

Первый экспериментальный синтез ортокарбоната Mg по реакции $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$ при давлениях нижней мантии Земли¹⁾

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 -гибризованном состоянии и характеризуется тетраэдрической $[CO_4]$ координацией. Структура $MgCO_3$ -II была сначала теоретически предсказана [22], а затем подтверждена на основе монокристаллической расшивки рентгеновских дифракционных спектров для Fe-содержащего магнетита [26] и для чистого магнетита [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 *оксиртокарбонатов* (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 магнетит, 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 -*P2₁/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 гasketы обжимались до толщины 30–35 мкм и просверливались лазером в центре обжимаемой области, чтобы сформировать камеру для образцов. Смесь природного магнетита 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 ($\lambda = 0.29 \text{ \AA}$) 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 $\pm 30^\circ$. Пошаговое сканирование выполнялось с шагом 0.5° . Обработка полученных данных в программном обеспечении CrysAlisPro (включая программу CrysAlisTabbiner К. 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 К при ~ 50 ГПа и дальнейшим снятием дифракционных порошковых спектров;
- EXP2: с нагревом до 2700 К при ~ 55 ГПа и дальнейшим снятием монокристаллических дифракционных спектров;
- EXP3: с нагревом не выше 3000 К при ~ 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 TridiemTM, рентгеновским анализатором EDAX GenesisTM 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 К-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. Об-

работка 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 микросондового 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 выполнялись 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 Монкхорста–Пака [43] с плотностью сетки k -точек, равной 0.2 \AA^{-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_gamma.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-

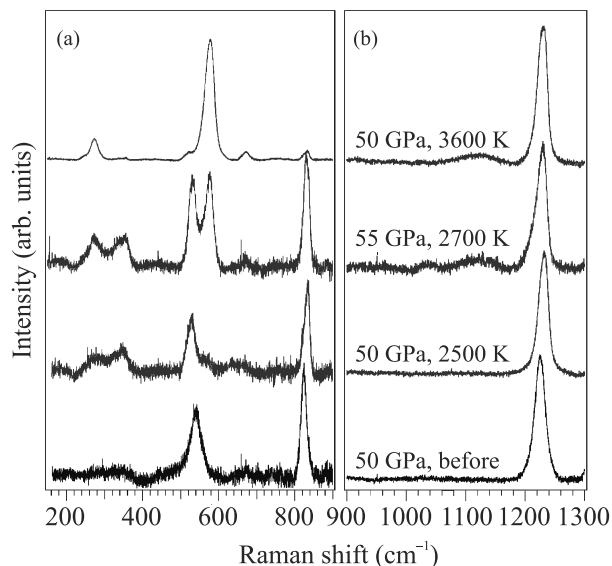


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные КР-спектры, снятые до и после нагрева при 50 и 55 ГПа

кой полосой низкой интенсивности при 348 см^{-1} , что указывает на присутствие магнезита [27]. Высокочастотные полосы ($800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) 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 $100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ 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 уточ-

нения 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).

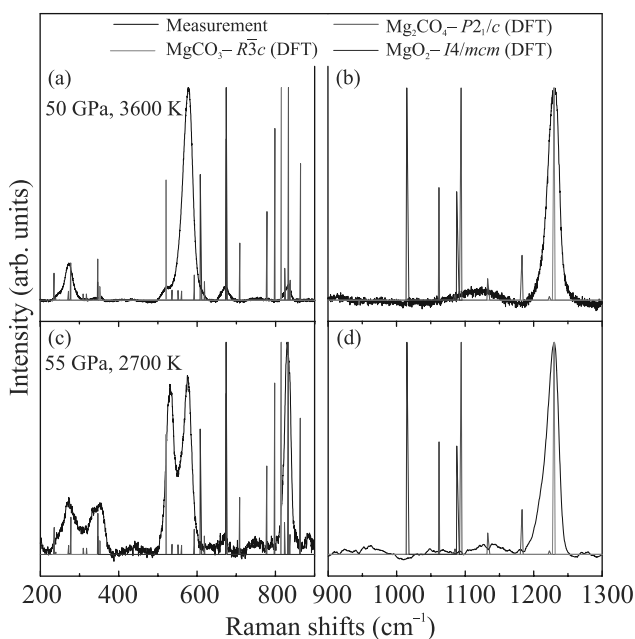


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные КР-спектры при 3600 К и 50 ГПа (a), (b) и при 55 ГПа и 2700 К (c), (d) в сравнении со спектрами рассчитанными на основе теории функционала плотности для фаз $Mg_2CO_4\text{-}P2_1/c$, $MgCO_3\text{-}R\bar{3}c$ и $MgO_2\text{-}I4/mcm$ при 60 ГПа

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 объяс-

нены комбинацией магнезита и $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$. Моноклинная фаза $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ лучше согласуется с экспериментальными спектрами, чем ромбическая $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}Pnma$. Единственный стабильный карбид Mg при 50–55 ГПа, $\text{Mg}_2\text{C-Pnma}$, не наблюдается в экспериментальных спектрах (рис. S1).

3.2. Эксперименты по рентгеновской дифракции. Проведенное картирование рентгенограмм, снятых в ЕХР1, показало появление новой фазы с пиком вблизи $d = 1.90 \text{ \AA}$ 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 монокристалльных дифрактограммах (последнее из-за малого $\pm 10^\circ$ угла раскрытия алмазной ячейки, которая использовалась в этих экспериментах). Единственной фазой в системе Mg–C–O, характеризующейся интенсивным пиком при 1.9 \AA , является пероксид $\text{MgO}_2\text{-}I4/mcm$ (рис. 3a), присутствие которого также согласуется с КР-спектрами.

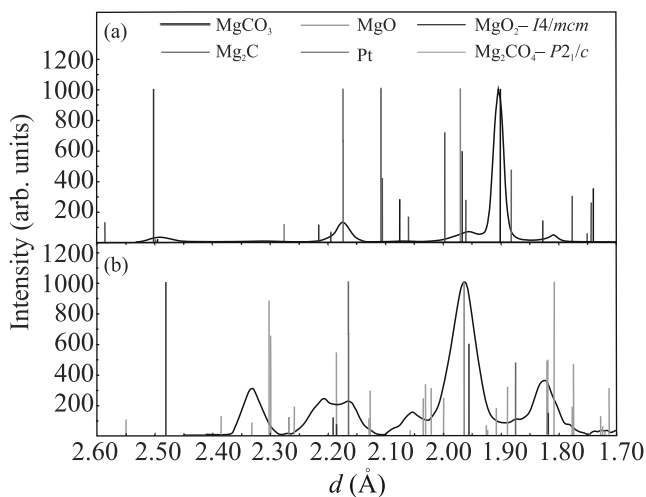


Рис. 3. (Цветной онлайн) Порошковые рентгенограммы, снятые в ЕХР1 (a) и ЕХР3 (b) и расчетные положения пиков Pt, MgO, $\text{MgO}_2\text{-}I4/mcm$, магнезита, Mg_2C , $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ при давлении ~ 50 ГПа

Во второй попытке воспроизвести образование новых фаз при лазерном нагреве в ЕХР3 аналогичная смесь ($\text{MgO} + \text{MgCO}_3 + \text{Pt}$) сжималась почти до того же давления ~ 50 ГПа, но нагревалась до более низких температур, не превышающих 3000 К. Порошковые рентгенограммы, снятые после нагрева, снова показали появление пиков, указывающих на образование новой фазы. В качестве такой фазы мы предполагаем модификацию $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$, 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 $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$. Основываясь на этом различии, мы предполагаем, что в экспериментах была синтезирована фаза, не идентичная, но структурно близкая $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$.

В ЕХР2 для снятия монокристалльных 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 $a = 4.378(4) \text{ \AA}$ и $c = 12.67(3) \text{ \AA}$, однозначно интерпретируемая как магнезит;
- 2) кубическая фаза с $a = 3.741(2) \text{ \AA}$, однозначно интерпретируемая как Pt при давлении ~ 55 ГПа;
- 3) неизвестная тригональная или гексагональная фаза с характерной ячейкой $a = 2.693(4) \text{ \AA}$ и $c = 6.517(12) \text{ \AA}$.

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 К. 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, $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.94 \text{ \AA}$, $b = 5.96 \text{ \AA}$, $c = 4.46 \text{ \AA}$ и $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.172 \text{ \AA}$, $b = 6.174 \text{ \AA}$, $c = 9.2780 \text{ \AA}$, $\beta = 120.4860^\circ$, пока-

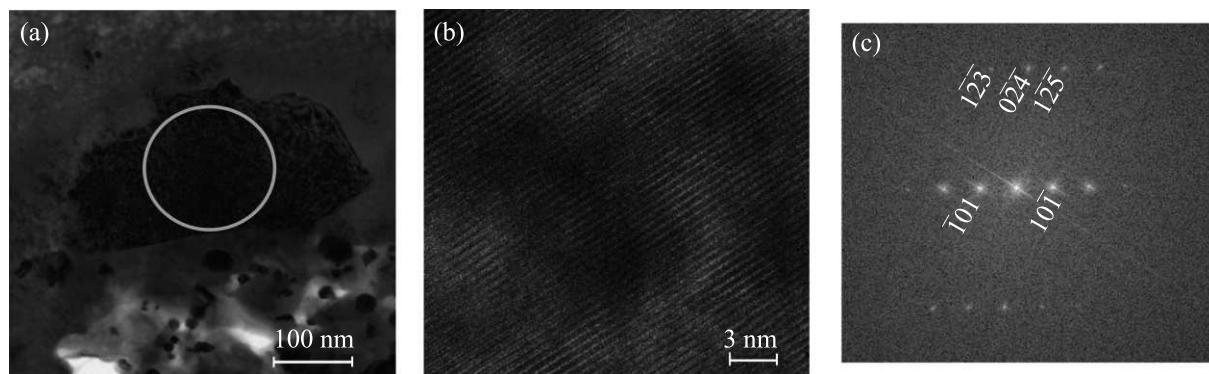


Рис. 4. Изображение ПЭМ, светлое поле (а), изображение высокого разрешения (b) и дифракционная картина (FFT) (с) новой фазы; hkl индексы приведены в соответствии со структурой Mg_2CO_4 - $P2_1/c$. Область, с которой были получены изображение высокого разрешения и электронно-дифракционная картина, показана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

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

EELS спектры С-К края Mg-карбоната (рис. 5) показывают сдвиг основного пика нового карбоната до значения 292.7 эВ , в то время как пик магнетита находится на уровне 290.5 эВ . Полученные спектры О-К краев новой карбонатной фазы также отличаются от спектров магнетита с основными пиками, наблюдаемыми в положениях выше по энергии на $1\text{--}2 \text{ эВ}$.

4. Дискуссия и выводы. КР-спектры и спектры рентгеновской дифракции однозначно показывают образование новой фазы в результате реакции между $MgCO_3$ и MgO при давлениях около 50 ГПа . Единственной фазой в системе Mg–C–O, которая не находится в явном противоречии полученным спектрам, является Mg_2CO_4 - $P2_1/c$. В Дополнительном материале показано, что фазы высокого давления O_2 , CO_2 или Mg-карбидов не согласуются с полученными результатами. Мы также исключаем возможность реакции между исходными реагентами ($MgCO_3$, 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 Mg_2CO_4 - $Pnma$ и Mg_2CO_4 - $P2_1/c$ (рис. 6a). В настоящей работе мы провели повторный анализ энергетических соотношений между фазами ортокарбо-

ната и установили, что единственной термодинамически стабильной фазой 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 Mg_2CO_4 - $P2_1/c$, чем для Mg_2CO_4 - $Pnma$. 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 Mg_2CO_4 - $P2_1/c$. Если в эксперименте реализовывалась фаза, более энергетически выгодная, чем Mg_2CO_4 - $P2_1/c$, то для нее нижний предел термодинамической устойчивости будет ниже по давлению, чем для фазы 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 фонных спектров, фаза Mg_2CO_4 - $P2_1/c$ также динамически стабильна при атмосферном давлении. Однако фаза, полученная в эксперименте, не идентична 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 MCO_3 -MO со щелочноземельными металлами. По крайней мере, в наших неопубликованных экспериментах мы наблю-

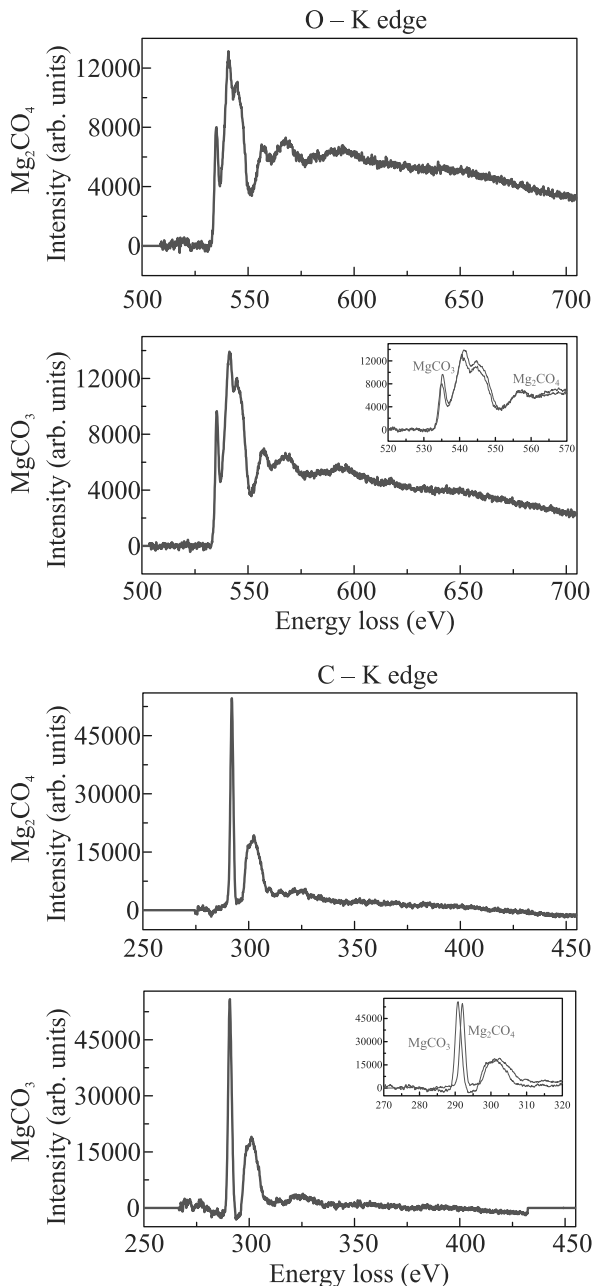


Рис. 5. (Цветной онлайн) О-К и С-К края Mg_2CO_4 (синяя кривая) и эталонного MgCO_3 (красная кривая)

дали образование SrO_2 при нагревании смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{SrO}$). Рассчитанные значения свободных энергий Гиббса показали, что MgO_2 является метастабильным в наших экспериментах, и он должен разлагаться на смесь ($\text{MgO} + 0.5\text{O}_2$) 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 экспери-

ментах неясна, можно предположить, что пероксид является одним из продуктов разложения ортокарбоната.

Обнаруженное сложное фазовое поведение системы $\text{MgCO}_3\text{--MgO}$ 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 $P\text{--}T$ параметрах нижней мантии Земли, и только выше 80 ГПа он переходит в модификацию $\text{MgCO}_3\text{--II}$ с тетраэдрической координированным углеродом. Установленная реакция магнезита с периклазом подразумевает, что ортокарбонаты магнезия с тетраэдрической координированным углеродом может образовываться при существенно более низких давлениях, 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 Мартirosян выполнена при финансовой поддержке немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 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. V. 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).

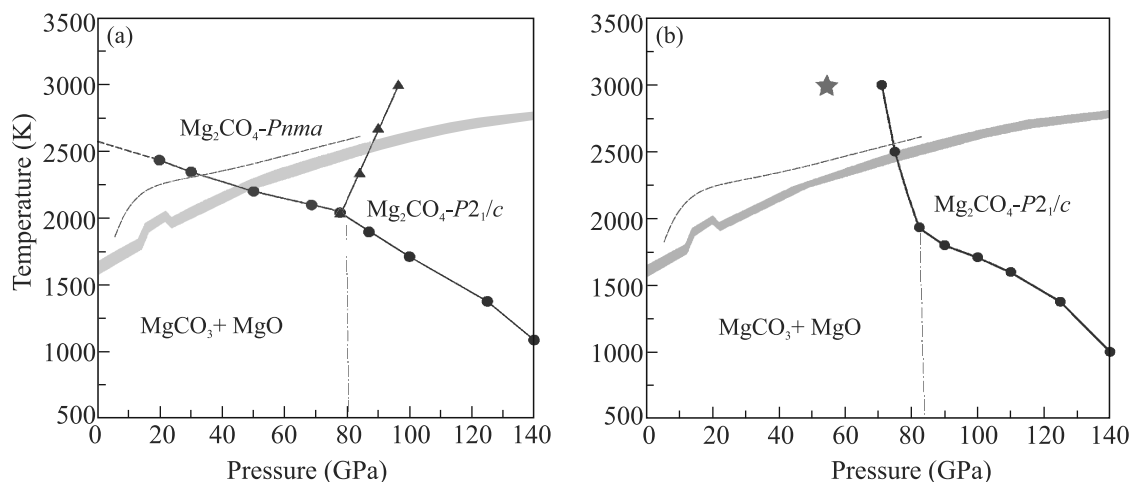


Рис. 6. (Цветной онлайн) Фазовая P - T диаграмма, представленная в работе [34] (а) и исправленная в соответствии с новыми данными (б) P - T фазовая диаграмма Mg_2CO_4 ; оранжевая звезда показывает приблизительные (P , T) параметры, при которых проводились эксперименты, серая сплошная линия – мантийная адиабата, серая пунктирная линия – кривая плавления магнетита ($MgCO_3$ - $R\bar{3}c$), 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. Lett.* **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).