит; *Sp* — шпинель

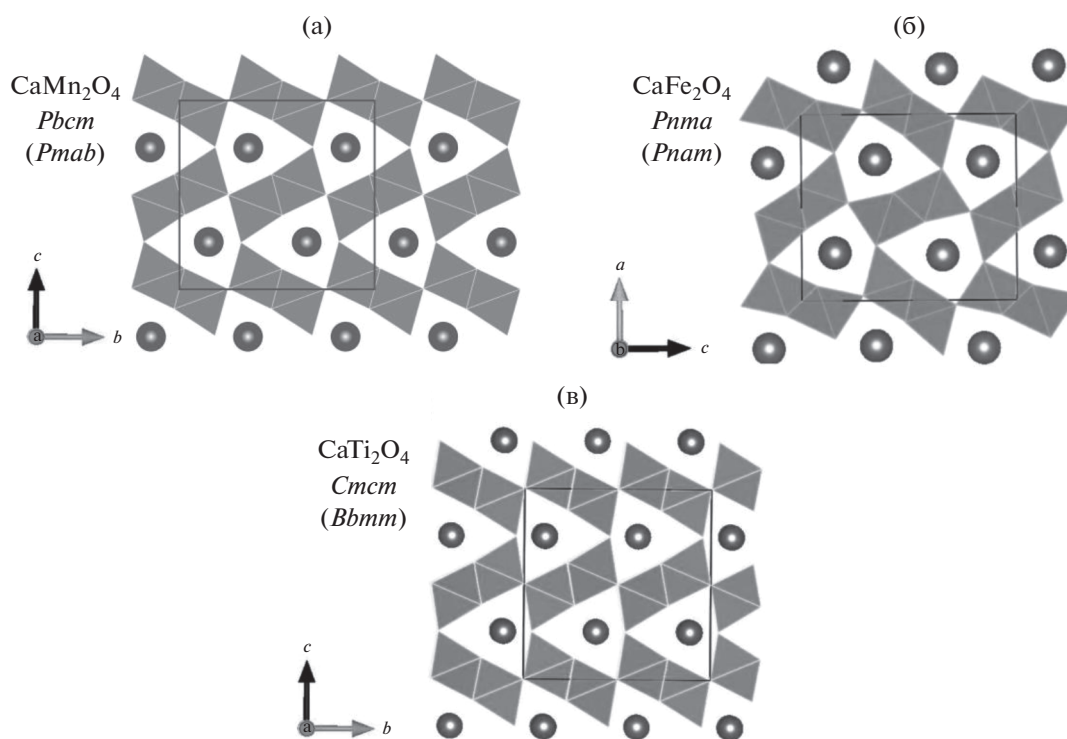


Рис. 1. Три структурных типа постшпинелевых фаз: (а) CaMn_2O_4 (СМ), (б) CaFe_2O_4 (СФ), (в) CaTi_2O_4 (СТ). Атомы Mn, Fe и Ti находятся в октаэдре, а атомы Ca восьмикоординированы.

преобразуется в структуру СФ при давлениях выше 9–12 ГПа, с последующим переходом в структуру СТ при давлении выше 20 ГПа (Akaogi et al., 1999; Chen et al., 2008). В свою очередь, CaMn_2O_4 трансформируется в структурный тип марокита при давлении около 30 ГПа, а CaTi_2O_4 — при 39 ГПа.

Следует отметить, что не все минеральные фазы шпинели имеют высокотемпературные полиморфные модификации. Одним из определяющих критериев появления структуры типа СФ является отношение r_B/r_A , где r_B и r_A — ионные радиусы В и А, соответственно. Оксиды СФ с $r_B/r_A < 0.53$ не были обнаружены (Müller-Buschbaum, 2003). Структурные соединения типа СТ менее изучены из-за более высоких давлений их синтеза.

Структура постшпинелевых фаз образована краевыми и угловыми октаэдрами с полыми каналами, параллельными оси *b* (структура СФ) и оси *a* (структура СТ), соответственно. Эти две структуры содержат восьмивершинники AO_8 и октаэдры BO_6 . Существует два типа октаэдрических позиций BO_6 в структуре СФ и один тип октаэдрической позиции BO_6 в структуре СТ (рис. 1). Внутри этого семейства родственных по топологии структур с “марокитовым” каналом, образованным шестью октаэдрами выделяются структуры с центрированной *Cmcm* (*Bbmm*) и с примитивными *Pnma* (*Pmcn*), *Pbcm* (*Pmab*) ячейками.

В настоящее время постшпинелевые фазы, их свойства и способность образовывать ряды твердых растворов, к сожалению, изучены недостаточно. Необходимо расширить область экспериментального изучения этих фаз и уточнять наши представления о них. В данной работе приводится анализ и систематизация данных по структурным особенностям и фазовым переходам постшпинелевых фаз.

ПРИРОДНЫЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫЕ ФАЗЫ

Природные постшпинелевые фазы были обнаружены в качестве включений в алмазах, что подтверждает их мантийное происхождение.

Многофазное минеральное включение в алмазе из района Juina, Бразилия, описано в работе (Kaminsky et al., 2015). Оно содержит агрегат карбида железа (Fe-N-Si-C), богатый Fe периклаз (твердый раствор с магнезиоферритом), графит, а также Mg-Cr-Fe оксид с формулой $(\text{Mg}_{0.90}\text{Mn}_{0.18})_{\Sigma 1.08}(\text{Cr}_{1.37}\text{Fe}_{0.39}^{3+}\text{V}_{0.11}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 1.92}\text{O}_4$ (ромб.) и оксид Ca-Cr с формулой $(\text{Ca}_{1.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.11}(\text{Cr}_{1.71}\text{Fe}_{0.06}^{3+}\text{V}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1.89}\text{O}_4$ (ромб.). Помимо основных элементов присутствуют незначительные примеси: Mg, Al (~0.80 ат. %), Ti, V и Fe (~1.93 ат. %) в оксиде Ca-Cr ; Al (~1.58 ат. %) и V в оксиде Mg-Cr-Fe .

В сверхглубинных алмазах из кимберлитов Juina-5, Бразилия, в качестве включений были обнаружены полиминеральные ассоциации, формирующиеся при кристаллизации расплава состава MORB в нижнемантийных условиях (Walter et al., 2011). Было описано несколько высокобарных фаз: фаза со структурой CF; новая гексагональная алюмосодержащая фаза (*NAL*); Mg-перовскит, богатый Al, Ti и Fe; и Ca-перовскит, богатый Ti.

Полиминеральное включение в алмазе Ju5-20 по составу сходно с фазой CF, а включения Ju5-67 и Ju5-89 соответствуют *NAL*-фазе, образованной в условиях нижней мантии. Синтетические фазы отличаются значительными концентрациями калия в *NAL*-фазе, в то время как природные CF-фазы калия не содержат (Walter et al., 2011). Природная фаза со структурой кальциоферрита (CF) содержит до 7.15 мас. % Al_2O_3 , 0.04 мас. % CaO, 2.11 мас. % FeO. *NAL*-фазы содержат 7.56 и 6.41 мас. % Al_2O_3 , 0.06 и 0.15 мас. % CaO, 1.80 и 2.23 мас. % FeO, соответственно.

Кроме находок природных постшпинелевых фаз в качестве включений в алмазах, в ряде работ описываются минералы со структурами кальциоферрита и кальцититаната, обнаруженные в метеоритах и в импактных кратерах (табл. 1).

Так, маохокит (MgFe_2O_4), постшпинелевый полиморф магнетиоферрита со структурой CF (*Pnma*), был обнаружен в импактированном гнейсе кратера Сюань в Китае (Chen et al., 2019). Данная фаза сосуществует с алмазом, рейдитом, TiO_2 -II, а также с диаплектовыми стеклами кварца и полевого шпата и образовалась в результате субсолидусного разложения анкерита $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ при давлении 25–45 ГПа и температуре 800–900°C. Ксиеит (FeCr_2O_4) — природный ромбический полиморф хромита со структурой кальциоферрита, обнаружен в ударных жилах метеорита Суйчжоу (Chen et al., 2008). Он сформировался в результате твердофазового перехода хромита под действием высоких давлений и температур, в ассоциации с другими высокобарными минералами: рингвудитом, мэйджоритом и др. Согласно фазовой диаграмме (Agee et al., 1995), превращение хромита в ксиеит происходит при 18–23 ГПа и 1800–1950°C. Ченмингит (FeCr_2O_4) — минерал высокого давления со структурой CF (*Pnma*), встречающийся в виде пластинок в зернах хромита вместе с ксиеитом и Fe, Cr-насыщенной ульвошпинелью, вблизи расплавных импактитов, образованных ударным воздействием марсианского метеорита Тиссинт. Области образования ксиеита всегда находятся в контакте с зонами расплава, а пластинки ченмингита встречаются только внутри хромита, в нескольких микрометрах от этих зон. Такое расположение позволяет предположить, что ченмингит образовался при тех же

давлениях, что и ксиеит, но при более низких температурах, что согласуется с экспериментальными исследованиями (Ma et al., 2019). Шаунерит $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$ — высокобарный полиморф ульвошпинели. Этот минерал со структурой СТ был найден в центральной части измененных ульвошпинель-ильменитовых зерен марсианского шерготита Tissint (Ma, Prakapenka, 2018).

Как правило, для природных постшпинелевых фаз характерны высокие давления. Тем не менее, некоторые природные фазы с постшпинелевой структурой образовались при низких давлениях (табл. 1). Среди них присутствуют эллинаит (CaCr_2O_4), который был выявлен в геленит-ранкинитовых паралавах в южной части Хатрурим Бэзин (пустыня Негев, Израиль) (Sharygin, 2019), марокит (CaMn_2O_4), найденный в отвалах жилы 2 Тачгаальтского месторождения (Gaudefroy et al., 1963), хармунит (CaFe_2O_4) — природный кальциоферрит CaFe_2O_4 , обнаруженный в ларнитсодержащих (высокотемпературных) метаморфических породах (Galuskina et al., 2014), вернеркраусеит ($\text{CaFe}_2^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$) — еще один минерал “низкого давления” с туннельной структурой (*Pnma*), обнаруженный в измененных ксенолитах щелочных базальтов вулкана Беллерберг, Эйфель, Германия (Galuskin et al., 2016).

Находки постшпинелевых фаз среди включений в глубинных алмазах, в особенности их обнаружение в сростании с другими мантийными минералами иллюстрируют возможность их образования в алмазообразующих очагах и присутствия в качестве аксессуарных в мантии Земли. Весьма широкий диапазон их состава свидетельствует о том, что они могут служить концентраторами алюминия, щелочей и целого ряда элементов-примесей при высоких температурах и давлениях, соответствующих переходной зоне и нижней мантии Земли (Irifune, Ringwood, 1993; Kesson et al., 1994; Perrillat et al., 2006). В свою очередь, повышенные концентрации указанных элементов могут быть геохимическими индикаторами корового вещества в мантии Земли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ

В экспериментальных исследованиях определены условия образования, границы фазовых переходов (табл. 2) и изменение физических свойств постшпинелевых фаз в различных химических системах в широком диапазоне давлений и температур. Сводная *PT* диаграмма стабильности и фазовых переходов постшпинелевых фаз представлена на рис. 2.

CaFe_2O_4 . В 1957 г. в работе (Decker, Kasper, 1957) был описан синтез соединения CaFe_2O_4 и

Таблица 1. Природные постшпинелевые фазы

Тип фазы		Фаза (название/формула/место обнаружения)	Структура (пр. группа)	Условия образования	Ссылки
Фазы высокого давления	Мантийные фазы	CaCr_2O_4 Включение в алмазе (Juina, Бразилия)	CT (?)	$\geq 85\text{--}86$ ГПа	Kaminsky et al., 2015
		MgCr_2O_4 Включение в алмазе (Juina, Бразилия)	CT (?)	$\geq 85\text{--}86$ ГПа	Kaminsky et al., 2015
		CF-фаза Полиминеральное включение в алмазе (Juina-5, Бразилия)	CF (?)	—	Walter et al., 2011
	Фазы метеоритов и импакти-тов	Ксиеит FeCr_2O_4 Метеорит Suizhou (Китай)	CF (<i>Bbmm</i>)	18–23 ГПа и 1800–1950°C;	Chen et al., 2008
		Маохокит MgFe_2O_4 Импактные гнейсы из кратера Xiuayan (Китай)	CF (<i>Pnma</i>)	25–45 ГПа и 800–900°C	Chen et al., 2019
		Ченмингит FeCr_2O_4 Марсианский метеорит Tissint (Марокко)	CF (<i>Pnma</i>)	>16–18 ГПа <1800°C;	Ma et al., 2019
		Шаунерит $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$ Марсианский метеорит Shergotty (Индия)	CT (<i>Cmcm</i>)	—	Ma, Prakapenka, 2018
	Фазы низкого давления	Эллинаит CaCr_2O_4 Паралавы в Хатрурим Бэзин (Израиль)	CF (<i>Pnma</i>)	1000–1300°C	Sharygin et al., 2019; Xue et al., 2021
		Вернеркраусеит $\text{CaFe}_2^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ Измененные ксенолиты в щелочных базальтах вулкана Беллерберг, Эйфель (Германия)	CF (<i>Pnma</i>)	$T < 850\text{--}900^\circ\text{C}$, низкие давления (до атмосферного), высокая фугитивность кислорода	Galuskin et al., 2016
		Хармунит CaFe_2O_4 пирометаморфические лар-нитовые породы (Израиль)	CF (?)	900–1200°C	Galuskina et al., 2014
		Марокит CaMn_2O_4 Рудное поле Ташгагальт в Антиатласе (Марокко)	CM (<i>Pmab/P2₁ab</i>)	—	Gaudefroy et al., 1963

была расшифрована его структура, которая оказалась изоморфна структуре CaV_2O_4 . При исследовании этой фазы методом монокристаллической рентгеновской дифракции было выяснено, что, как и у многих других оксидов железа, при давлении ~50 ГПа происходит резкое уменьшение её объема (Merlini et al., 2010). Показано, что при давлении 51 ГПа образуется новая высокобарная

фаза CaFe_2O_4 (Yamanaka et al., 2008). При переходе пространственная группа не меняется, но происходит сдвиг в каждом третьем катионном слое. В результате меняются параметры ячейки: $a = 0.0032(11)$ Å, $b = 8.5046(7)$ Å, $c = 2.8366(13)$ Å при давлении 50.2 ГПа и $a = 9.5834(9)$ Å, $b = 8.2689(13)$ Å, $c = 2.7895(18)$ Å при давлении 52.9 ГПа. При этом зафиксировано изменение

Таблица 2. *PT*-параметры образования и фазовых переходов постшпинелевых фаз

Фаза	Структура (пр. группа)	<i>PT</i> -параметры	Ссылки
$A^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	CaFe ₂ O ₄	CF (<i>Pnam</i>)	Deckert, Kasper, 1957
		hp-фаза (<i>Pnam</i>)	Yamanaka et al., 2008
	MgFe ₂ O ₄	CM (<i>Pbcm</i>)	Uenver-Thiele et al., 2017 и ссылки в ней
		hp-фаза (<i>Pmcm</i>)	
	Fe ₃ O ₄ (Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄)	CT (<i>Bbmm</i>)	Lazor et al., 2004 и ссылки в ней
	MnFe ₂ O ₄	CM (?)	Ye et al., 2015
$A^{2+}Cr_2^{3+}O_4$	ZnFe ₂ O ₄	CM/CT (<i>Pbcm/Cmcm</i>)	Levy et al., 2000
	CoFe ₂ O ₄	CF (<i>Pnma</i>)	Wang et al., 2003a
	FeCr ₂ O ₄	CF (<i>Pnma</i>)	Chen et al., 2008
		CT (<i>Cmcm</i>)	
		CF/CT (<i>Pnma/Cmcm</i>)	Enomoto et al., 2009; Ishii et al., 2014
	MgCr ₂ O ₄	CT (<i>Cmcm</i>)	Ishii et al., 2015; Bindi et al., 2014
	β-CaCr ₂ O ₄	CF (<i>Pnam</i>)	Zhai et al., 2016 и ссылки в ней
$A^{2+}Al_2^{3+}O_4$	β-CdCr ₂ O ₄	CF (<i>Pnam</i>)	Hill et al., 1956; Arevalo-Lopez et al., 2010
	ZnCr ₂ O ₄	CF/CT (<i>Pnma/Cmcm</i>)	Wang et al., 2002b
	CaAl ₂ O ₄	CF (<i>Pnma</i>)	8–10 ГПа 800–900°C
			15 ГПа 1600°C
		CF (<i>Pnma</i>)	19–200 ГПа
	MgAl ₂ O ₄	CF (<i>Pbnm</i>)	Enomoto et al., 2009; Kojitani et al., 2007 и ссылки в ней
		CT (<i>Cmcm</i>)	45–117 ГПа
$A^{2+}Mn_2^{3+}O_4$	CaMn ₂ O ₄	CT (<i>Bbmm</i>)	Yamanaka et al., 2008 и ссылки в ней
		Sp + CT	
		CT (<i>Bbmm</i>)	
	MgMn ₂ O ₄	(<i>I4₁/adm</i>)	Malavasi et al., 2005
		CM (<i>Pmab</i>)	
	ZnMn ₂ O ₄	тетраг. (?)	Choi et al., 2006 и ссылки в ней
	LiMn ₂ O ₄	CF (<i>Pnma</i>)	Yamaura et al., 2006
$A^{2+}B_2^{3+}O_4$	Mn ₃ O ₄	CM (<i>Pmab</i>)	Paris et al., 1992
	CuRh ₂ O ₄	Ромб. (<i>P2₁2₁2₁</i>)	Ohgushi et al., 2006
		Тетраг. (?)	
	ZnGa ₂ O ₄	Тетраг. (?)	Errandonea et al., 2009
		CM (<i>Pbcm</i>)	
$A_2^{2+}B_4^{4+}O_4$	CaTi ₂ O ₄	CT (<i>Bbmm</i>)	Yamanaka et al., 2008
	Fe ₂ TiO ₄	Тетраг. (<i>I4₁/amd</i>)	Kyono et al., 2011 и ссылки в ней; Wu et al., 2012
		CT (<i>Cmcm</i>)	
		hp-фаза (?)	
	Zn ₂ TiO ₄	CT (<i>Cmcm</i>)	Zhang et al., 2017 и ссылки в ней
	Co ₂ TiO ₄	CM (<i>Pbcm</i>)	Zhang et al., 2019
		CT (<i>Cmcm</i>)	
	γ-Fe ₂ SiO ₄	hp-фаза (<i>Rm</i>)	Greenberg et al., 2011
		<i>I</i> -Fe ₂ SiO ₄ (<i>Imma</i>)	Yamanaka et al., 2015

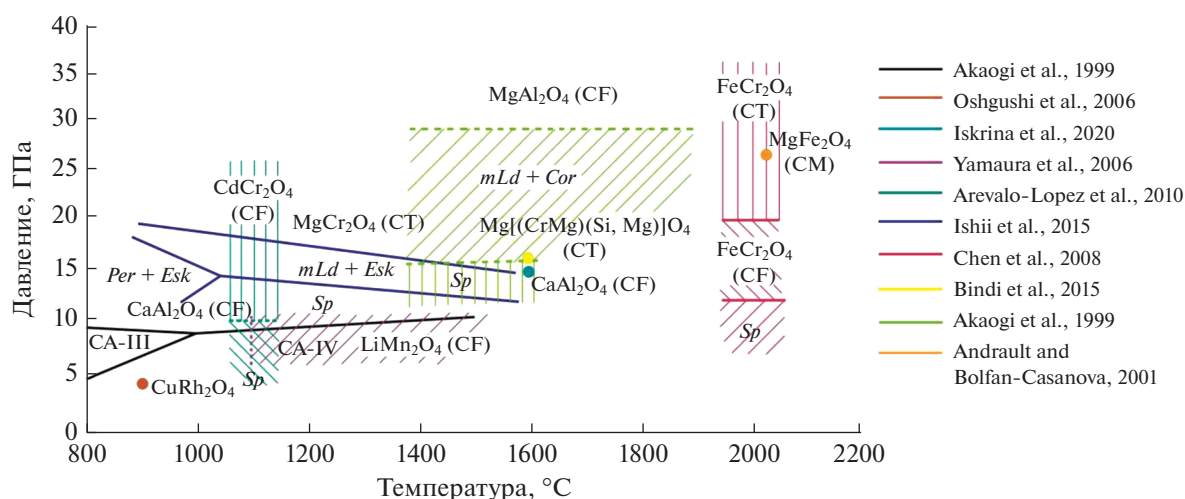


Рис. 2. Сводная PT диаграмма стабильности и фазовых переходов постшпинелевых фаз. Сплошные и пунктирные линии — границы фазовых переходов, заштрихованные области — поля стабильности соответствующих фаз, точки — PT -параметры образования отдельных фаз.

объема фазы с $241.3(4)$ до $221.1(6) \text{ \AA}^3$. В новой фазе плотность увеличивается на 8.3%. Было показано, что этот переход связан со сменой высокоспинового состояния Fe^{3+} низкоспиновым (Greenberg et al., 2013).

MgFe_2O_4 . Экспериментально показано, что MgFe_2O_4 со структурой шпинели при достижении давления ~ 17.7 ГПа начинает трансформироваться в фазу со структурой CaMn_2O_4 (CM). Линии дифракции магнетиоферрита со структурой шпинели остаются четкими до 27.2 ГПа, что свидетельствует о смешении фаз низкого давления и высокого давления между 17.7 и 27.2 ГПа. При последующем повышении давления вплоть до 46 ГПа стабильна фаза высокого давления MgFe_2O_4 со структурой CM. Установлено, что поведение MgFe_2O_4 зависит от температуры: при $T < 1600^\circ\text{C}$ происходит распад MgFe_2O_4 на Fe_2O_3 и MgO , а при $T > 1600^\circ\text{C}$ фаза MgFe_2O_4 непосредственно превращается в высокобарную фазу $\text{hp-MgFe}_2\text{O}_4$. Предположительно, такое двойственное поведение объясняется неоднородными условиями во время экспериментов в алмазных ячейках. Есть мнение, что магнетиоферрит трансформируется из фазы $\text{hp-MgFe}_2\text{O}_4$ во время апвеллинга. Но фазовые отношения MgFe_2O_4 исключают возможность прямого перехода из $\text{hp-MgFe}_2\text{O}_4$ в магнетиоферрит. Также нет подтверждения тому, что стабильность $\text{hp-MgFe}_2\text{O}_4$ сохраняется в условиях $P = 18$ ГПа и $T = 1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ и выше. Хотя фаза называется “магнетиоферритом”, анализ состава показывает, что она является твердым раствором ($\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). При более высоких давлениях в системе присутствуют фазы с отличной стехиометрией: $\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Mg}_3\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Uenver-Thiele et al., 2017

и ссылки в ней). В работе (Ishii et al., 2020) показано, что при давлениях 12–19 ГПа в системе присутствует ассоциация $\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($Cmcm$) + Fe_2O_3 , при давлениях 19–22 ГПа — ассоциация $\text{Mg}_3\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($C2/m$) + Fe_2O_3 , а при дальнейшем повышении давления становится стабильной фаза MgFe_2O_4 ($Pnma$). Однако, структура последней фазы, несмотря на одинаковую пространственную группу $Pnma$, не относится к структурному типу CF. Структура фазы MgFe_2O_4 ($Pnma$) имеет искаженный Z-образный каркас, построенный из соединенных ребрами октаэдров $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_6$. Октаэдры создают каналы, параллельные оси b , которые содержат две октаэдрические и одну тетраэдрическую позиции. Катионы Mg и Fe, не занимающие октаэдры каркаса, случайным образом распределяются в октаэдрических и тетраэдрической позициях каналов, что приводит к частичной заселенности этих трех позиций. Предполагается, что фаза с такой структурой может образовываться в импактных кратерах и метеоритах. Авторы подчеркивают необходимость тщательной фазовой идентификации фаз высокого давления путем уточнения кристаллической структуры как при экспериментальных исследованиях, так и в природных образцах, ввиду кристаллографического сходства постшпинелевых структур.

Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$). Магнетит переходит в фазу высокого давления около 25 ГПа. Bassett et al. (1967) предположили, что у фазы высокого давления Fe_3O_4 должна быть моноклинная симметрия. В других исследованиях фазовый переход высокого давления также был установлен в диапазоне 25–32.4 ГПа, и была определена его температурная зависимость. Магнитные свойства и электри-

ческое сопротивление при фазовом переходе также подвержены изменению. Было выдвинуто предположение, что фаза высокого давления Fe_3O_4 кристаллизуется в структурном типе СМ. Позже для этой фазы стали рассматривать структурный тип CaTi_2O_4 (*Bbmm*). Согласно термодинамическим расчетам, Fe_3O_4 должен распасться на FeO и Fe_2O_3 при 13.3 ГПа, а затем переходить в фазу высокого давления при 35 ГПа (Lazor et al., 2004 и ссылки в ней).

ZnFe_2O_4 . Фаза ZnFe_2O_4 , имеющая минеральное название “франклинит”, была изучена до 37 ГПа (Levy et al., 2000). До давлений ~25 ГПа стабильна фаза со структурой шпинели. Новая ZnFe -фаза впервые фиксируется при 24.4 ГПа. Доля фазы со структурой шпинели в двухфазном агрегате уменьшается с давлением (при 36.6 ГПа установлено ее минимальное количество). По результатам сравнения с другими постшпинелевыми структурами, авторами выдвинуто предположение, что франклинит претерпевает трансформацию, ведущую от шпинелеобразной структуры к структуре типа CaTi_2O_4 или CaMn_2O_4 .

CoFe_2O_4 . Фаза CoFe_2O_4 была изучена до давления 93.6 ГПа (Wang et al., 2003a). До 32.5 ГПа соединение имеет структуру шпинели, при дальнейшем повышении давления происходит переход в фазу со структурой CF, стабильной до ~94 ГПа. Ромбическая высокобарная фаза на 14.7% плотнее тетрагональной фазы при нормальных условиях.

MnFe_2O_4 . Поведение якобита MnFe_2O_4 исследовано до давления 39.55 ГПа при комнатной температуре (Ye et al., 2015). Шпинель состава MnFe_2O_4 претерпевает фазовый переход при ~18 ГПа с образованием более плотного полиморфа со структурой СМ. Высокобарная модификация стабильна до 39.55 ГПа и сохраняется после декомпрессии.

MgCr_2O_4 . Опираясь на данные рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии при высоком давлении (Yong et al., 2012), было показано, что изменение симметрии с кубической на тетрагональную в шпинели MgCr_2O_4 происходит примерно при 20 ГПа и комнатной температуре. Согласно другим данным (Ishii et al., 2015 и ссылки в ней), шпинель состава MgCr_2O_4 при давлениях 14–19 ГПа и температуре 1000–1600°C превращается в ассоциацию фазы с модифицированной структурой людовгита $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ и эсколаит Cr_2O_3 . При дальнейшем увеличении давления и температуры происходит переход в фазу со структурой кальцитаната СТ (рис. 2) (Sirotkina et al., 2018), который был впервые синтезирован при 23 ГПа и 1600°C и структурно изучен в работе (Bindi et al., 2014).

По данным КР-спектроскопии было установлено сосуществование двух фаз в широком диапазоне давлений (14.2–30.1 ГПа) (Wang et al., 2002a). Стабильность фазы высокого давления прослежена вплоть до 76.4 ГПа.

FeCr_2O_4 . Хромит FeCr_2O_4 переходит в $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ примерно при 14 ГПа и 1200°C, а при более высоком давлении в CF- или СТ-фазу (Ishii et al., 2014). Фаза $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, так же как и $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, имеют одну и ту же структуру, названную модифицированной структурой людовгита (*mLd*) (*Pbam*), в которой краевые и угловые $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{O}_6$ (или $(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_6$) октаэдры располагаются параллельно оси *c*, а ионы Fe^{2+} (или Mg^{2+}) занимают пустоты в каналах, образованных октаэдрами (Enomoto et al., 2009; Ishii et al., 2014). Образец природного хромита, аналогичный по составу образцу из метеорита Суичжоу, был изучен при высоком давлении (Chen et al., 2008). Показано, что FeCr_2O_4 со структурой шпинели превращается в CF при 12.5 ГПа, а затем при давлении выше 20 ГПа переходит в структуру СТ.

$\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$. Существуют два полиморфа CaCr_2O_4 (α и β), являющиеся высоко- и низкотемпературными формами, соответственно. В отличие от большинства хромитов, имеющих структуру шпинели, α - и $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ кристаллизуются в ромбической сингонии, первое в пространственной группе *Pmmn*, второе – в *Pnam*. Фаза $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ была изучена до 16.2 ГПа. В этом диапазоне не наблюдаются фазовые переходы, и сохраняется структура CF. Также отмечено, что по оси *a* структура более сжимаема, чем по осям *b* и *c*, что показывает анизотропную упругость для $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ (Zhai et al., 2016 и ссылки в ней).

CdCr_2O_4 . Полиморф $\beta\text{-CdCr}_2\text{O}_4$ кристаллизуется в структурном типе кальциферрита (Hill et al., 1956), соотношение в нем $r_{\text{Cr}}/r_{\text{Cd}} \approx 0.56$. Экспериментально установлено, что шпинель CdCr_2O_4 при 10 ГПа и 1100°C полностью трансформируется в соединение $\beta\text{-CdCr}_2\text{O}_4$ со структурой CF (Arévalo-López et al., 2010).

ZnCr_2O_4 . В работе (Wang et al., 2002b) было установлено, что фаза ZnCr_2O_4 со структурой шпинели в диапазоне 17.5–35 ГПа трансформируется в постшпинелевую фазу со структурой CF или СТ.

NiCr_2O_4 . Экспериментально показано, что при 13.1 ГПа NiCr_2O_4 шпинель разлагается на оксиды Cr_2O_3 и NiO , присутствие которых было прослежено *in situ* до давления 57.1 ГПа (Wang et al., 2003b).

CaAl_2O_4 . В системе CaAl_2O_4 до давлений 9–10 ГПа сосуществуют области стабильности двух фаз – низкотемпературной CA-III и высокотемпературной CA-IV (Ito et al., 1980; Akaogi et al.,

1999). При повышении давления обе фазы переходят в фазу со структурой CF. Эта фаза была ранее получена нами при 15 ГПа и 1600°C в ассоциации с соединением $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (Iskrina et al., 2020). Сравнение CF-фазы, описанной в работе Akaogi et al. (1999), и фазы, полученной Iskrina et al. (2020), показывает, что все структурные параметры в последней работе несколько меньше. Это приводит к заниженному значению плотности CF-фазы ($\rho = 3.975 \text{ г/см}^3$) из работы (Akaogi et al., 1999) по сравнению с величиной, полученной нами ($\rho = 4.08 \text{ г/см}^3$) (Iskrina et al., 2020). Такие отличия возможны ввиду разных методик расшифровки структуры в рассматриваемых работах.

MgAl_2O_4 . Фаза MgAl_2O_4 со структурой CF была синтезирована при 25 ГПа и 1600°C (Yutani et al., 1997). Ранее был экспериментально установлен прямой переход шпинели MgAl_2O_4 в CF фазу при давлениях более 26 ГПа. Эти параметры, по-видимому, близки нижнему пределу стабильности MgAl_2O_4 со структурой CF, так как в ряде работ было показано, что при повышении давления шпинель MgAl_2O_4 разлагается на $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ с модифицированной структурой людовигита (*mLd*) и Al_2O_3 примерно при 20 ГПа и 2000°C (Enomoto et al., 2009; Kojitani et al., 2007 и ссылки в ней).

В работе (Ono et al., 2006) было показано, что фаза MgAl_2O_4 со структурой шпинели при давлении 30 ГПа превращается в фазу со структурой CF. В диапазоне 40–45 ГПа наблюдается фаза $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, предположительно, с ромбической симметрией, наблюдаемая ранее выше 25 ГПа. При этом было обнаружено, что ϵ -тип MgAl_2O_4 сосуществует с периклазом и корундом. Дифракционные пики от ϵ -типа MgAl_2O_4 не могут быть идентифицированы в рамках ромбической структуры. В настоящий момент структура фазы $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ и точная область ее стабильности не определены (Ono et al., 2006 и ссылки в ней).

FeAl_2O_4 . Герцинит FeAl_2O_4 не стабилен при давлении выше 12 ГПа и 1000°C и диспропорционирует с образованием корунда и вюстита. В более поздних работах верхний предел стабильности герцинита был опущен до 8.0 ГПа при 1450°C. При 18 и 24 ГПа и 1400 и 1600°C, соответственно, также происходил распад герцинита, но новая высокобарная фаза не была обнаружена. Таким образом, согласно экспериментальным данным, полиморф высокого давления FeAl_2O_4 с постшпинелевым типом структуры маловероятен (Schollenbruch et al., 2010 и ссылки в ней).

CaMn_2O_4 . Соединение CaMn_2O_4 было синтезировано при давлении 2.3 ГПа и температуре 600°C, расшифрована его структура (Giesber et al., 2001). Данная фаза была изучена до давления 73.7 ГПа. При давлении ~35 ГПа начинается преобразование структуры в структурный тип СТ. В

диапазоне 35–45 ГПа наблюдалось сосуществование двух фаз – исходной CaMn_2O_4 и высокобарной фазой со структурой СТ. При дальнейшем повышении давления вплоть до 73.7 ГПа модификация со структурой СТ остается стабильной. Yamanaka et al. (2008) изучили фазу CaMn_2O_4 до 75 ГПа и уточнили, что переход в структуру СТ происходит при 30 ГПа, объем элементарной ячейки уменьшается на 3.8%. Также при этом давлении был исследован возможный электронно-спиновый переход Mn^{3+} в октаэдрической позиции, так как высокоспиновое состояние может измениться на низкоспиновое. Симметрия октаэдрической позиции MnO_6 повышается с “*I*” в пространственной группе *Pmab* до “*..m*” в *Bbmm*, а затем октаэдр становится более высокосимметричным с почти эквивалентными связями (Yamanaka et al., 2008 и ссылки в ней).

MgMn_2O_4 . Соединение MgMn_2O_4 было изучено до 30 ГПа (Malavasi et al., 2005). Выяснено, что до 15.6 ГПа фаза имеет тетрагональную структуру *I4₁/adm*. При более высоких давлениях происходит фазовый переход. Высокобарное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет структуру CM (*Pmab*). Данный переход очень похож на изменение в структуре, происходящее с фазой Mn_3O_4 (Paris et al., 1992).

ZnMn_2O_4 . Соединение ZnMn_2O_4 было изучено до 52 ГПа (Asbrink et al., 2006). Фаза меняет симметрию на тетрагональную при 23 ГПа и сохраняется вплоть до 52 ГПа. Соединение с постшпинелевой структурой в этом диапазоне не образуется, что отличается от поведения фаз с другими составами. Шпинель ZnMn_2O_4 , имеющая активный ион Mn^{3+} Яна-Теллера, проявляет структурный фазовый переход первого порядка при высоком давлении. Отношение *c/a* в тетрагональной структуре резко снижается с 162 до 1.10 при давлении перехода ~23 ГПа. Высоко-низкоспиновый переход был предложен для ZnMn_2O_4 при изучении методом порошковой дифракции при 23 ГПа и расчетом зонной структуры, однако результаты экспериментов до 100 ГПа не указывают на какое-либо изменение электронного состояния или конфигурации спина до 50 ГПа (Choi et al., 2006 и ссылки в ней).

LiMn_2O_4 . Эксперименты по изучению поведения фазы LiMn_2O_4 при давлении 6 ГПа и температурах до 1500°C показали, что при температуре выше 1100°C наблюдается переход в высокобарную модификацию со структурой CF (Yamaura et al., 2006).

MgMn_2O_4 . В работе (Malavasi et al., 2005) была изучена система $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$, при $0 \leq x \leq 1$. Дело в том, что шпинель MgMn_2O_4 имеет тенденцию к инверсии, таким образом, часть ионов магния может быть найдена в октаэдрической пози-

ции уже при комнатной температуре. Когда большая часть магния занимает тетраэдрическую позицию, при давлении 15.6 ГПа тетрагональная структура шпинели с пространственной группой $I4_1/adm$ переходит в ромбическую структуру СМ-типа ($Pmab$). При увеличении количества магния в октаэдрах граница фазового перехода из тетрагональной структуры в ромбическую сдвигается до 14.4 ГПа. Установлено также, что за счет увеличения инверсии сжимаемость вдоль оси c немного уменьшается, в то время как сжимаемость вдоль оси a увеличивается.

Mn₃O₄ (Mn²⁺Mn³⁺O₄). В работе Paris et al. (1992) фаза Mn₃O₄ была изучена до давления 38.7 ГПа. Показано, что при 10–12 ГПа происходит переход из гауссманита Mn₃O₄ в фазу со структурой СМ, при этом объем уменьшается на 8.7%. Однако, при сравнении с изоструктурным соединением — марокитом, выявлено, что параметры ячейки для Mn₃O₄ (СМ) меньше на 1.6–4.5%. Возможно, это связано с меньшим радиусом Mn²⁺ по сравнению с Ca²⁺. При 1 атм. (10^{–4} ГПа) фаза Mn₃O₄ со структурой марокита, в отличие от самого марокита CaMn₂O₄, не стабильна. Предположительно, это связано с тем, что катион Mn²⁺ слишком мал для позиции A^(VIII), и при низких давлениях происходит дестабилизация структуры.

ZnGa₂O₄. Шпинель ZnGa₂O₄ была изучена до 56 ГПа при комнатной температуре (Errandonea et al., 2009). При 31.2 ГПа происходит переход от кубической структуры шпинели к тетрагональной структуре. При 55 ГПа происходит второй переход к ромбической структуре марокита (СМ). Показано, что ZnGa₂O₄ является одной из наименее сжимаемых шпинелей, изученных на сегодняшний день.

CaTi₂O₄. Исследование фазы CaTi₂O₄ методом порошковой рентгеновской дифракции до давления 80 ГПа выявило, что при 39.6 ГПа происходит переход в высокobarную модификацию (Yamanaka et al., 2008). Пространственная группа высокobarной фазы не меняется, изменяются только параметры ячейки: $a = 9.338(6) \text{ \AA}$, $b = 9.718(4) \text{ \AA}$, $c = 3.026(1) \text{ \AA}$ при давлении 29.8 ГПа и $a = 9.257(5) \text{ \AA}$, $b = 9.642(3) \text{ \AA}$, $c = 8.967(2) \text{ \AA}$ при давлении 39.8 ГПа. Также изменяется объем фазы с $274.7(3) \text{ \AA}^3$ до $800.4(2)$. Механизм перехода очень похож на вышеописанное превращение, обнаруженное в CaFe₂O₄, но, тем не менее, представляет собой просто мартенситную трансформацию с перестановкой атомов в слое.

Zn₂TiO₄. Изучение фазы Zn₂TiO₄ при давлении до 80 ГПа показало, что шпинель состава Zn₂TiO₄ первоначально трансформируется в фазу ромбической (CaTi₂O₄) структуры при 23.7 ГПа, и этот фазовый переход завершается при 32.4 ГПа.

Определено, что фаза высокого давления Zn₂TiO₄ имеет более высокое значение объемного модуля упругости 205(6) ГПа, чем у фазы кубической шпинели 162(11) ГПа. При этом фаза Zn₂TiO₄ с ромбической структурой на 2.1% плотнее шпинелевой фазы. Однако, разница в плотности фазы Zn₂TiO₄ (СТ) и фазы Zn₂TiO₄ (Sp) составляет ~10.0% (Zhang et al., 2017 и ссылки в ней).

Fe₂TiO₄. По данным рентгеновской дифракции, Мёссбауэровской и КР-спектроскопии было установлено, что ульвошпинель Fe₂TiO₄ претерпевает серию фазовых переходов от кубической ($Fd3m$) к тетрагональной ($I4_1/amd$) при ~9 ГПа, а затем к ромбической структуре ($Cmcm$) при 12–16 ГПа. При этом фаза высокого давления ($Cmcm$) Fe₂TiO₄ сохраняется при декомпрессии до нормальных условий. Во всех полиморфах Fe₂TiO₄ катионы железа обладают свойством высокоспинового состояния, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии (Wu et al., 2012). При 48 ГПа был обнаружен новый полиморф Fe₂TiO₄ высокого давления, однако его структура не была определена. При понижении давления он возвращается в полиморф Fe₂TiO₄ с орторомбической структурой ($Cmcm$). При этом орторомбическая структура Fe₂TiO₄ является изоструктурной CaTi₂O₄ (Kyono et al., 2011 и ссылки в ней; Wu et al., 2012).

Fe₂SiO₄. Изучение синтетической фазы γ -Fe₂SiO₄ при давлении до 66 ГПа и при комнатной температуре показало структурный фазовый переход при ~30 ГПа. Фаза высокого давления Fe₂SiO₄ принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}m$ ($Z = 2$) (Greenberg et al., 2011). В работе (Yamanaka et al., 2015) показан переход от кубической структуры шпинели к объемноцентрированной ромбической фазе I -Fe₂SiO₄ ($Imma$) при ~34 ГПа. Лазерный нагрев I -Fe₂SiO₄ до 1227°C приводит к его разложению на ромбоэдрический FeO и стишовит SiO₂ (Yamanaka et al., 2015).

CuRh₂O₄. В работе (Ohgushi et al., 2006), наряду с тетрагональной фазой CuRh₂O₄, при давлении 4 ГПа и температуре 900°C был синтезирован ее ромбический аналог, причем плотность более низкосимметричной фазы оказалась на 2% выше.

Co₂TiO₄. Фаза Co₂TiO₄ со структурой шпинели стабильна до 21 ГПа, при дальнейшем повышении давления происходит её переход в высокobarную модификацию со структурой СМ, а выше 35 ГПа становится стабильной фаза со структурой СТ (Zhang et al., 2019).

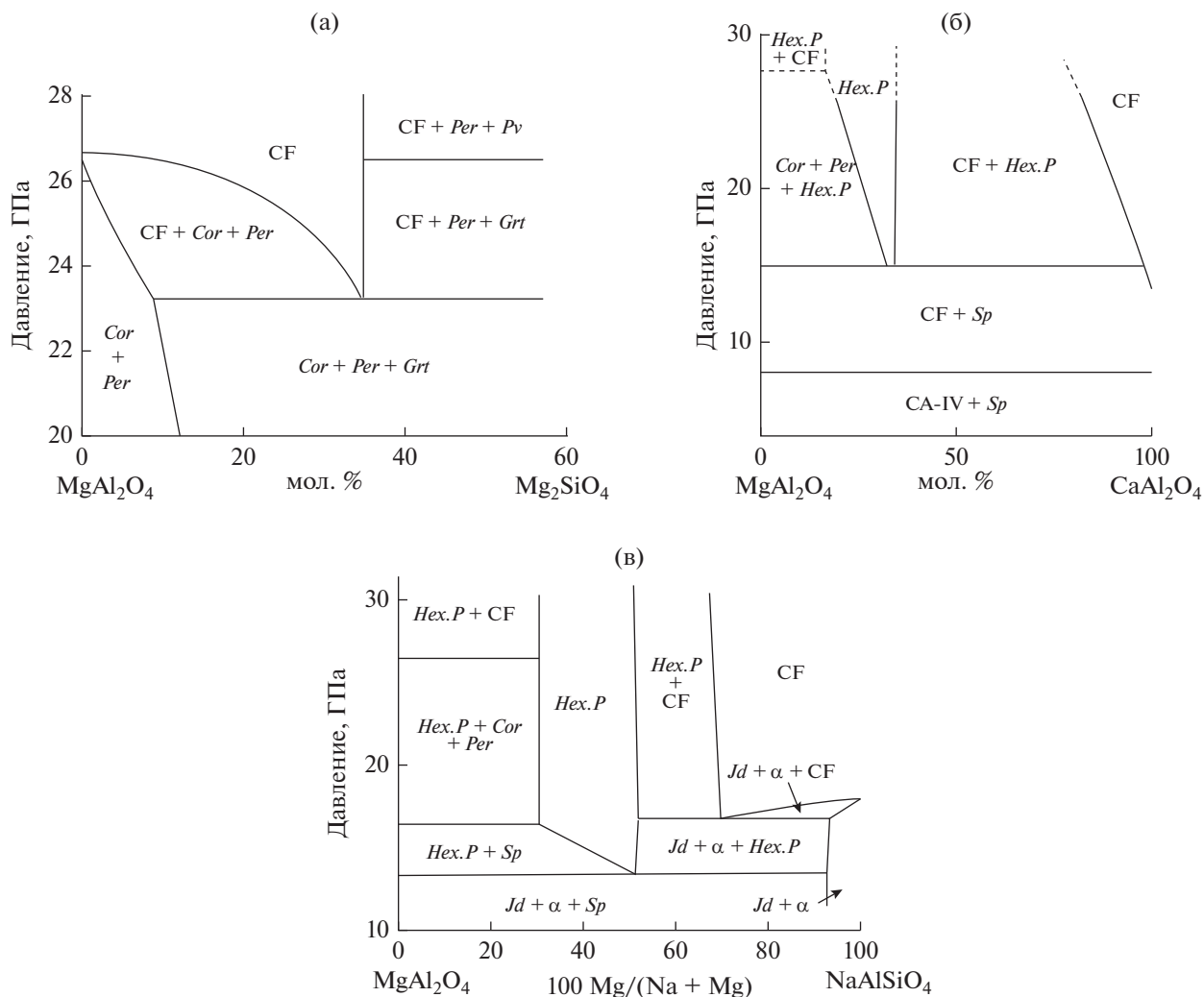


Рис. 3. Фазовые диаграммы для систем: (а) MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 по данным (Kojitani et al., 2007); (б) MgAl_2O_4 – CaAl_2O_4 по данным (Akaogi et al., 1999); (в) MgAl_2O_4 – NaAlSiO_4 по данным (Ono et al., 2009).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ

Система MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 . Твердый раствор MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 был изучен до давлений ~27 ГПа и $T = 1600^\circ\text{C}$ (рис. 3а) (Kojitani et al., 2007). В диапазоне давлений до 23 ГПа в рассматриваемой системе существуют две ассоциации: $\text{Cor} + \text{Per}$ при большем содержании компонента Mg_2SiO_4 , а также $\text{Cor} + \text{Per} + \text{Grt}$ при повышенном содержании MgAl_2O_4 . При повышении давления среди фаз появляется CF фаза, а поле $\text{Cor} + \text{Per}$, не содержащее CF, постепенно выклинивается при увеличении давления до ~26.5 ГПа. Сосуществование граната и CF при 23 ГПа предполагает, что фазовый переход между ассоциациями $\text{Grt} + \text{Per} + \text{Cor}$ и $\text{Cor} + \text{Per} + \text{CF}$ или $\text{Grt} + \text{Per} + \text{CF}$ происходит как раз при этом давлении. Когда содержание MgAl_2O_4 превышает ~23 мол. %, в системе при давлении выше 26.5 ГПа остается лишь фаза CF.

Система MgAl_2O_4 – CaAl_2O_4 . Твердый раствор MgAl_2O_4 – CaAl_2O_4 был изучен до давлений ~26 ГПа и $T = 1200^\circ\text{C}$ (рис. 3б) (Akaogi et al., 1999). При давлениях выше 8 ГПа фаза CA-IV переходит в фазу со структурой кальциферрита CF, в то время как фаза MgAl_2O_4 продолжает сохранять структуру шпинели (Ito et al., 1980; Akaogi et al., 1999). Соединение MgAl_2O_4 трансформируется в фазу со структурой кальциферрита при 26–27 ГПа и находится в ассоциации с гексагональной алюминиевой фазой (Hex.P). Фазы CaAl_2O_4 и MgAl_2O_4 имеют разные параметры решетки, следовательно, в системе, несмотря на отсутствие установленных областей несмесимости, нет полной серии твердых растворов. Однако, растворимость Mg-компонента в CF фазе увеличивается при повышении давления. Следовательно, магний все же может входить в структуру кальциевых алюминатов, но только в условиях высоких давлений.

Система $\text{NaAlSiO}_4\text{—MgAl}_2\text{O}_4$. Твердый раствор $\text{NaAlSiO}_4\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ был изучен до давлений ~ 30 ГПа и $T = 1600^\circ\text{C}$ (рис. 3в) (Ono et al., 2009). При давлениях выше ~ 17 ГПа фаза $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ *Jd* разлагается с образованием фазы NaAlSiO_4 со структурой кальциоферрита (CF). Эта фаза стабильна вплоть до крайних изученных в данной работе давлений в 30 ГПа с условием, что примесь Mg-компонента не превышает 30 мол. %. При большем вхождении магния в структуру NaAlSiO_4 , кроме CF-фазы, образуется также гексагональная алюминиевая фаза *Hex.P*. Стоит отметить, что содержание $\text{Na}/(\text{Mg} + \text{Na})$ в CF-фазе выше, чем в сосуществующей с ней фазе *Hex.P*. Это объясняется тем, что большая часть магния, как уже было сказано, перераспределяется в перовскитоподобные фазы, тогда как в остатке начинает превалировать натрий, что, соответственно, способствует образованию богатой Na кальциоферритовой структуры с Mg,Na-содержащей *hp*-фазой в высокобарной ассоциации для состава MORB. В работе (Guignot, Andrault, 2004) также подтверждается предположение, что NaAlSiO_4 — компонент доминирует в фазе со структурой кальциоферрита, а MgAl_2O_4 — компонент — в гексагональной фазе. Опираясь на то, что натрий предпочитает входить в CF-фазу, можно предположить, что при высоких давлениях вполне возможно образование твердых растворов и смешение (вероятно, частичное) компонентов NaAlSiO_4 и CaAl_2O_4 .

Система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgCr}_2\text{O}_4$. В работе (Bindi et al., 2018) при давлении 20 ГПа и температуре 1600°C в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgCr}_2\text{O}_4$ проведен синтез хромсодержащего рингвудита (4.23 мас. % Cr_2O_3) с обращенной структурой. Обращенный рингвудит характеризуется вхождением кремния в октаэдрическую позицию и разупорядоченным заселением октаэдров и тетраэдров магнием. Предположительно, обращенная структура стабилизируется примесью хрома, распределенного по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Ранее рингвудит со структурой обращенной шпинели был обнаружен в хромититах из офиолитов района Luobusa (Тибет, Китай) (Griffin et al., 2016). В качестве фазы, за счет которой формируется высокобарическая модификация $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, рассматривается $\text{Mg}(\text{Mg,Cr,Si})_2\text{O}_4$ с искаженной ромбической структурой СТ, полученной в работе (Sirotkina et al., 2018) в широком диапазоне давлений (13–18 ГПа) в ходе экспериментального изучения модельной системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgCr}_2\text{O}_4$.

Также в рассматриваемой системе при давлении 16 ГПа и 1600°C был получен твердый раствор $\text{Mg}[(\text{Cr,Mg})(\text{Si,Mg})]\text{O}_4$, который имеет искаженную структуру СТ и пространственную группу $\text{Cmc}2_1$ (Bindi et al., 2015).

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ

С помощью квантовохимических расчетов было показано, что при 7–8 ГПа наблюдается полиморфный переход CaAl_2O_4 со сменой пространственной группы $P2_1/m$ на группу $Pnma$ (Eremin et al., 2016), что подтверждают экспериментальные данные (Lazić et al., 2006). Результаты полуэмпирического моделирования методом межатомных потенциалов приводят к более высоким величинам границы перехода (18–19 ГПа). Также было показано, что в условиях мантии Земли энергетически более выгодна *Pnam* “марокитовая” модификация. Судя по значению энтальпии, *Bbmm* фаза с базоцентрированной ячейкой менее предпочтительна в изучаемых условиях. Это же касается моноклинной гипотетической фазы, построенной на основе “ $\alpha\text{-PbO}_2$ ”-мотива, которая предположительно появляется при >130 ГПа, но, менее выгодна, чем структуры с “марокитовым” каналом (Марченко, 2019).

Методом самосогласованного поля Хартри–Фока были исследованы уравнения состояния нормальных шпинелей MgCr_2O_4 , MnCr_2O_4 и ZnCr_2O_4 и их реакция разложения на оксиды компонентов Cr_2O_3 (эсколаит) и MO (NaCl) (Catti et al., 1999). Прогнозируемые давления разложения хромовых шпинелей Mg, Mn и Zn составляют 19, 23 и 34 ГПа, соответственно. Структура шпинели становится более стабильной по отношению к компонентным оксидам по мере увеличения атомных чисел металлов. Этот эффект особенно заметен для ZnCr_2O_4 . Такое поведение, вероятно, связано с большей относительной стабильностью тетраэдрической (шпинель) и октаэдрической (NaCl) координаций для Zn^{2+} , чем для других катионов M^{2+} , что согласуется с существованием тетраэдрической фазы вюрцита только для ZnO (Catti et al., 1999).

В работе (Catti, 2001) была изучена фаза MgAl_2O_4 . Согласно результатам *ab initio* моделирования (LDA и B3LYP функционалы) определено, что кубическая структура шпинели (*Fd3m*) при повышении давления переходит в ассоциацию $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при давлениях от 6.4–17.3 ГПа до 38.5–57.2 ГПа (в каждом из диапазонов первое число получено методом LDA, второе — методом B3LYP, соответственно), а дальше трансформируется в фазу со структурой СТ. По экспериментальным данным описанный выше диапазон составляет 15–(>)40 ГПа (Irifune et al., 1991; Funamori et al., 1998). Стоит отметить, что Catti (2001) не рассматривалась фаза MgAl_2O_4 со структурой CF.

ЗНАЧЕНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Высокобарные минералы со структурой шпинели с переходными элементами являются важными составляющими нижних частей мантии Земли. Их распространенность является предпосылкой для всестороннего изучения фазовой стабильности и структуры в условиях высокого давления и высоких температур, в особенности последующих полиморфных модификаций. Начиная с переходной зоны Земли, структура шпинели перестает быть стабильной и трансформируется в набор простых оксидов или переходит в структуры с “марокитовым каналом” (CM, CF, CT). Данное обстоятельство является основной причиной как минералогического, так и геофизического интереса к фазам высокого давления с постшпинелевыми типами структур.

Структура типа CaFe_2O_4 рассматривается как высокобарная форма многих шпинелей в условиях, соответствующих переходной зоне и верхней границе нижней мантии Земли (Kesson, 1994; Kirby et al., 1996; Funamori et al., 1998). Экспериментальное изучение природных образцов базальта (Perrillat et al., 2006 и ссылки в ней) показало формирование двух богатых Al фаз со структурой CaFe_2O_4 совместно с бриджманитом, Са-перовскитом и стишовитом (Akaogi et al., 1999). Ранее был проведен синтез подобных постшпинелевых Al-фаз (Gasparik et al., 2000; Litasov, Ohtani, 2005). Вхождение Si и Na в богатые Al фазы повышает стабильность CF-структуры (Irifune, Ringwood, 1993; Kesson, 1994), так как NaAlSiO_4 принимает эту структуру при давлениях >18 ГПа (Liu, 1977). Al-фазы оказались фазами-концентраторами щелочных элементов, таких как Na и K. Таким образом, эти постшпинелевые минеральные фазы рассматриваются как потенциальный геохимический резервуар для щелочей и других крупных катионов в условиях мантии Земли.

Наряду с наиболее распространенными минералами, такими как оливин (вадслеит, рингвудит) и клиноэнстатит (ильменит), шпинель (постшпинелевые) фазы могут вносить свой вклад в сейсмические неоднородности в результате стагнации субдуцированной литосферы на глубинах переходной зоны (Kirby et al., 1996). Этот интервал глубин характеризуется быстрым увеличением сейсмических скоростей в результате преобразования минералов верхней мантии в высокобарные фазы. Это объясняет, почему глубинная сейсмичность возникает только в приблизительном диапазоне глубин переходной зоны мантии, где минералы опускающихся плит должны приобретать структуры шпинели и ильменита. Даже если плита проникает в нижнюю мантию, сейсмическая неоднородность не должна проявляться на глубинах около 700 км, поскольку основные

сейсмически чувствительные фазовые превращения будут уже завершены (Kirby et al., 1996). Тем не менее, изучение и определение различных характеристик постшпинелевых фаз является необходимым, в том числе, и для понимания природы локальных сейсмических неоднородностей нижней мантии. Моделирование *ab initio* упругих свойств фаз NaAlSiO_4 , MgAl_2O_4 и $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$ со структурой кальциоферрита позволило определить скорости и плотность океанической коры вдоль различных мантийных геотерм (Wang et al., 2020). Можно предположить, что достижение субдуцированной океанической коры значительных глубин может быть причиной локальных сейсмических неоднородностей нижней мантии в результате продолжающихся трансформаций шпинелей в постшпинелевые фазы. Кроме того, обосновано формирование постшпинелевой фазы Mg_2SiO_4 -CT при высоком давлении в результате взаимодействия MgSiO_3 со структурой постперовскита PPv и MgO со структурой NaCl (Zhang et al., 2017). Из-за недостаточного объема нашей планеты дальнейший высокобарный фазовый переход ассоциации $\text{MgSiO}_3(PPv) + \text{MgO}(\text{NaCl})$ может представляться не столь важным в процессе изучения мантии Земли. Однако это может иметь решающее значение для уточнения внутренних динамических процессов некоторых экзопланет с массами, в 10 раз превышающими массу Земли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Постшпинелевые фазы — обширная группа, насчитывающая более 30 минеральных фаз, преимущественно со стехиометрией $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. Большая часть из них синтетические, и их природные аналоги пока не обнаружены. Тем не менее, за последние годы в природе найдено 6 новых минералов с “марокитовым” каналом (хармунит, вернеркраусеит, щаунерит, маохокит, ченмингит и элинаит). Главным образом поля стабильности природных постшпинелевых фаз располагаются в областях высоких давлений. Обнаружение природных фаз с постшпинелевой структурой в метеоритах и включениях в алмазах подтверждает предположение о том, что эти соединения входят в фазовый состав мантии Земли и других планет Солнечной системы. Таким образом, изучение условий образования, возможных систем твердых растворов соединений с “марокитовым” каналом помогут уточнить процесс эволюции состава вещества планет земной группы и, в частности, оценить влияние субдукции и погружения океанической коры базальтового состава на глубину на гетерогенность переходной зоны и нижней мантии Земли.

Авторы выражают особую благодарность профессору Баварского Геоинститута (г. Байройт, Гер-

мания) Л.С. Дубровинскому и профессору Байройтского Университета (кафедра Физики материалов и технологий при экстремальных условиях, г. Байройт, Германия) Н.А. Дубровинской за помощь в проведении исследований и ценные научные рекомендации. Авторы благодарны м. н. с. ИСАН Н.Н. Кузьмину за советы и замечания по кристаллографическому описанию структур. Авторы также признательны всем исследователям, работающим в области тематики статьи, но не упомянутым в тексте по причине установленных ограничений в объеме.

Исследование выполнено за счет грантов РФФИ № 21-17-00147 (обзор твердых растворов постшпинелевых фаз, обсуждение роли фазовых превращений в мантии Земли) и РФФИ № 20-35-90095 (обзор состава и структурных особенностей постшпинелевых фаз), в рамках научного плана Лаборатории глубоких геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова и частично в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Бычков А.Ю., Гречановский А.Е. (2017) Са- и Mg-Перовскитовые фазы мантии Земли как возможный резервуар Al по данным компьютерного моделирования. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология*. **4**, 3-7.
- Марченко Е.И. (2019) Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, МГУ.
- gee C. B., Li J., Shannon M.C., Circone S. (1995) Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *J. Geophys. Res.* **100**, 17725-17740.
- Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. (1999) 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. Inter.* **115**, 67-77.
- Andrault D., Casanova N.B. (2001) High-pressure phase transitions in the MgFe_2O_4 and Fe_2O_3 - MgSiO_3 systems. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 211-217.
- Arévalo-López Á.M., Dos Santos-García A.J., Castillo-Martínez E., Durán A., Alario-Franco M.Á. (2010) Spinel to CaFe_2O_4 transformation: Mechanism and properties of β - CdCr_2O_4 . *Inorg. Chem.* **49**, 2827-2833.
- Asbrink S., Waśkowska A., Gerward L., Olsen J.S., Talik E. (1999) High-pressure phase transition and properties of spinel ZnMn_2O_4 . *Phys. Rev.* **60**, 12651.
- Bassett W.A., Takahashi T., Stook P.W. (1967) X-ray diffraction and optical observations on crystalline solids up to 300 kbar. *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 37-42.
- Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Irifune T. (2015) Letter. Structural and chemical characterization of $\text{Mg}[(\text{Cr},\text{Mg})(\text{Si},\text{Mg})]\text{O}_4$, a new post-spinel phase with six-fold-coordinated silicon. *Am. Mineral.* **100**, 1633-1636.
- Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A.V., Irifune T. (2014) X-ray single-crystal structural characterization of MgCr_2O_4 , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 C. *J. Phys. Chem. Solids*. **75**, 638-641.
- Bindi L., Griffin W.L., Panero W.R., Sirotkina E., Bobrov A., Irifune T. (2018) Synthesis of inverse ringwoodite sheds light on the subduction history of Tibetan ophiolites. *Sci. Rep.* **8**, 5457.
- Catti M. (2001) High-pressure stability, structure and compressibility of $\text{Cmcm-MgAl}_2\text{O}_4$: An *ab initio* study. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 729-736.
- Catti M., Freyria Fava F., Zicovich C., Dovesi R. (1999) High-pressure decomposition of MCr_2O_4 spinels (M = Mg, Mn, Zn) by *ab initio* methods. *Phys. Chem. Miner.* **26**, 389-395.
- Chen M., Shu J.F., Mao H.K. (2008) Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph. *Chinese Sci. Bull.* **53**, 3341-3345.
- Chen M., Shu J., Xie X., Tan D. (2019) Maohokite, a post-spinel polymorph of MgFe_2O_4 in shocked gneiss from the Xiuyan crater in China. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**, 495-502.
- Choi H.C., Shim J.H., Min B.I. (2006) Electronic structures and magnetic properties of spinel ZnMn_2O_4 under high pressure. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 4-7.
- Decker B.F., Kasper J.S. (1957) The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallogr.* **10**, 332-337.
- Enomoto A., Kojitani H., Akaogi M., Miura H., Yusa H. (2009) High-pressure transitions in MgAl_2O_4 and a new high-pressure phase of $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. *J. Solid State Chem.* **182**, 389-395.
- Erem N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I. (2016) Atomistic and *Ab initio* modeling of CaAl_2O_4 high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions. *Crystallogr. Reports*. **61**, 432-442.
- Errandonea D., Kumar R.S., Manjón F.J., Ursaki V.V., Rusu E.V. (2009) Post-spinel transformations and equation of state in ZnGa_2O_4 : Determination at high pressure by in situ x-ray diffraction. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1-20.
- Funamori N., Jeanloz R., Nguyen J.H., Kavner A., Caldwell W.A., Fujino K., Miyajima N., Shinmei T., Tomioka N. (1998) High-pressure transformations in MgAl_2O_4 . *J. Geophys. Res. Solid Earth*. **103**, 20813-20818.
- Galuskin E.V., Krüger B., Krüger H., Blass G., Widmer R., Galuskina I.O. (2016) Wernerkrauseite, $\text{CaFe}_2^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$: the first nonstoichiometric post-spinel mineral, from Bellerberg volcano, Eifel, Germany. *Eur. J. Mineral.* **28**, 485-493.
- Galuskina I.O., Vapnik Y., Lazic B., Armbruster T., Murashko M., Galuskin E.V. (2014) Harmunite CaFe_2O_4 : A new mineral from the Jabel Harmun, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel. *Am. Mineral.* **99**, 965-975.
- Gasparik T., Tripathi A., Parise J.B. (2000) Structure of a new Al-rich phase, $[\text{K}, \text{Na}]_{0.9}[\text{Mg}, \text{Fe}]_2[\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}]_6\text{O}_{12}$, synthesized at 24 GPa. *Am. Mineral.* **85**, 613-618.
- Gaufrey C., Jouravsky G., Permingeat F. (1963) La marokite, CaMn_2O_4 , une nouvelle espèce minérale. *Bull. la Société française Minéralogie Cristallogr.* **86**, 359-367.
- Giesber H.G., Pennington W.T., Kolis J.W. (2001) Redetermination of CaMn_2O_4 . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **57**, 329-330.
- Greenberg E., Dubrovinsky L., Mccammon C. (2011) Pressure-induced structural phase transition of the iron end-member of ringwoodite $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Am. Mineral.* **96**, 833-840.

- Greenberg E., Rozenberg G.K., Xu W., Pasternak M.P., McCammon C., Glazyrin K., Dubrovinsky L.S. (2013) Mott transition in CaFe_2O_4 at around 50 GPa. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 2–6.
- Griffin W.L. et al. (2016) Mantle recycling: transition-zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J. Petrol.* **57**, 655–684.
- Guignot N., Andraut D. (2004) Equations of state of Na–K–Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **143**, 107–128.
- Irfune T., Ringwood A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 101–110.
- Ishii T., Kojitani H., Tsukamoto S., Fujino K., Mori D., Inaguma Y., Tsujino N., Yoshino T., Yamazaki D., Higo Y., Funakoshi K., Akaogi M. (2014) High-pressure phase transitions in FeCr_2O_4 and structure analysis of new post-spinel FeCr_2O_4 and $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ phases with meteoritic and petrological implications. *Am. Mineral.* **99**, 1788–1797.
- Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K., Akaogi M. (2015) High-pressure high-temperature transitions in MgCr_2O_4 and crystal structures of new $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ and post-spinel MgCr_2O_4 phases with implications for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolites. *Am. Mineral.* **100**, 59–65.
- Ishii T., Miyajima N., Sinmyo R., Kojitani H., Mori D., Inaguma Y., Akaogi M. (2020) Discovery of new-structured post-spinel MgFe_2O_4 : Crystal structure and high-pressure phase relations. *Geophysical Research Letters*, **47**(6), e2020GL087490.
- Iskrina A.V., Spivak A.V., Bobrov A.V., Eremin N.N., Marchenko E.I., Dubrovinsky L.S. (2020) Synthesis and crystal structures of new high-pressure phases CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$. *Lithos.* **374–375**, 105689.
- Ito S., Suzuki K., Inagaki M., Naka S. (1980) High-pressure modifications of CaAl_2O_4 and CaGa_2O_4 . *Mater. Res. Bull.* **15**, 925–932.
- Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. (2015) A microinclusion of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. *Can. Mineral.* **53**, 83–104.
- Kesson S.E. (1994) Phase Relations for the Former Basaltic Crust of the Slab in the Perovskite Facies of the Lower Mantle. *Mineral. Mag.* **58A**, 475–476.
- Kesson S.E., Gerald J.D.F., Shelley J.M.G. (1994) Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower-mantle pressures. **372**, 767–769.
- Kirby S.H., Stein S., Okal E.A., Rubie D.C. (1996) Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere. *Rev. Geophys.* **34**, 261–306.
- Kojitani H., Hisatomi R., Akaogi M. (2007) High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 . *Am. Mineral.* **92**, 1112–1118.
- Kyono A., Ahart M., Yamanaka T., Gramsch S., Mao H.K., Hemley R.J. (2011) High-pressure Raman spectroscopic studies of ulvöspinel Fe_2TiO_4 . *Am. Mineral.* **96**, 1193–1198.
- Lazić B., Kahlenberg V., Konzett J., Kaindl R. (2006) On the polymorphism of CaAl_2O_4 -structural investigations of two high pressure modifications. *Solid State Sci.* **8**, 589–597.
- Lazor P., Shebanova O.N., Annersten H. (2004) High-pressure study of stability of magnetite by thermodynamic analysis and synchrotron X-ray diffraction. *J. Geophys. Res.* **109**, B05201.
- Levy D., Pavese A., Hanfland M. (2000) Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe_2O_4) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction. *Phys. Chem. Miner.* **27**, 638–644.
- Litasov K.D., Ohtani E. (2005) Phase relations in hydrous MORB at 18–28 GPa: Implications for heterogeneity of the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **150**, 239–263.
- Liu L.G. (1977) The system enstatite-pyroxene at high pressures and temperatures and the mineralogy of the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 237–245.
- Ma C., Prakapenka V. (2018) Tschaunerite, IMA 2017-032a. *CNMNC Newsletter* No. 46, December 2018, page 1188. *Eur. Mineral.* **30**, 1181–1189.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Liu Y., Greenberg E., Prakapenka V.B. (2019) Chenmingite, FeCr_2O_4 in the CaFe_2O_4 -type structure, a shock-induced, high-pressure mineral in the Tissint martian meteorite. *Am. Mineral.* **104**(10), 1521–1525.
- Malavasi L., Tealdi C., Amboage M., Mozzati M.C., Flor G. (2005) High pressure X-ray diffraction study of MgMn_2O_4 tetragonal spinel. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* **238**, 171–174.
- Merlini M., Hanfland M., Gemmi M., Huotari S., Simonelli L., Strobel P. (2010) Fe^{3+} spin transition in CaFe_2O_4 at high pressure. *Am. Mineral.* **95**, 200–203.
- Müller-Buschbaum H. (2003) The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates. *J. Alloys Compd.* **349**, 49–104.
- Ohgushi K., Gotou H., Yagi T., Ueda Y. (2006) High-pressure synthesis and magnetic properties of orthorhombic CuRh_2O_4 . *J. Phys. Soc. Japan.* **75**, 4–6.
- Ono A., Akaogi M., Kojitani H., Yamashita K., Kobayashi M. (2009) High-pressure phase relations and thermodynamic properties of hexagonal aluminous phase and calcium-ferrite phase in the systems NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 and CaAl_2O_4 – MgAl_2O_4 . *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**, 39–49.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. (2006) The stability and compressibility of MgAl_2O_4 high-pressure polymorphs. *Phys. Chem. Miner.* **33**, 200–206.
- Paris E., Ross II C.R., Olijnyk H. (1992) Mn_3O_4 at high pressure: a diamond-anvil cell study and a structural modelling. *Eur. J. Mineral.* **4**, 87–94.
- Perrillat J., Daniel I., Fiquet G., Mezouar M., Guignot N. (2006) Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. **157**, 139–149.
- Reid A.F., Ringwood A.E. (1969) Newly observed high pressure transformations in Mn_3O_4 , CaAl_2O_4 , and ZrSiO_4 . *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 205–208.
- Rogge M.P., Caldwell J.H., Ingram D.R., Green C.E., Geselbracht M.J., Siegrist T. (1998) A New Synthetic Route to Pseudo-Brookite-Type CaTi_2O_4 . *J. Solid State Chem.* **141**, 338–342.
- Schollenbruch K., Woodland A.B., Frost D.J. (2010) The stability of hercynite at high pressures and temperatures. *Phys. Chem. Miner.* **37**, 137–143.
- Sharygin V.V. (2019) Orthorhombic CaCr_2O_4 in phosphate-bearing gehlenite-rankinite paralava from Hatrurim

- basin, Israel: preliminary data. In *Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits*. pp. 272-276.
- Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. (2018) Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the Mg_2SiO_4 – MgCr_2O_4 system at 10–24 GPa and 1600°C. *Am. Miner.* **103**, 151-160.
- Uenver-Thiele L., Woodland A.B., Boffa Ballaran T., Miyajima N., and Frost D.J. (2017) Phase relations of Fe–Mg spinels including new high-pressure post-spinel phases and implications for natural samples. *Am. Mineral.* **102**, 2054-2064.
- 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 (80-)*. **334**, 54-57.
- Wang W., Xu Y., Sun D., Ni S., Wentzcovitch R., Wu Z. (2020) Velocity and density characteristics of subducted oceanic crust and the origin of lower-mantle heterogeneities. *Nat. Commun.*, 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13720-2>
- Wang Z., Downs T., Pischedda V., Shetty R., Saxena K., Zha S., Zhao S., Schiferl D., Waskowska A. (2003a) High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel CoFe_2O_4 . *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 2-7.
- Wang Z., O'Neill H.S.C., Lazor P., Saxena S.K. (2002a) High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr_2O_4 . *J. Phys. Chem. Solids*. **63**, 2057-2061.
- Wang Z., Lazor P., Saxena S.K., Artioli G. (2002b) High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Spinel (ZnCr_2O_4). *J. Solid St. Chem.* **165**, 165-170.
- Wang Z., Saxena S.K., Lazor P., O'Neill H.S.C. (2003b) An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr_2O_4 . *J. Phys. Chem. Solids*. **64**, 425-431.
- Wu Y., Wu X., Qin S. (2012) Pressure-induced phase transition of Fe_2TiO_4 : X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. Solid St. Chem.* **185**, 72-75.
- Yamanaka T., Kyono A., Nakamoto Y., Kharlamova S., Struzhkin V.V., Gramsch S.A., Mao H.K., Hemley R.J. (2015) New structure of high-pressure body-centered orthorhombic Fe_2SiO_4 . *Am. Mineral.* **100**, 1736-1743.
- Yamanaka T., Uchida A., Nakamoto Y. (2008) Structural transition of post-spinel phases CaMn_2O_4 , CaFe_2O_4 , and CaTi_2O_4 under high pressures up to 80 GPa. *Am. Mineral.* **93**, 1874-1881.
- Yamaura, Kazunari Huang Q., Zhang L., Takada K., Baba Y., Nagai T., Matsui Y., Kosuda K., Takayama-Muromachi E. (2006) Spinel-to- CaFe_2O_4 -Type Structural Transformation in LiMn_2O_4 under High Pressure. *J. AM. CHEM. SOC.* **128**, 9448-9456.
- Ye L., Zhai S., Wu X., Xu C., Yang K., Higo Y. (2015) Compressibilities of MnFe_2O_4 polymorphs. *Phys. Chem. Miner.* **42**, 569-577.
- Yong W., Botis S., Shieh S.R., Shi W., Withers A.C. (2012) Pressure-induced phase transition study of magnesiochromite (MgCr_2O_4) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 196-197, 75-82.
- Yutani M., Yagi T., Yusa H., Irifune T. (1997) Compressibility of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 . *Phys. Chem. Miner.* **24**, 340-344.
- Zhai S., Yin Y., Shieh S.R., Shan S., Xue W., Wang C.P., Yang K., Higo Y. (2016) High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopy of CaFe_2O_4 -type β - CaCr_2O_4 . *Phys. Chem. Miner.* **43**, 307-314.
- Zhang Y., Liu X., Shieh S. R., Bao X., Xie T., Wang F., Zhang Z., Prescher C., Prakapenka V.B. (2017) Spinel and post-spinel phase assemblages in Zn_2TiO_4 : an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Miner.* **44**, 109-123.
- Zhang Y., Liu X., Shieh S. R., Zhang Z., Bao X., Xie T., Wang F., Prescher C., Prakapenka V. B. (2019) Equations of state of Co_2TiO_4 -Sp, Co_2TiO_4 -CM, and Co_2TiO_4 -CT, and their phase transitions: an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Miner.* **46**, 571-582.