Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 7, с. 472 – 480 © 2022 г. 10 октября

Первый экспериментальный синтез ортокарбоната Mg по реакции $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$ при давлениях нижней мантии Земли[1)]

*П. Н. Гаврюшкин[+*2)], Н. С. Мартиросян[×°], С. В. Ращенко[+*], Д. Н. Сагатова[+*], Н. Е. Сагатов[+*], А. И. Семерикова[+*], Т. М. Федотенко[°], К. Д. Литасов[∇]*

[+]*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Deutsches GeoForschungsZentrum (GFZ), Sec. 3.5 Interface Geochemistry, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany*

[°]*Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

[∇]*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 августа 2022 г.
После переработки 31 августа 2022 г.
Принята к публикации 31 августа 2022 г.

Mg-карбонат является одним из основных карбонатов, субдуцирующихся с поверхности Земли в мантию, и возможные реакции этого соединения с мантийными минералами определяют стабильность карбонатов во внутренних оболочках Земли. Недавно на основе теоретических расчетов нами было показано, что при давлениях и температурах нижней мантии Земли $MgCO_3$ должен реагировать с MgO с образованием Mg_2CO_4. В настоящей работе, на основе экспериментов в ячейке с алмазными наковальнями мы провели *in situ* исследование продуктов реакции $MgCO_3$ + MgO при давлениях порядка 50 ГПа и температурах выше 2000 К. Исследование рентгеновских дифрактограмм и спектров комбинационного рассеяния однозначно указывает на то, что реакция была реализована, и в качестве продукта реакции получена модификация, подобная Mg_2CO_4-$P2_1/c$. Используя метод просвечивающей электронной микроскопии, нам удалось показать, что в образце после воздействия высокого давления присутствует новая фаза магнезиального ортокарбоната/карбоната.

DOI: 10.31857/S1234567822190090, EDN: kinjab

1. Введение. Карбонаты являются основными минералами океанической коры, содержащими углерод в окисленном состоянии [1]. Их погружение в мантию Земли является одним из основных этапов глобального цикла углерода, который имеет существенный вклад в углеродный бюджет глубинных слоев Земли [1–3]. По разным оценкам, около 20–80 % карбонатов Ca, Mg и Fe могут избежать разложения и плавления под островными дугами и быть перенесены на глубину ∼ 150 км в пределы верхней мантии Земли [1, 2]. Хотя карбонаты и могут быть восстановлены по окислительно-восстановительным реакциям до карбидов и алмаза [4, 5], первичные минеральные включения Ca- и Mg-карбонатов в сверхглубоких алмазах подтверждают их существование вплоть до глубин, соответствующих нижней мантии Земли [6–11].

Кальцит и доломит являются преобладающими фазами среди карбонатов океанической коры, однако при высоких давлениях их стабильность ограничена реакциями с силикатами, процессами разложения или плавления [12, 13]. Кривые солидуса карбонатизированных перидотитов и эклогитов расположены над геотермами субдукции при давлениях 21–32 ГПа, и появление твердых фаз карбонатов маловероятно в переходной зоне [14–20]. Однако магнезит ($MgCO_3$) остается твердым даже в случае значительного плавления карбонатитовых пород в присутствии щелочей или воды [17] и может погружаться в нижнюю мантию Земли.

Магнезит считается основной фазой, содержащей углерод в окисленной форме, среди фаз, присутствующих в переходной зоне и верхней части нижней мантии [21]. Его структура характеризуется плоскими треугольными группами [CO_3], в которых углерод находится в sp^2-гибридизованном состоянии. Магнезит стабилен до давлений 80–115 ГПа и температуры 2500 К в чистой карбонатной систе-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: gavryushkin@igm.nsc.ru; p.gavryushkin@g.nsu.ru ме [22–25], далее он переходит в полиморфную модификацию, $MgCO_3$-II, характеризующуюся моноклинной симметрией ($C2/m$). В этой структуре углерод находится в sp^3-гибридизованном состоянии и характеризуется тетраэдрической [CO_4] координацией. Структура $MgCO_3$-II была сначала теоретически предсказана [22], а затем подтверждена на основе монокристальной расшифровки рентгеновских дифракционных спектров для Fe-содержащего магнезита [26] и для чистого магнезита [27].

Карбонаты состава M_2CO_4 и M_3CO_5 с тетраэдрически координированными атомами углерода были недавно обнаружены в карбонатно-оксидных системах $MgCO_3$–MgO, $CaCO_3$–CaO, $SrCO_3$–SrO, $BaCO_3$–BaO [28, 29] и $PbCO_3$–PbO [30]. Эти соединения можно рассматривать как соли гипотетической ортоугольной кислоты H_4CO_4, в силу чего они получили названия *ортокарбонатов* (M_2CO_4) и *оксиортокарбонатов* (M_3CO_5). На данный момент проведенные эксперименты подтвердили существование фаз Ca_2CO_4-$Pnma$ [31], Sr_2CO_4-$Pnma$ [32] и Sr_3CO_5-$I4/mcm$ [33]. В соответствии с предсказаниями, все найденные структуры характеризуются ковалентно связанными группами [CO_4] и имеют изоструктурные аналоги среди силикатов [28]. Некоторые из ортокарбонатов оказались динамически стабильными при атмосферном давлении, что было подтверждено их успешной декомпрессией и извлечением из камеры высокого давления. Последнее было реализовано в отношении Sr_2CO_4-$Pnma$ [32] и Sr_3CO_5-$Pnma$ [33].

По сравнению с другими карбонат-оксидными системами, система $MgCO_3$–MgO имеет непосредственное приложение для определения равновесных фаз нижней мантии Земли, поскольку обе фазы, ферропериклаз и магнезит, могут присутствовать в мантийных условиях. Основываясь на расчетах предсказания структур, нами было показано, что при высоких давлениях и температурах $MgCO_3$ реагирует с MgO, образуя Mg_2CO_4 [34]. Были предсказаны две фазы высокого давления: фаза Mg_2CO_4-$Pnma$, стабильная ниже 80 ГПа, и фаза Mg_2CO_4-$P2_1/c$, стабильная выше этого давления. В отличие от других щелочноземельных металлов, стабильных структур состава Mg_3CO_5 обнаружено не было.

В настоящей работе, руководствуясь выполненными предсказаниями, мы провели экспериментальное *in situ* исследование продуктов реакции между $MgCO_3$ и MgO при давлениях порядка 50 ГПа, а также исследование тех же продуктов, извлеченных из ячейки после воздействия высокого давления.

2. Экспериментальная методика и детали расчетов.

2.1. Экспериментальная методика. Эксперименты высокого давления проводились в симметричных ячейках с алмазными наковальнями (*diamond anvil cell*, DAC) с размерами калеты (*culet*) 200 мкм. Рениевые гаскеты обжимались до толщины 30–35 мкм и просверливались лазером в центре обжимаемой области, чтобы сформировать камеру для образцов. Смесь природного магнезита состава $Mg_{0.99}Fe_{0.003}Ca_{0.004}CO_3$ (месторождение Bahia, Бразилия) и химически чистый MgO (99.9 %, Merck) измельчались в мелкий порошок, тщательно перемешивались и помещались внутрь камеры для образцов вместе с небольшим количеством порошка Pt (99.9 %, Alfa Aesar), который использовался в качестве поглотителя лазерного излучения и маркера давления. Давление определяли с использованием уравнения состояния платины [35].

Все эксперименты проводились следующим образом. Сначала давление повышалось до желаемого значения при комнатной температуре. Затем образец нагревался с использованием техники двухстороннего лазерного нагрева волоконным лазером YLR-100-AC (производитель IPG Photonics, мощность 100 Вт, длина волны 1070 нм) в режиме непрерывной генерации с диаметром области однородного нагрева около 10 мкм [36]. Температуру измеряли одновременно с обеих сторон DAC с использованием спектральной радиометрии; спектры теплового излучения были сопоставлены с функцией излучения Планка серого тела с помощью программного обеспечения T-Rax (разработанного Клеменсом Прешером (C. Prescher)).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света измерялись до и после каждого цикла нагрева с помощью спектрометра HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800 VIS (GFZ, Потсдам), оснащенного зеленым (532 нм) Nd:YAG лазером. Для анализа данных использовалось программное обеспечение Fityk [37].

Исследование рентгеновской дифракции проводилось с использованием сфокусированного монохромного пучка ($\lambda = 0.29$ Å) на линии P02.2 синхротрона Petra-III (DESY, Гамбург, Германия). Рентгеновские данные были получены при каждом давлении после нагрева, чтобы наблюдать возможные фазовые превращения. Алмазные ячейки, использовавшиеся в первом и третьем экспериментах (EXP1, EXP3, см. ниже), имели меньший угол раскрытия и давали возможность снимать только порошковые рентгенограммы. Полученные дифракционные картины интегрировались в программе

Dioptase с целью получения одномерных дифракционных рентгенограмм [38]. Во второй серии экспериментов (EXP2) для сбора монокристаллических рентгеновских данных использовалась алмазная ячейка с углом раскрытия $\pm 30°$. Пошаговое сканирование выполнялось с шагом 0.5°. Обработка полученных данных в программном обеспечении CrysAlisPro (включая программу CrysAlisTabbiner K. Глазырина [https://github.com/DESY-Petra-III/CrysalisTabbiner]), была выполнена с использованием протокола ЭСПЕРАНТО [https://doi.org/10.1107/S0909049513018621].

Всего было проведено три эксперимента:

- EXP1: с нагревом до 3600 K при $\sim$50 ГПа и дальнейшим снятием дифракционных порошковых спектров;
- EXP2: с нагревом до 2700 K при $\sim$55 ГПа и дальнейшим снятием монокристальных дифракционных спектров;
- EXP3: с нагревом не выше 3000 K при $\sim$55 ГПа и дальнейшим снятием дифракционных порошковых спектров.

После экспериментов образцы извлекались из алмазной ячейки и анализировались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронно-прозрачные пленки ($15 \times 10 \times 0.15$ мкм) изготавливались методом сфокусированного ионного пучка (FIB) (FEI FIB 200 TEM, GFZ Potsdam) примерно из срединных частей областей, подвергавшихся лазерному нагреву [39]. Исследования проводились с помощью электронного микроскопа Tecnai G2 F20 X-Twin transmission, работающего при 200 кВ с электронной пушкой (*field emission gun*) в качестве источника электронов (GFZ, Потсдам). Просвечивающий электронный микроскоп был оснащен энергетическим фильтром Gatan Tridiem ™, рентгеновским анализатором EDAX Genesis ™ и высокоугольным кольцевым детектором темного поля Fishione (HAADF) для спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) и получения изображений с фильтрацией по энергии. Были получены изображения ярких и темных полей, а также изображения высокого разрешения. Электронные структуры каждого элемента были исследованы с использованием EELS спектров, собранных на K-краях углерода и кислорода с дисперсией по энергии 0.1 эВ/канал. Дифракционные картины, рассчитанные с помощью быстрого преобразования Фурье (FFT) по изображениям высокого разрешения, использовались для измерения межплоскостных расстояний и углов между плоскими сетками пространственной решетки. Обработка спектров, включающая вычитание фона, устранение многократного рассеяния, деконволюция отношения Фурье, осуществлялась с использованием программного пакета Digital Micrograph.

Химический состав и однородность образцов были охарактеризованы с помощью электронного микрозондового анализа с использованием JEOL Hyperprobe JXA-8500F EMP с эмиссионным катодом (GFZ, Потсдам). Анализы проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка 10 нА и размере пучка 0.5–10 мкм. В качестве стандартных материалов использовались доломит, кальцит и сидерит с известными составами.

2.2. Детали расчетов. Все расчеты выполненялись в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [40, 41]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента по схеме Пердью–Бюрке–Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) [42]. Электронные остовы атомов были аппроксимированы с использованием псевдопотенциалов проекционных присоединенных волн (*Projector augmented wave*, PAW) [41], а валентные электроны были представлены базисом плоской волны с энергией обрезания 800 эВ. Использовались псевдопотенциалы со следующими валентными электронными конфигурациями: $2p^6 3s^2$ для Mg, $2s^2 2p^2$ для C и $2s^2 2p^4$ для O. Разбиение зоны Бриллюэна выполнено по схеме Монкхороста–Пака [43] с плотностью сетки k-точек, равной 0.2 Å^{-1}.

Для расчетов были использованы структурные данные ранее известных модификаций: $MgCO_3$-$R\bar{3}c$ [44], MgO-$Fm\bar{3}m$ [45], Mg_2CO_4-$Pnma$ [34], Mg_2CO_4-$P2_1/c$ [34], MgO_2-$Pa\bar{3}$ [46], MgO_2-$I4/mcm$ [46], ϵ-O_2 [47], Mg_2C-$Fm\bar{3}m$ [48], Mg_2C-$Pnma$ [49], Mg_2C-$P4_2/mnm$ [48], Mg_2C-$P6_3/mmc$ [48].

Для учета температурного эффекта и расчета фазовых P–T диаграмм использовался метод решеточной динамики в рамках квазигармонического приближения (*Quasi-harmonic approximation*, QHA), подобно тому как это было реализовано в нашей работе [50]. Для этой задачи были рассчитаны частоты колебаний решетки с помощью кода PHONOPY [51]. Для получения спектров КР были рассчитаны тензоры поляризуемости для каждой кристаллической моды с использованием кода vasp_raman.py [52].

3. Результаты.

3.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния. КР-спектры, измеренные до и после нагрева при 50 и 55 ГПа, показаны на рис. 1. Спектры, снятые перед нагреванием, характеризуются тремя полосами высокой интенсивности при 1225, 824, 539 см$^{-1}$ и широ-

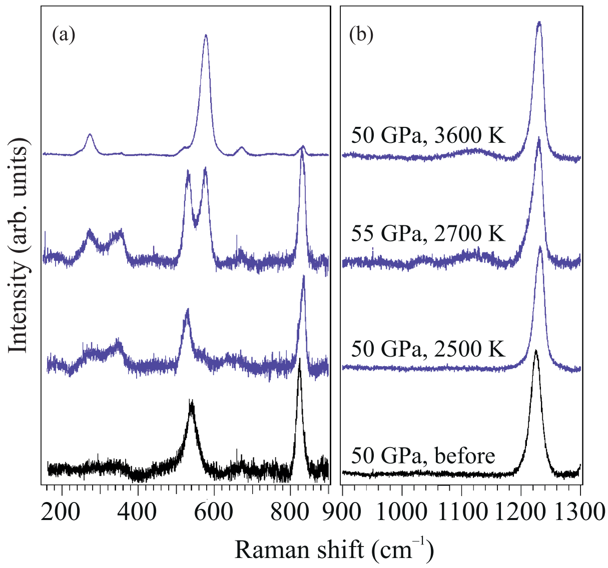

Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные КР-спектры, снятые до и после нагрева при 50 и 55 ГПа

кой полосой низкой интенсивности при 348 $см^{-1}$, что указывает на присутствие магнезита [27]. Высокочастотные полосы (800–1300 $см^{-1}$) объясняются внутренними колебаниями групп [CO_3]: симметричным растяжением (ν_1) и изгибом в плоскости (ν_4). Симметричная вибрация растяжения магнезита остается преобладающей особенностью в спектрах комбинационного рассеяния света в высокочастотной области даже после нагрева до 3600 К. Колебания решетки, расположенные на низких частотах (539 и 348 $см^{-1}$), усиливаются и становятся более резкими при нагревании до 2700 К.

Новые полосы появляются в диапазоне 100–800 $см^{-1}$ на КР-спектрах, снятых при 2500 К, и их интенсивность увеличивается с температурой. При 2500 К различаются, по крайней мере, три новых моды колебаний: при 285, 565 и 644 $см^{-1}$. Кроме того, на низкочастотной стороне полосы магнезита ν_4 при 825 $см^{-1}$ появляется плечо. Область высоких частот не изменяется до 2700 К и характеризуется наличием моды магнезита ν_1. Дальнейшая эволюция спектров после нагрева при 2700 К отмечена увеличением интенсивности полос 565 и 644 $см^{-1}$ и новыми особенностями при 250 и 1040, 1100 $см^{-1}$. КР-спектры, снятые после нагрева до 3600 К, показывают тот же набор мод, однако со значительно уменьшенной относительной интенсивностью исходных полос магнезита и преобладанием новых пиков ниже 900 $см^{-1}$.

Появление новых полос указывает на образование новых фаз, отличных от магнезита. Для уточнения спектров были рассмотрены все известные соединения в системе Mg–C–O. Высокочастотные моды при 1040 и 1100 $см^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям растяжения-сжатия связи O–O в пероксидной группе. Для пероксида магния известно две полиморфных модификации высокого давления, кубическая ($Pa\bar{3}$) и тетрагональная ($I4/mcm$). Для обеих модификаций колебания растяжения-сжатия связи O–O являются основным характеристическим признаком, поскольку соответствующие им полосы обладают наиболее высокой интенсивностью [53]. Моды этих колебаний появляются в спектре закаленного образца только после нагрева при 2700 К. Из-за перекрытия пиков нельзя однозначно сделать вывод о том, какая из модификаций появилась в эксперименте (рис. S1).

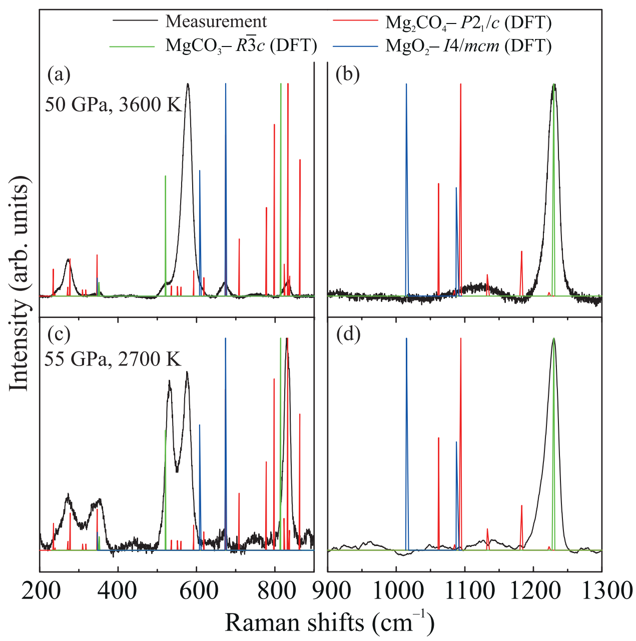

Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные КР-спектры при 3600 К и 50 ГПа (a), (b) и при 55 ГПа и 2700 К (c), (d) в сравнении со спектрами рассчитанными на основе теории функционала плотности для фаз Mg_2CO_4-$P2_1/c$, $MgCO_3$-$R\bar{3}c$ и MgO_2-$I4/mcm$ при 60 ГПа

Полосы в низкочастотной области спектров не могут быть полностью объяснены смесью магнезита и пероксида и указывают на присутствие дополнительной фазы, которая образуется уже при 2500 К. На основе сравнения полученных экспериментальных КР-спектров с рассчитанными КР-спектрами моноклинной ($P2_1/c$) и ромбической ($Pnma$) фаз Mg_2CO_4 (рис. 2 и рис. S1), новые пики в низкочастотной области могут быть удовлетворительно объяснены комбинацией магнезита и Mg_2CO_4-$P2_1/c$. Моноклинная фаза Mg_2CO_4-$P2_1/c$ лучше согласуется с экспериментальными спектрами, чем ромбическая Mg_2CO_4-$Pnma$. Единственный стабильный карбид Mg при 50–55 ГПа, Mg_2C-$Pnma$, не наблюдается в экспериментальных спектрах (рис. S1).

3.2. Эксперименты по рентгеновской дифракции. Проведенное картирование рентгенограмм, снятых в EXP1, показало появление новой фазы с пиком вблизи $d = 1.90$ Å в пятне нагрева (рис. S2a). К сожалению, мы не смогли однозначно идентифицировать какие-либо другие рентгеновские пики, принадлежащие этой фазе, ни на порошковых, ни на монокристальных дифрактограммах (последнее из-за малого $\pm 10°$ угла раскрытия алмазной ячейки, которая использовалась в этих экспериментах). Единственной фазой в системе Mg–C–O, характеризующейся интенсивным пиком при 1.9 Å, является пероксид MgO_2-$I4/mcm$ (рис. 3a), присутствие которого также согласуется с КР-спектрами.

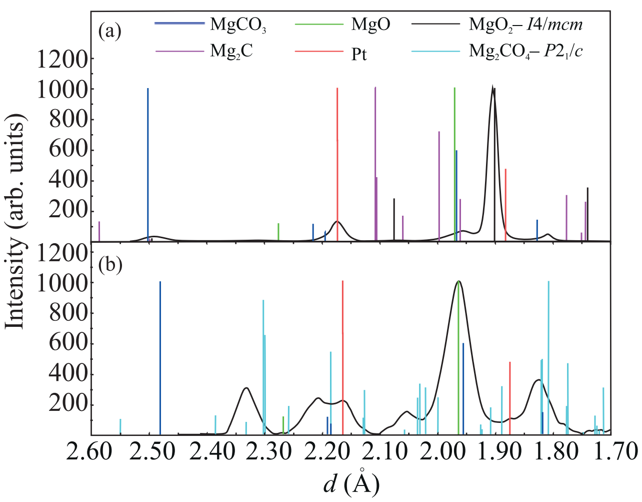

Рис. 3. (Цветной онлайн) Порошковые рентгенограммы, снятые в EXP1 (a) и EXP3 (b) и расчетные положения пиков Pt, MgO, MgO_2-$I4/mcm$, магнезита, Mg_2C, Mg_2CO_4-$P2_1/c$ при давлении ~50 ГПа

Во второй попытке воспроизвести образование новых фаз при лазерном нагреве в EXP3 аналогичная смесь ($MgO + MgCO_3 + Pt$) сжималась почти до того же давления ~50 ГПа, но нагревалась до более низких температур, не превышающих 3000 K. Порошковые рентгенограммы, снятые после нагрева, снова показали появление пиков, указывающих на образование новой фазы. В качестве такой фазы мы предполагаем модификацию Mg_2CO_4-$P2_1/c$, показывающую наилучшее соответствие с экспериментальными спектрами по сравнению с другими фазами (рис. 3b). Необходимо отметить и некоторую разницу в положениях и интенсивностях экспериментальных пиков и пиков фазы Mg_2CO_4-$P2_1/c$. Основываясь на этом различии, мы предполагаем, что в экспериментах была синтезирована фаза, не идентичная, но структурно близкая Mg_2CO_4-$P2_1/c$.

В EXP2 для снятия монокристальных рентгенограмм с зерен новообразованных фаз использовалась алмазная ячейка с большим углом раскрытия. Используемый метод позволил произвести индексирование "поликристаллических" данных, по которым были проиндексированы следующие фазы:

1) тригональная или гексагональная фаза с характерной ячейкой $a = 4.378(4)$ Å и $c = 12.67(3)$ Å, однозначно интерпретируемая как магнезит;

2) кубическая фаза с $a = 3.741(2)$ Å, однозначно интерпретируемая как Pt при давлении ~55 ГПа;

3) неизвестная тригональная или гексагональная фаза с характерной ячейкой $a = 2.693(4)$ Å и $c = 6.517(12)$ Å.

3.3. ПЭМ. Поперечное сечение области образца, в которой проводился лазерный нагрев, было подготовлено для анализа методом ПЭМ с целью исследования текстур, пространственного распределения и полуколичественных химических составов синтезированных фаз. Тонкие пленки были изготовлены из областей, в которых осуществлялся лазерный нагрев при 50 ГПа до температур 3600 K. Изображение ПЭМ показывает многофазный характер образца в зоне нагрева (рис. S2b). Большая пустота в центре образца на рис. S2 отражает присутствие флюидной фазы при высоких давлениях и температурах, которая высвобождалась в процессе декомпрессии. Ассоциации фаз изменяются от центра нагретого пятна и образуют отдельные зоны, которые появляются из-за температурного градиента внутри нагретого пятна. В образце были обнаружены следующие фазы: нетрансформированный магнезит и оксид магния во внешней зоне, новый карбонат/ортокарбонат магния в середине и платина с остатками оксида ближе к центру. EDS спектр нового Mg-карбоната/ортокарбоната показан на рис. S2c.

Были получены три изображения высокого разрешения (HRTEM) и соответствующие электронные дифрактограммы новой карбонатной/ортокарбонатной фазы. Дифракционные картины не могут быть проиндексированы с помощью структуры магнезита. Обе фазы ортокарбоната, Mg_2CO_4-$Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.94$ Å, $b = 5.96$ Å, $c = 4.46$ Å и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.172$ Å, $b = 6.174$ Å, $c = 9.2780$ Å $\beta = 120.4860°$, пока-

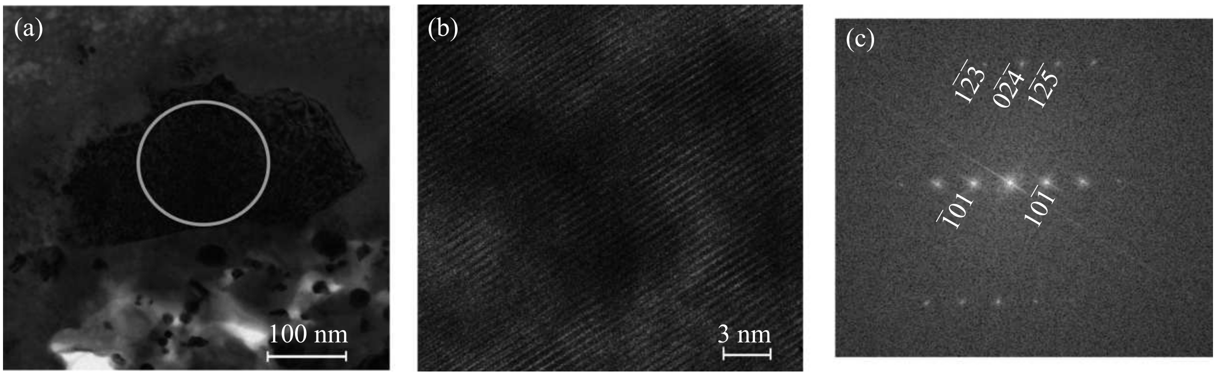

Рис. 4. Изображение ПЭМ, светлое поле (a), изображение высокого разрешения (b) и дифракционная картина (FFT) (c) новой фазы; *hkl* индексы приведены в соответствии со структурой $\mathrm{Mg_2CO_4}$- $P2_1/c$. Область, с которой были получены изображение высокого разрешения и электронно-дифракционная картина, показана белым кружком

зывают приемлемое соответствие с полученными дифракционными спектрами. Отклонение экспериментально измеренных межплоскостных расстояний не превышает 0.08 Å при среднем значении 0.03 Å, а отклонение углов между плоскостями *hkl* находится в пределах двух градусов (рис. 4).

EELS спектры C-K края Mg-карбоната (рис. 5) показывают сдвиг основного пика нового карбоната до значения 292.7 эВ, в то время как пик магнезита находится на уровне 290.5 эВ. Полученные спектры O-K краев новой карбонатной фазы также отличаются от спектров магнезита с основными пиками, наблюдаемыми в положениях выше по энергии на 1–2 эВ.

4. Дискуссия и выводы. КР-спектры и спектры рентгеновской дифракции однозначно показывают образование новой фазы в результате реакции между $\mathrm{MgCO_3}$ и MgO при давлениях около 50 ГПа. Единственной фазой в системе Mg–C–O, которая не находится в явном противоречии полученным спектрам, является $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$. В Дополнительном материале показано, что фазы высокого давления $\mathrm{O_2}$, $\mathrm{CO_2}$ или Mg-карбидов не согласуются с полученными результатами. Мы также исключаем возможность реакции между исходными реагентами ($\mathrm{MgCO_3}$, MgO) и платиной, поскольку многочисленные эксперименты с этими соединениями, в которых Pt использовался в качестве поглотителя лазерного излучения, не обнаружили никаких признаков их взаимодействия [24, 54].

Ранее [34], основываясь на теоретических предсказаниях, мы показали стабильность при высоких давлениях и температурах двух ортокарбонатных фаз $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$Pnma$ и $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$ (рис. 6a). В настоящей работе мы провели повторный анализ энергетических соотношений между фазами ортокарбоната и установили, что единственной термодинамически стабильной фазой $\mathrm{Mg_2CO_4}$ является $P2_1/c$, а фаза $Pnma$ является метастабильной во всем диапазоне давлений и температур, по крайней мере, в квазигармоническом приближении (рис. 6b). Это согласуется с результатами экспериментов, показывающими лучшее соответствие для фазы $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$, чем для $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$Pnma$. $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$ согласно теоретическим расчетам становился стабильным, начиная с давления 70 ГПа. Это примерно на 20 ГПа выше, чем давление появления ортокарбоната магния в наших экспериментах (рис. 6b). Разница в давлениях может быть объяснена неотъемлемым различием теоретической модели и реального эксперимента, а также структурным различием между фазой, наблюдаемой в эксперименте, и $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$. Если в эксперименте реализовывалась фаза, более энергетически выгодная, чем $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$, то для нее нижний предел термодинамической устойчивости будет ниже по давлению, чем для фазы $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$, что уменьшит расхождение в экспериментальном и теоретическом значении.

Результаты, полученные методом ПЭМ, свидетельствуют о стабильности синтезированного Mg-ортокарбоната при атмосферном давлении. Согласно расчетам фононных спектров, фаза $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$ также динамически стабильна при атмосферном давлении. Однако фаза, полученная в эксперименте, не идентична $\mathrm{Mg_2CO_4}$-$P2_1/c$ и ее фонные спектры еще предстоит рассчитать.

Обнаруженное появление пероксида магния в наших экспериментах заслуживает внимания. Мы предполагаем, что он образуется в результате реакции, характерной и для других систем $\mathrm{MCO_3}$–MO со щелочноземельными металлами. По крайней мере, в наших неопубликованных экспериментах мы наблю-

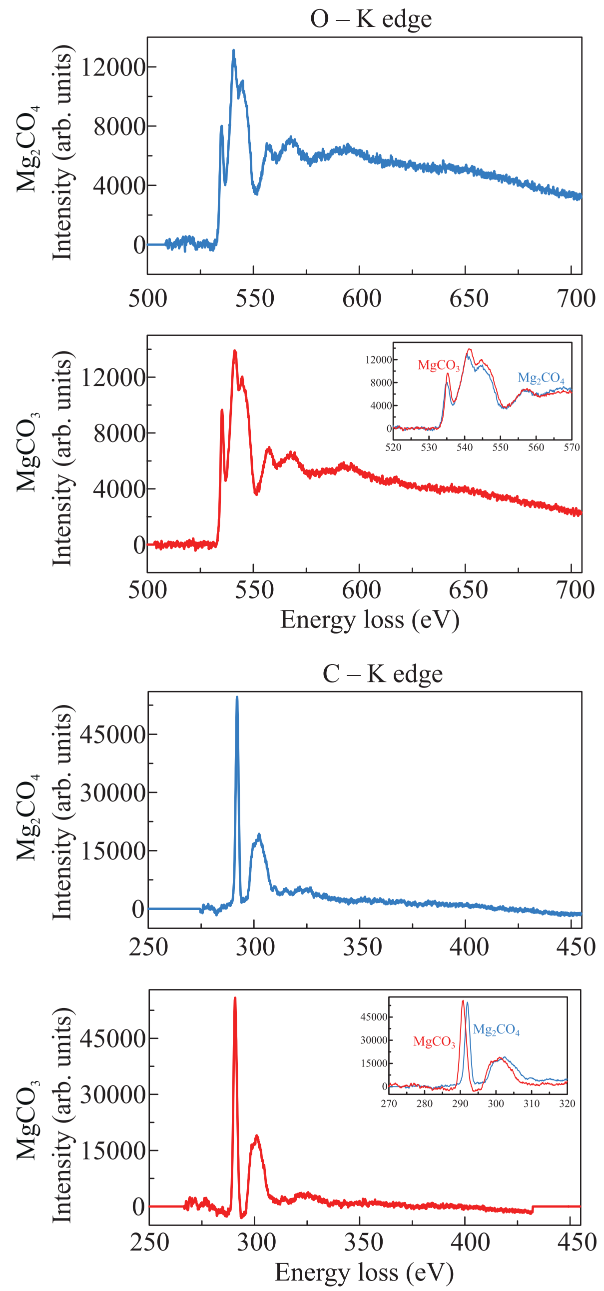

Рис. 5. (Цветной онлайн) O-K и C-K края Mg_2CO_4 (синяя кривая) и эталонного $MgCO_3$ (красная кривая)

дали образование SrO_2 при нагревании смеси ($SrCO_3$ + SrO). Рассчитанные значения свободных энергий Гиббса показали, что MgO_2 является метастабильным в наших экспериментах, и он должен разлагаться на смесь ($MgO + 0.5O_2$) при давлениях ниже 100 ГПа (рис. S4). В данном случае метастабильное образование Mg-пероксида не является удивительным и его синтез при атмосферном давлении осуществляется в промышленных масштабах. Реакция, по которой образовывался MgO_2 в наших экспериментах неясна, можно предположить, что пероксид является одним из продуктов разложения ортокарбоната.

Обнаруженное сложное фазовое поведение системы $MgCO_3$–MgO при высоких давлениях и температурах и возможное существование принципиально новых фаз, которые не были описаны в предыдущих экспериментах, расширяют список возможных фаз-концентраторов углерода в мантии Земли. Ранее предполагалось, что магнезит является основным носителем углерода при P–T параметрах нижней мантии Земли, и только выше 80 ГПа он переходит в модификацию $MgCO_3$-II с тетраэдрической координированным углеродом. Установленная реакция магнезита с периклазом подразумевает, что ортокарбонаты магния с тетраэдрической координированным углеродом может образовываться при существенно более низких давления, порядка 50 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта # 20-03-00774 и гос. задания ИГМ СО РАН. Работа Наиры Мартиросян выполнена при финансовой поддержке немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschugsgemeinschaft, DFG) в рамках исследовательской группы FOR 2125 “CarboPaT” (проекты # KO1260/19 и RE1062/3).

Авторы благодарят Аню Шрайбер (Anja Schreiber), Ричарда Вирта (Richard Wirth) и Сергея Лобанова (Sergey Lobanov) из Потсдамского центра имени Гельмгольца (Deutsches GeoForschungsZentrum, GFZ) за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

1. T. Plank and C. E. Manning, Nature **574**, 343 (2019).
2. P. B. Kelemen and C. E. Manning, Proc. Natl. Acad. Sci. **112**, E3997 (2015).
3. P. D. Clift, Rev. Geophys. **55**, 97 (2017).
4. S. M. Dorfman, J. Badro, F. Nabiei, V. B. Prakapenka, M. Cantoni, and P. Gillet, Earth Planet. Sci. Lett. **489**, 84 (2018).
5. N. S. Martirosyan, K. D. Litasov, S. S. Lobanov, A. F. Goncharov, A. Shatskiy, H. Ohfuji, and V. Prakapenka, Geosci. Front. **10**, 1449 (2019).
6. T. Stachel, J. W. Harris, and G. P. Brey, Contrib. Mineral. Petrol. **132**, 34 (1998).
7. T. Stachel, J. W. Harris, G. P. Brey, and W. Joswig, Contrib. Mineral. Petrol. **140**, 16 (2000).
8. M. J. Walter, G. Bulanova, L. S. Armstrong, S. Keshav, J. D. Blundy, G. Gudfinnsson, O. T. Lord, A. Lennie, S. Clark, and C. Smith, Nature **454**, 622 (2008).

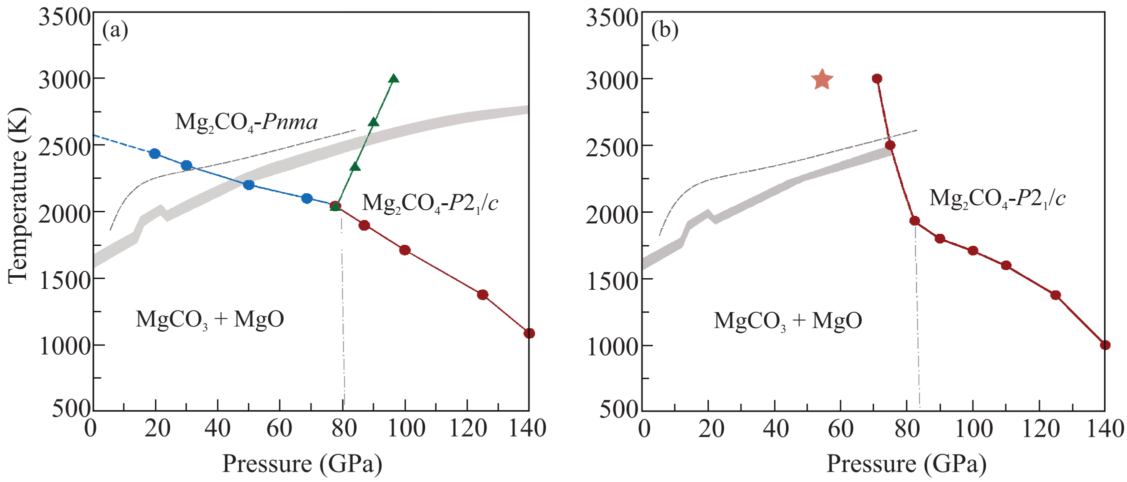

Рис. 6. (Цветной онлайн) Фазовая P–T диаграмма, представленная в работе [34] (a) и исправленная в соответствии с новыми данными (b) P–T фазовая диаграмма Mg_2CO_4; оранжевая звезда показывает приблизительные (P, T) параметры, при которых проводились эксперименты, серая сплошная линия – мантийная адиабата, серая пунктирная линия – кривая плавления магнезита ($MgCO_3$-$R\bar{3}c$), серая пунктирная линия с точкой – граница фазового перехода $MgCO_3$-$R\bar{3}c \rightarrow MgCO_3$-$C2/m$

9. R. Wirth, F. Kaminsky, S. Matsyuk, and A. Schreiber, Earth Planet. Sci. Lett. **286**, 292 (2009).
10. B. Harte and S. Richardson, Gondwana Res. **21**, 236 (2012).
11. D. Zedgenizov, H. Kagi, V. Shatsky, and A. Ragozin, Chem. Geol. **363**, 114 (2014).
12. G. M. Yaxley and G. P. Brey, Contrib. Mineral. Petrol. **146**, 606 (2004).
13. K. Sato and T. Katsura, Earth Planet. Sci. Lett. **184**, 529 (2001).
14. K. Litasov, Russ. Geol. Geophys **52**, 475 (2011).
15. E. S. Kiseeva, G. M. Yaxley, J. Hermann, K. D. Litasov, A. Rosenthal, and V. S. Kamenetsky, J. Petrol. **53**, 727 (2012).
16. E. S. Kiseeva, K. D. Litasov, G. M. Yaxley, E. Ohtani, and V. S. Kamenetsky, J. Petrol. **54**, 1555 (2013).
17. K. D. Litasov, A. Shatskiy, E. Ohtani, and G. M. Yaxley, Geology **41**, 79 (2013).
18. K. D. Litasov and A. Shatskiy, *Magmas Under Pressure*, Elsevier, Amsterdam (2018).
19. D. Ghosh, S. Giri, S. Dhibar, and C. K. Das, Electrochim. Acta **147**, 557 (2014).
20. A. R. Thomson, M. J. Walter, S. C. Kohn, and R. A. Brooker, Nature **529**, 76 (2016).
21. K. D. Litasov, Y. Fei, E. Ohtani, T. Kuribayashi, and K. Funakoshi, Phys. Earth Planet. Inter. **168**, 191 (2008).
22. A. R. Oganov, S. Ono, Y. M. Ma, C. W. Glass, and A. Garcia, Earth Planet. Sci. Lett. **273**, 38 (2008).
23. E. Boulard, A. Gloter, A. Corgne, D. Antonangeli, A. L. Auzende, J. P. Perrillat, F. Guyot, and G. Fiquet, Proc. Natl. Acad. Sci. **108**, 5184 (2011).
24. F. Maeda, E. Ohtani, S. Kamada, T. Sakamaki, N. Hirao, and Y. Ohishi, Sci. Rep. **7**, 1 (2017).
25. M. Isshiki, T. Irifune, K. Hirose, S. Ono, Y. Ohishi, T. Watanuki, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, Nature **427**, 60 (2004).
26. S. Chariton, M. Bykov, E. Bykova, E. Koemets, T. Fedotenko, B. Winkler, M. Hanfland, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, and C. McCammon, Acta Crystallogr. E **76**, 715 (2020).
27. J. Binck, L. Bayarjargal, S. S. Lobanov, W. Morgenroth, R. Luchitskaia, C. J. Pickard, V. Milman, K. Refson, D. B. Jochym, and P. Byrne, Phys. Rev. Mater. **4**, 055001 (2020).
28. P. N. Gavryushkin, D. N. Sagatova, N. Sagatov, K. D. Litasov, ACS Earth Space Chem. **5**, 1948 (2021).
29. D. Sagatova, A. Shatskiy, N. Sagatov, P. N. Gavryushkin, and K. D. Litasov, Lithos **370**, 105637 (2020).
30. M. V. Banaev, N. E. Sagatov, D. N. Sagatova, and P. N. Gavryushkin, ChemistrySelect (2022), accepted.
31. J. Binck, D. Laniel, L. Bayarjargal, S. Khandarkhaeva, T. Fedotenko, A. Aslandukov, K. Glazyrin, V. Milman, S. Chariton, V. B. Prakapenka, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, and B. Winkler, Am. Mineral. **107**, 336 (2022).
32. D. Spahr, J. Binck, L. Bayarjargal, R. Luchitskaia, W. Morgenroth, D. Comboni, V. Milman, and B. Winkler, Inorg. Chem. **60**, 5419 (2021).
33. D. Spahr, J. König, L. Bayarjargal, P. N. Gavryushkin, V. Milman, H.-P. Liermann, and B. Winkler, Inorg. Chem. **60**, 14504 (2021).
34. P. N. Gavryushkin, D. N. Sagatova, N. Sagatov, and K. D. Litasov, Cryst. Growth Des. **21**, 2986 (2021).

35. C.-S. Zha, K. Mibe, W. A. Bassett, O. Tschauner, H.-K. Mao, and R. J. Hemley, J. App. Phys. **103**, 054908 (2008).
36. S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, G. Ito, J. Badro, H. Piet, F. Nabiei, J.-F. Lin, L. Bayarjargal, R. Wirth, and A. Schreiber, Earth Planet. Sci. Lett. **537**, 116176 (2020).
37. M. Wojdyr, J. Appl. Crystallogr. **43**, 1126 (2010).
38. C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Press. Res. **35**, 223 (2015).
39. R. Wirth, Chem. Geol. **261**, 217 (2009).
40. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
41. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. **77**, 3865 (1996).
43. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
44. N. L. Ross, Am. Mineral. **82**, 682 (1997).
45. L. Dubrovinsky and S. Saxena, Phys. Chem. Miner. **24**, 547 (1997).
46. Q. Zhu, A. R. Oganov, and A. O. Lyakhov, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 7696 (2013).
47. F. Datchi and G. Weck, Z. Kristallogr. **229**, 135 (2014).
48. C. Fan and J. Li, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12970 (2015).
49. H. Liu, G. Gao, Y. Li, J. Hao, and J. S. Tse, J. Phys. Chem. C **119**, 23168 (2015).
50. Д. Н. Сагатова, П. Н. Гаврюшкин, Н. Е. Сагатов, И. В. Медриш, К. Д. Литасов, Письма в ЖЭТФ **111**, 160 (2020).
51. A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **78**, 134106 (2008).
52. A. Fonari and S. Stauffer, vasp_raman.py (https://github.com/raman-sc/VASP/) (2013).
53. S. S. Lobanov, Q. Zhu, N. Holtgrewe, C. Prescher, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov, and A. F. Goncharov, Sci. Rep. **5**, 1 (2015).
54. Y. Ye, V. Prakapenka, Y. Meng, and S. H. Shim, J. Geophys. Res. **122**, 3450 (2017).