

## Стабильность новых постшпинелевых фаз $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ при давлении до 30 ГПа по данным КР-спектроскопии

Искрина А. В.<sup>1</sup>, Спивак А. В.<sup>1</sup>, Бобров А. В.<sup>1,2,3</sup>, Захарченко Е. С.<sup>1</sup>, Вирус А. А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, [iskrina.av888@gmail.com](mailto:iskrina.av888@gmail.com)

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва

<sup>3</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

<sup>4</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

**Аннотация.** Процесс субдукции плит создает химическую неоднородность в мантии, принося коровые элементы (кремний, алюминий, кальций, железо, щелочи и др.) на большие глубины. В качестве потенциальных фаз, способных аккумулировать коровые элементы в переходной зоне и нижней мантии, рассматриваются постшпинелевые фазы  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})\square\text{O}\square$  и  $\text{Mg}\square(\text{Al,Cr})\square\text{O}\square$ . С помощью *in situ* КР-спектроскопии при высоких давлениях выявлена зависимость положения основных полос этих фаз от давления. Установлено, что в фазе  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  при  $\square 6$ ;  $\square 14$  и  $\sim 21$  ГПа происходят вероятные структурные изменения, а в фазе  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  – при  $\square 6$  и  $\square 16$  ГПа.

**Ключевые слова:** постшпинелевые фазы, мантия Земли, высокие давления, ячейка с алмазными наковальнями, КР-спектроскопия.

## Stability of the new $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ and $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ post-spinel phases up to 30 GPa according to Raman spectroscopy data

Iskrina A. V.<sup>1</sup>, Spivak A. V.<sup>1</sup>, Bobrov A. V.<sup>1,2,3</sup>, Zakharchenko E. S.<sup>1</sup>, Virus A. A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, [iskrina.av888@gmail.com](mailto:iskrina.av888@gmail.com)

<sup>2</sup> Department of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>4</sup> Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**Abstract.** The plate subduction process creates chemical heterogeneity in the mantle and bringing crustal elements (such as silicon, aluminum, calcium, iron, alkalis, etc.) to the depths. The post-spinel phases  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})\square\text{O}\square$  and  $\text{Mg}\square(\text{Al,Cr})\square\text{O}\square$  are considered as potential phases capable of accumulating crustal elements in the transition zone and the lower mantle. Using *in situ* Raman spectroscopy at high pressures, the dependence of the position of the main bands of these phases on pressure has been identified. According to the Raman spectroscopy data up to  $\square 30$  GPa, it was found that the  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  phase undergoes the possible structural changes at  $\square 6$ ;  $\square 14$  and  $\square 21$  GPa, while  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  phase have changes at  $\square 6$ ; and  $\square 16$  GPa.

**Keywords:** Post-spinel phases, Earth mantle, high pressures, DAC, Raman spectroscopy.

### Введение

Минералы со структурой шпинели широко распространены в природе, тем не менее, их стабильность ограничена. При давлениях 14–15 ГПа начинаются структурные изменения, происходит фазовый переход. В результате образуются постшпинелевые структуры: структуры типа феррита кальция (CF), титаната кальция (CT) и марокита (Decker, Kasper, 1957; Rogge et al., 1998; Giesber et al., 2001). Фазы такого типа, вероятно, могут аккумулировать щелочи, алюминий, железо, кальций и др. в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли (Ringwood, 1975; Irifune, Ringwood 1993; Kesson et al. 1994; Ono et al. 2001).

Благодаря экспериментальным работам различных исследователей для постшпинелевых фаз различного состава установлены условия формирования и фазовые трансформации в широком диапазоне P-T параметров. Так, в работах (Wang et al., 2002; Yong et al., 2012; Bindi et al., 2014; Ishii et al.,

2014, 2015; Sirotkina et al., 2018 и др.) было проведено изучение до высоких давлений бинарной системы  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ , а в работах (Yutani et al., 1997; Akaogi et al., 1999; Ono et al., 2006; Kojitani et al., 2007; Enomoto et al., 2009 и др.) системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Однако, в работе по изучению тройной системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (Oka et al., 1984) была изучена только фаза со структурой шпинели до давлений 2.5 ГПа.

В данной работе представлены результаты изучения новых постшпинелевых фаз  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  в тройной системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при условиях нижней мантии.

### Методы исследования

#### Синтез

Синтез фаз  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  проводился на многопуансонном прессе Sumitomo 1200 в Баварском геоинституте (г. Байройт, Германия) при 22 ГПа и 1600 °С (длительность экспериментов составляла от 2 до 5 часов). Чистые, отожженные при 1000 °С, оксиды  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  были соединены в следующих соотношениях:  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{30}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{70}$  и  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{70}(\text{MgCr}_2\text{O}_4)_{30}$ . Детальное описание экспериментальной сборки и проведения эксперимента приведено в работе (Frost et al., 2004).

#### Монокристаллическая рентгеновская дифракция

Для проведения монокристаллической рентгеновской дифракции использовался дифрактометр в Баварском геоинституте (Bruker SMART APEX CCD с Rigaku rotating anode, Mo-K $\alpha$  излучение) и в ИФТТ РАН (Черноголовка) (Gemini R от Rigaku Oxford Diffraction, MoK $\alpha$ -излучение).

#### Расчеты динамики кристаллической решетки

Расчеты динамики кристаллической решетки для фаз  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$  при нормальных условиях были проведены в программном обеспечении Vibratz V.2.3.5 с использованием полученных данных о кристаллах (пространственные группы *Cmcm* и *Pbam*, соответственно). Несмотря на значительный вклад силовых констант в спектральные характеристики, влияние колебательных свойств промежуточных членов серии твердых растворов не могло быть смоделировано непосредственно в Vibratz V.2.3.5. Из-за этого расчеты были выполнены для соответствующих конечных членов твердого раствора. Основываясь на данных СЭМ, в качестве конечных членов были выбраны  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  для  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  для  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ . В результате предложены расчетные КР-спектры для фаз  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  при нормальных условиях, которые имеют схожую топологию с экспериментальными КР-спектрами для фаз  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ , соответственно (рис. 1).

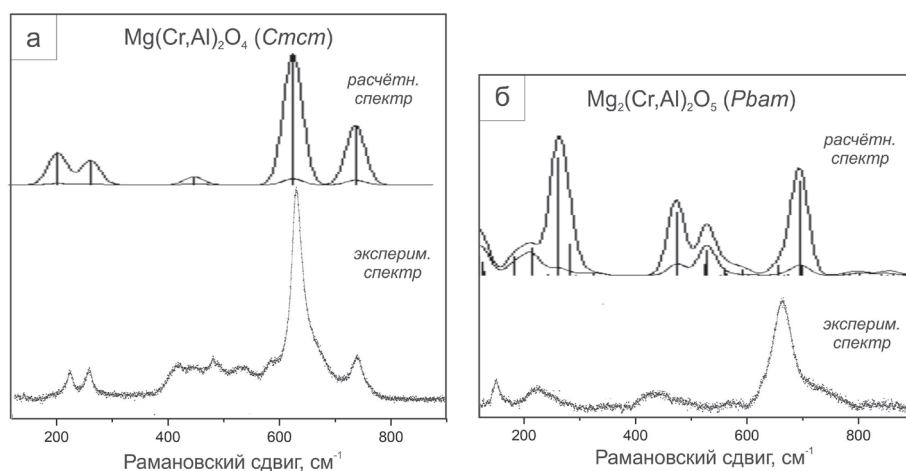


Рис. 1. Расчетный и экспериментальный спектры при условиях окружающей среды для фазы  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (а) и для фазы  $\text{Mg}_2(\text{Cr,Al})_2\text{O}_5$  (б).

Fig. 1. Calculated and experimental spectra under ambient conditions for  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (a) phase and for  $\text{Mg}_2(\text{Cr,Al})_2\text{O}_5$  phase (b).

## Спектроскопия комбинационного рассеяния при высоких давлениях

Эксперименты по КР-спектроскопии высокого давления проводились в ИЭМ РАН в ячейке с алмазными наковальнями (DAC) при давлениях до 30 ГПа. Подробное описание установки и условий съёмки приведены в работе (Спивак и др., 2025).

### Результаты и обсуждение

Фаза  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  кристаллизуется в пространственной группе *Стст* и имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 2.8328 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3956 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5898 \text{ \AA}$ ,  $V = 255.2407 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . При этом фаза  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  кристаллизуется в пространственной группе *Pbam*, с параметрами элементарной ячейки:  $a = 12.3490(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4937(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8299(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 331.78 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Кристаллы фаз имеют зеленый цвет и размер от 30 до 100 мкм.

### КР-спектроскопия фаз $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ при условиях окружающей среды

Фактор-групповой анализ для структуры  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  (пр. гр. *Стст*) предполагает 3 акустические моды ( $\Gamma_{\text{acoustic}} = \text{B}_{1u}, \text{B}_{2u}, \text{B}_{3u}$ ) и 39 оптических мод ( $\Gamma_{\text{optical}} = 6\text{A}_g + 3\text{A}_u + 4\text{B}_{1g} + 7\text{B}_{1u} + 2\text{B}_{2g} + 7\text{B}_{2u} + 6\text{B}_{3g} + 4\text{B}_{3u}$ ). Среди всех колебаний только  $6\text{A}_g + 4\text{B}_{1g} + 2\text{B}_{2g} + 6\text{B}_{3g}$  мод являются КР-активными. Для второй фазы фактор-групповой анализ предполагает  $\text{B}_{1u}, \text{B}_{2u}, \text{B}_{3u}$  акустических мод и 105 оптических ( $\Gamma_{\text{optical}} = 16\text{A}_g + 10\text{A}_u + 16\text{B}_{1g} + 9\text{B}_{1u} + 8\text{B}_{2g} + 19\text{B}_{2u} + 8\text{B}_{3g} + 19\text{B}_{3u}$ ). 48 мод ( $16\text{A}_g + 16\text{B}_{1g} + 8\text{B}_{2g} + 8\text{B}_{3g}$ ) при этом КР-активны. Экспериментальные КР-спектры для изучаемых фаз были получены в области  $150\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Принадлежность основных полос для наших данных определена с помощью сравнения со спектрами для близких фаз, а также с общим положением полос на КР-спектрах. Полосы в области спектра  $< 250 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к трансляционным модам двухвалентных катионов (Balachandran et al., 1982; Kojitani et al., 2003; Shi et al., 2020), а в регионе  $250$  и  $550 \text{ см}^{-1}$  они обусловлены вращательными модами многогранников  $(\text{Al}/\text{Cr})\text{O}_6$  и трансляционными модами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (Kojitani et al., 2003). По данным Kojitani et al., (2003) в области  $> 550 \text{ см}^{-1}$  полосы обусловлены модами растяжения  $(\text{Al}/\text{Cr})\text{O}_6$ . Наиболее интенсивные полосы при  $632$  и  $664 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям  $(\text{Al}/\text{Cr})\text{-O}$  (Balachandran et al., 1982; Chen et al., 2008; Zhai et al., 2016; Xue et al., 2021).

### КР-спектроскопия фаз $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$ при давлениях до 30 ГПа

В процессе изучения КР-спектров в фазе  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  прослежено изменение 11 КР-полос (рис. 2), в то время как только 3 КР-полосы удалось проследить для фазы  $\text{Mg}_2(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_5$  (рис. 3). В целом при повышении давления все КР-полосы теряют интенсивность и смещаются в высоко-частотную область. Также были установлены изменения коэффициентов зависимости сдвигов частот КР-мод при увеличении давления до 30 ГПа. Таким образом, в зависимости от величины  $\partial\nu/\partial P$  ( $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ ) для фазы  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  были выделены четыре диапазона давлений (табл. 1), а для фазы  $\text{Mg}_2(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_5$  – три диапазона (табл. 2).

### Поведение фазы $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ при высоком давлении

Коэффициенты изменения значений волновых чисел фазы  $\text{Mg}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  для полос в первой области давлений (до  $\sim 6\text{--}7$  ГПа) характеризуются наибольшими значениями  $\partial\nu/\partial P = 2.78\text{--}4.57 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ . Это указывает на то, что сжатие является наиболее интенсивным для фазы в первом диапазоне давлений. Некоторые полосы ( $\nu 423$  и  $\nu 446$ ) исчезают при давлении  $\approx 6\text{--}7$  ГПа в конце первого диапазона давлений (рис. 2 а, б).

Коэффициенты изменения значений волновых чисел во втором диапазоне давлений (от  $\sim 6\text{--}7$  ГПа до  $\sim 13\text{--}14$  ГПа) характеризуются различными значениями  $\partial\nu/\partial P = -0.47\text{--}3.97 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ . В этом диапазоне появляются три новые полосы  $\nu^*$  из-за расщепления полос  $\nu 261$ ,  $\nu 587$  и  $\nu 740$ . В тоже время полоса  $\nu 529$  исчезает при  $\approx 13\text{--}14$  ГПа, что является концом второго диапазона давлений (рис. 2 б, в).

В третьем диапазоне (от  $\approx 13\text{--}14$  до  $\approx 21$  ГПа) прослежены восемь полос ( $\nu 261$  с  $\nu^*$ ;  $\nu 482$ ;  $\nu 587$  с  $\nu^*$ ;  $\nu 632$ ;  $\nu 740$  с  $\nu^*$ ). Две полосы ( $\nu 261^*$  и  $\nu 740$ ) имеют отрицательные значения коэффи-

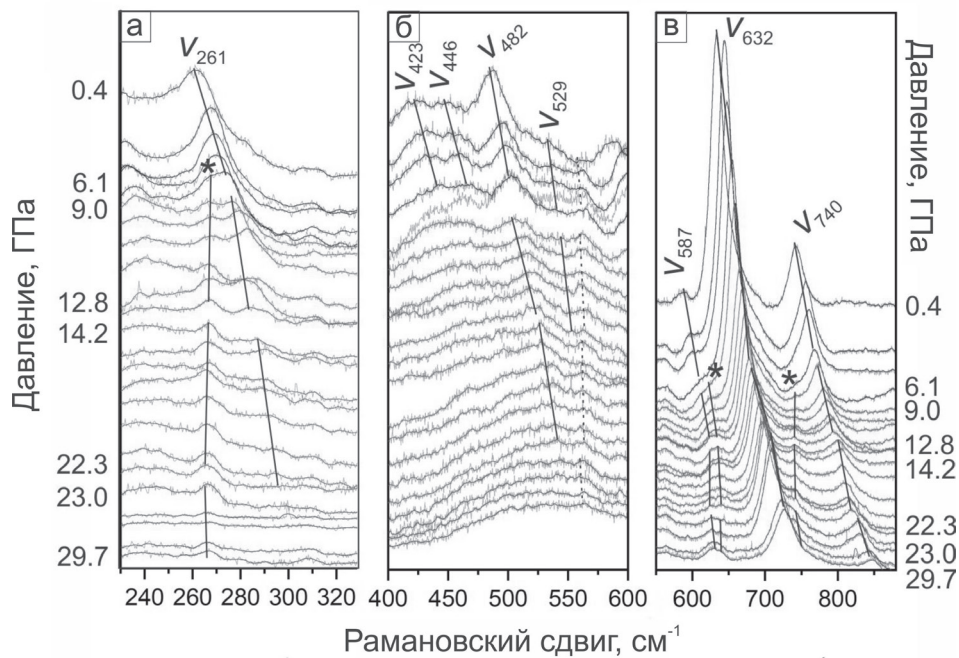


Рис. 2. Изменения КР-спектров  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  при давлении до  $\sim 30$  ГПа. Для большей наглядности спектры были разделены на секции в соответствии с интенсивностью полос

Fig. 2. Evolution of the Raman spectrum of  $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  up to  $\sim 30$  GPa. The spectra have been divided into sections according to the intensity of the bands for better clarity

циента изменения значений волновых чисел. Полосы  $\nu 261$  и  $\nu 482$  исчезают при давлении  $\approx 21$  ГПа (рис. 2 а-в).

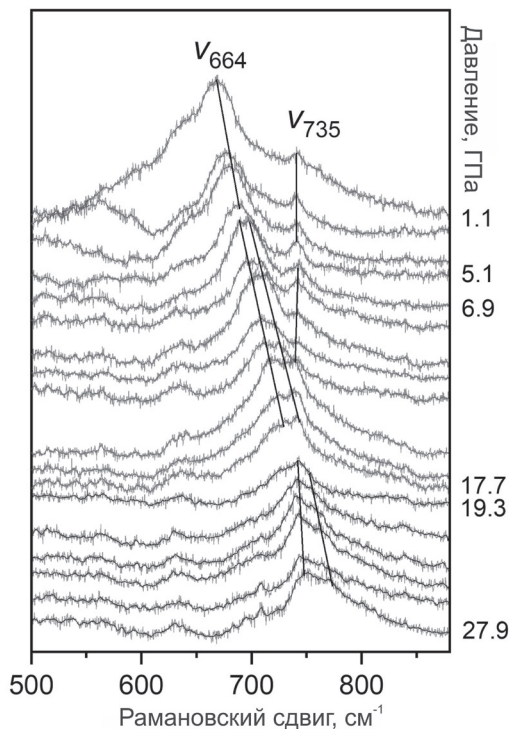


Рис. 3. Изменения КР-спектров  $\text{Mg}_2(\text{Cr,Al})_2\text{O}_5$  при давлении до  $\sim 30$  ГПа

Fig. 3. Evolution of the Raman spectrum of  $\text{Mg}_2(\text{Cr,Al})_2\text{O}_5$  up to  $\sim 30$  GPa

В четвертом диапазоне давлений (от  $\approx 21$  ГПа до  $\sim 30$  ГПа) наблюдаются шесть полос:  $\nu 261^*$ ,  $\nu 587$ ,  $\nu 587^*$ ,  $\nu 632$ ,  $\nu 740$  и  $\nu 740^*$ . Одна полоса  $\nu 587^*$  имеет отрицательное значение  $\partial\nu/\partial P = -0.01 \text{ см}^1/\text{ГПа}$ . Однако, наиболее интенсивные полосы  $\nu 632$ ,  $\nu 740$  и  $\nu 740^*$  характеризуются высокими значениями  $\partial\nu/\partial P = 2.52\text{--}3.99 \text{ см}^1/\text{ГПа}$  (рис. 2 а, в).

#### Поведение фазы $\text{Mg}_2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_5$ при высоком давлении

Коэффициенты изменения значений волновых чисел фазы  $\text{Mg}_2(\text{Cr,Al})_2\text{O}_5$  в первом диапазоне давлений (до  $\approx 6$  ГПа) характеризуются наибольшим значением  $\partial\nu/\partial P$  для полосы  $\nu 664$  ( $6.06 \text{ см}^1/\text{ГПа}$ ) (рис. 3). В то же время, полоса  $\nu 735$  имеет отрицательное значение  $\partial\nu/\partial P = -0.14 \text{ см}^1/\text{ГПа}$ .

Во втором диапазоне давлений (от  $\sim 6$  ГПа до  $\sim 18$  ГПа) коэффициенты характеризуются различными значениями  $\partial\nu/\partial P$ , варьирующимися от 0.42 до  $3.76 \text{ см}^1/\text{ГПа}$ . Новообразованная полоса  $\nu^*$  появляется в этом диапазоне из-за расщепления полосы  $\nu 664$ . Полоса  $\nu 735$  исчезает при давлении  $\approx 18$  ГПа в конце второго диапазона.

В третьем диапазоне (от  $\approx 18$  до  $\approx 30$  ГПа) мы наблюдали две полосы ( $\nu 664$ ,  $\nu 664^*$ ). Коэффициенты изменения значений волновых чисел для этих полос составляют  $3.49$  и  $1.93 \text{ см}^1/\text{ГПа}$ , соответственно.

Таблица 1. Коэффициенты изменения значений волновых чисел ( $\partial v/\partial P$ , см<sup>-1</sup>/ГПа) для КР-полос фазы Mg(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2)

Table 1. Coefficients of change in wave number values ( $\partial v/\partial P$ , cm<sup>-1</sup>/GPa) for the КР-bands of the Mg(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase (Fig. 2)

v#	Коэффициенты изменения значений волновых чисел			
	$\partial v/\partial P$ , см <sup>-1</sup> /ГПа			
	I	II	III	IV
v 261	1.81(0.58)	1.76(0.46)	0.95(0.22)	не определен
v *	–	0.43(0.23)	-0.05(0.16)	0.06(0.05)
v 423	3.08(0.27)	не определен	не определен	не определен
v 446	3.46(0.27)	не определен	не определен	не определен
v 482	2.78(0.15)	2.92(0.25)	1.33(0.55)	не определен
v 529	1.07(0.12)	1.38(0.12)	не определен	не определен
v 541	не определен	не определен	не определен	не определен
v 587	4.33(0.35)	3.88(1.03)	0.30(0.27)	0.35(0.25)
v *	–	3.56(0.67)	2.79(0.57)	-0.01(0.72)
v 632	3.56(0.14)	3.38(0.13)	3.44(0.18)	2.52(0.098)
v 740	–	-0.47(0.18)	-0.05(0.44)	3.99(0.34)
v *	4.57(0.36)	3.97(0.21)	3.55(0.21)	2.71(0.12)

Примечание. \* – новообразованные полосы; «не определен» – коэффициент не определен по причине низкой интенсивности/исчезновения полосы в КР-спектре.

Таблица 2. Коэффициенты изменения значений волновых чисел ( $\partial v/\partial P$ , см<sup>-1</sup>/ГПа) для КР-полос фазы Mg<sub>2</sub>(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3)

Table 2. Coefficients of change in wave number values ( $\partial v/\partial P$ , cm<sup>-1</sup>/GPa) for the КР-bands of the Mg<sub>2</sub>(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase (Fig. 3)

v#	Коэффициенты изменения значений волновых чисел		
	$\partial v/\partial P$ , см <sup>-1</sup> /ГПа		
	I	II	III
v 664	6.06 (0.89)	3.62 (0.29)	3.49 (0.78)
v 664*	–	3.76 (0.23)	1.93 (0.45)
v 735	-0.14 (0.67)	0.42 (0.74)	–

Примечание. \* – новообразованные полосы

### Заключение

Методом *in situ* КР-спектроскопии для новых постшпинелевых фаз Mg(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Mg<sub>2</sub>(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> прослежены тренды смещения положения основных КР-полос этих фаз от давления ~ 30 ГПа. При увеличении давления происходит упрочнение связей Mg–O и (Al/Cr)–O, о чем свидетельствует смещение полос в сторону увеличения волновых чисел, и также уменьшается их интенсивность. Согласно значениям  $\partial v/\partial P$  для фазы Mg(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> были выделены четыре различных диапазона давлений, а для фазы Mg<sub>2</sub>(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – три диапазона. При давлениях □6; □14 и ~21 ГПа для фазы Mg(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и при □6 и □16 ГПа для фазы Mg<sub>2</sub>(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> некоторые полосы в спектрах исчезают, что указывает на возможные трансформации в их структурах при этих давлениях.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Баварского геоинститута Л. С. Дубровинскому (Байройт, Германия), за помощь в проведении экспериментальных и рентгеноструктурных исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №25-77-00067.

## Литература

1. Спивак А. В., Искрина А. В., Сеткова Т. В., Захарченко Е. С., Вирюс А. А. Стабильность соединения  $\text{GaGeO}_3\text{OH}$  при барическом воздействии (до 30 ГПа) по данным КР-спектроскопии. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН. 2025. Т. 22. С. 252–259.
2. Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. High pressure transitions in the system  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : A new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1999. V. 115. P. 67–77. DOI 10.1016/S0031-9201(99)00076-X.
3. Balachandran U., Eror N.G. Laser-induced raman scattering in calcium titanate // *Solid State Commun.* 1982. V. 44, No. 6. P. 815–818. DOI 10.1016/0038-1098(82)90280-0.
4. Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A. V., Irifune T. X-ray single-crystal structural characterization of  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 °C // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. P. 638–641. DOI 10.1016/j.jpcs.2014.01.008.
5. Chen M., Shu J. F. and Mao H. K. Xieite, a new mineral of high-pressure  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  polymorph // *Chinese Sci. Bull.* 2008. V. 53. P. 3341–3345. DOI 10.1007/s11434-008-0407-1.
6. Decker B. F., Kasper J. S. The structure of calcium ferrite // *Acta Crystallogr.* 1957. V. 10. P. 332–337.
7. Enomoto A., Kojitani H., Akaogi M., Miura H., Yusa H. High-pressure transitions in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and a new high-pressure phase of  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 389–395. DOI 10.1016/j.jssc.2008.11.015.
8. Frost D. J., Poe B. T., Tronnes R. G., Libsck C., Duba F., Rubie D. C. A new large-volume multi-anvil system // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143. P. 507–514. DOI 10.1016/j.pepi.2004.03.003.
9. Giesber H. G., Pennington W. T., Kolis J. W. Redetermination of  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2001. V. 57. P. 329–330.
10. Irifune T., Ringwood A. E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 117. P. 101–110. DOI 10.1016/0012-821X(93)90120-X.
11. Ishii T., Kojitani H., Tsukamoto S., Fujino K., Mori D., Inaguma Y., Tsujino N., Yoshino T., Yamazaki D., Higo Y., Funakoshi K., Akaogi M. High-pressure phase transitions in  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and structure analysis of new post-spinel  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  phases with meteoritical and petrological implications // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 1788–1797. DOI 10.2138/am.2014.4736.
12. Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K., Akaogi M. High-pressure high-temperature transitions in  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and crystal structures of new  $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  and post-spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  phases with implications for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolites // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 59–65. DOI 10.2138/am-2015-4818
13. Kesson S. E., Gerald J. D. F., Shelley J. M. G. Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower-mantle pressures // *Nature.* 1994. V. 372. P. 767–769.
14. Kojitani H., Nishimura K., Kubo A., Sakashita M., Aoki K., Akaogi M. Raman spectroscopy and heat capacity measurement of calcium ferrite-type  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  // *Phys. Chem. Minerals.* 2003. V. 30. P. 409–415. DOI 10.1007/s00269-003-0332-4.
15. Kojitani H., Hisatomi R., Akaogi M. High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1112–1118. DOI 10.2138/am.2007.2255.
16. Mi Z. Strength, Elasticity and Phase Transition Study on NaCl and MgO-NaCl Mixture to Mantle Pressures. The University of Western Ontario, 2013.
17. Oka Y., Steinke P., Chatterjee N. D. Thermodynamic mixing properties of  $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  spinel crystalline solution at high temperatures and pressures // *Contrib Mineral Petrol.* 1984. V. 87. P. 196–204. DOI 10.1007/BF00376224.
18. Ono S., Ito E., Katsura T. Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 190. P. 57–63. DOI 10.1016/S0012-821X(01)00375-2.
19. Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. The stability and compressibility of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  high-pressure polymorphs // *Phys. Chem. Miner.* 2006. V. 33. P. 200–206. DOI 10.1007/s00269-006-0068-z.
20. Ringwood A. E. Composition and Petrology of the Earth's Mantle. MacGraw-Hill. 1975. 618 p.
21. Shi F., Fu G-E., Xiao E-C., Li J. Lattice vibrational characteristics and dielectric properties of pure phase  $\text{CaTiO}_3$  ceramic // *J Mater Sci: Mater Electron.* 2020. DOI 10.1007/s10854-020-04357-9.
22. Rogge M. P., Caldwell J. H., Ingram D. R., Green C. E., Geselbracht M. J. and Siegrist T. A New Synthetic Route to Pseudo-Brookite-Type  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 141. P. 338–342. DOI 10.1006/jssc.1998.7932.

23. Sirotkina E. A., Bobrov A. V., Bindi L., Irifune T. Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ – $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  system at 10–24 GPa and 1600 °C // *Am. Miner.* 2018. V. 103. P. 151–160. DOI 10.2138/am-2018-6264.
24. Wang Z., O'Neill H. S. C., Lazorc P., Saxena S. K. High pressure Raman spectroscopic study of spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  // *J. Phys. Chem. Solids.* 2002. V. 63. P. 2057–2061. DOI 10.1016/S0022-3697(02)00194-4.
25. Xue W., Zhai K., Zhai S. Thermal expansion of ellinaite ( $\beta$ - $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ): an in-situ high temperature X-ray diffraction study // *Phys. Chem. Miner.* 2021. V. 48, No. 2. DOI 10.1007/s00269-020-01126-2.
26. Yong, W., Botis, S., Shieh, S.R., Shi, W., Withers, A.C. Pressure-induced phase transition study of magnesiochromite ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2012. V. 196–197. P. 75–82. DOI 10.1016/j.pepi.2012.02.011.
27. Yutani M., Yagi T., Yusa H., Irifune T. Compressibility of calcium ferrite-type  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  // *Phys. Chem. Miner.* 1997. V. 24. P. 340–344. DOI 10.1007/s002690050047.
28. Zhai S., Yin Y., Shieh S. R., Shan S., Xue W., Wang C. P., Yang K., Higo Y. High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopy of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -type  $\beta$ - $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  // *Phys. Chem. Miner.* 2016. V. 43. P. 307–314. DOI 10.1007/s00269-015-0795-0.