

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

На основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов предсказания структур продемонстрирована возможность образования Mg_2CO_4 в нижней мантии при давлениях выше 50 ГПа. Mg_2CO_4 образуется в результате реакции $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$, протекающей только при высоких температурах. При 50 ГПа реакция начинается при 2200 К. Температура уменьшается с давлением и опускается до 1085 К при давлении границы ядра Земли и мантии, составляющем примерно 140 ГПа. Две стабильные структуры, Mg_2CO_4-Pnma и $Mg_2CO_4-P2_1/c$, были обнаружены с помощью метода предсказания кристаллической структуры. Mg_2CO_4-Pnma изоструктурен минералу форстериту (Mg_2SiO_4), тогда как $Mg_2CO_4-P2_1/c$ изоструктурен минералу ларниту ($\beta-Ca_2SiO_4$). Давление перехода от Mg_2CO_4-Pnma к $Mg_2CO_4-P2_1/c$ составляет около 80 ГПа. Обе фазы динамически устойчивы при декомпрессии вплоть до атмосферного давления и могут сохраняться в образцах природных горных пород высокого давления или в продуктах экспериментов. Mg_2CO_4-Pnma имеет температуру плавления более чем на 16% выше, чем температура плавления магнезита ($MgCO_3$). При 23,7, 35,5 и 52,2 ГПа Mg_2CO_4-Pnma плавится при 2661, 2819 и 3109 К, соответственно. Скорости акустических волн V_p и V_s Mg_2CO_4-Pnma очень похожи на скорости магнезита, в то время как универсальная анизотропия Mg_2CO_4-Pnma сильнее, чем у магнезита, а коэффициент A^U больше для ортокарбоната. Полученные спектры комбинационного рассеяния Mg_2CO_4-Pnma помогут его идентифицировать в экспериментах при высоком давлении.

2. Тема работы

Экспериментальное и теоретическое исследование реакции карбонат-оксид с образованием ортокарбонатов при параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли

3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
2. Инербаев Талгат Муратович, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, с.н.с.

3. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
4. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, м.н.с.
5. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
6. **Сагатова Динара**; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с., аспирант 2-го курса.
 - Форма обучения – очная
 - Университетская аспирантура
 - Геолого-геофизический факультет, кафедра минералогии и геохимии
 - Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых
 - Работа проводится в рамках написания диссертации
 - научный руководитель – Шацкий А.Ф.
 - 30.06.2022
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент
8. Донских Катерина Георгиевна; Новосибирский Государственный Университет, студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллических структур ортокарбонатов магния и построение фазовых *PT*-диаграмм.

4.2. Современное состояние проблемы

В последнее десятилетие метод предсказания кристаллических структур стал неотъемлемой частью исследований высокого давления. Этой методикой проводились многочисленные экспериментальные синтезы, например, синтез фаз высокого давления щелочных и щелочноземельных карбонатов [1]. Ортокарбонаты щелочноземельных металлов - еще один пример экспериментального подтверждения теоретически предсказанных структур.

Ортокарбонаты магния являются потенциальными углерод-содержащими фазами, переносящими окисленный углерод в нижней мантии Земли до границы ядро-мантия. Mg-ортокарбонат долгое время привлекал внимание ученых наук о Земле как возможная фаза глубинных недр Земли. Насколько нам известно, Файф был первым, кто предположил образование фазы Mg_2CO_4 со структурой шпинели по реакции $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$

[2]. Затем возможность осуществления данной реакции была предложена Ирвинг и Вилли [3] и Кацурой [4]. Однако недавно проведенные *ab initio* расчеты по предсказанию кристаллической структуры не обнаружили структур Mg_2CO_4 , устойчивых при давлениях мантии Земли [5]. Энтальпии всех найденных структур были выше, чем у механической смеси $MgCO_3 + MgO$, т.е. они были термодинамически нестабильны.

1. Lobanov, S.S.; Goncharov A.F. Pressure-induced sp^2 - sp^3 transitions in carbon-bearing phases. Carbon in Earth's Interior, 2020. P. 1-9.
2. Fyfe, W. Lattice energies, phase transformations and volatiles in the mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors 3, 1970, 196. P. 200.
3. Irving, A.; Wyllie, P. Melting relationships in $CaO-CO_2$ and $MgO-CO_2$ to 36 kilobars with comments on CO_2 in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 20, 1973, 220. P. 225.
4. Katsura, T.; Tsuchida, Y.; Ito, E.; Yagi, T.; Utsumi, W.; Akimoto, S. Stability of magnesite under the lower mantle conditions. Proceedings of the Japan Academy, Series B 67, 1991, 57. P. 60.
5. Yao, X.; Xie, C.; Dong, X.; Oganov, A. R.; Zeng, Q. Novel high-pressure calcium carbonates. Physical Review B 98, 2018, 014108.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

С помощью эволюционных алгоритмов, реализованных в программном пакете USPEX, и алгоритма случайной выборки, реализованного в программе AIRSS, мы провели поиск стабильных структур Mg_2CO_4 при 25, 50 и 100 ГПа. Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета VASP. На основе предсказанных структур методом решеточной динамики в квазигармоническом приближении (QHA), была рассчитана фазовая *PT*-диаграмма в интервале давлений 20-140 ГПа и температур 0-3000 К. С помощью программы PHONOPY установлена динамическая стабильность выявленных структур. Кривая плавления была рассчитана с помощью, так называемого, *Z*-метода, основанного на молекулярно-динамическом моделировании. Топологический анализ проводился с использованием программы ToposPro (<http://topospro.com>), а симметрия структур анализировалась с помощью программы FindSym.

4.4. Полученные результаты

Согласно полученным результатам, в интервале 0-52 ГПа и температуре 0 К наиболее выгодной среди предсказанных является структура Mg_2CO_4 -*Pnma*. Выше давления 52 ГПа Mg_2CO_4 -*Pnma* переходит в структуру Mg_2CO_4 -*P2₁/c*, которая сохраняет свою относительную устойчивость, по крайней мере, до 140 ГПа.

Во всех выявленных структурах углерод находится в тетраэдрической координации, подобно кремнию в структурах силикатов. Более того, выявлена изоструктурность между ортокарбонатами и ортосиликатами. Так, Mg_2CO_4 -*Pnma* является структурным аналогом Mg_2SiO_4 (форстерит), а Mg_2CO_4 -*P2₁/c* – ортосиликата кальция β - Ca_2SiO_4 (ларнит).

Согласно проведенным расчетам фононных спектров, обе структуры ортокарбоната магния динамически стабильны в широком диапазоне давлений вплоть до 100 ГПа. Неожиданным результатом является динамическая стабильность данных структур при 0 ГПа, что свидетельствует о возможной закалке данных фаз при атмосферном давлении.

Расчеты свободной энергии Гиббса реакции $Mg_2CO_4 = MgCO_3 + MgO$ в интервале 0-3000 К показали, что Mg_2CO_4 является высокотемпературным соединением (Рис.1). Термодинамическая стабильность ортокарбоната при 20 ГПа зафиксирована при температурах выше 2420 К. С увеличением давления до 140 ГПа температура фазового равновесия уменьшается до 1085 К.

Выше 2661 К при 23.7 ГПа Mg_2CO_4 -*Pnma* переходит в расплавленное состояние. С ростом давления температура плавления плавно возрастает от 2819 К при 35.5 ГПа до 3109 К при 52.2 ГПа [1].

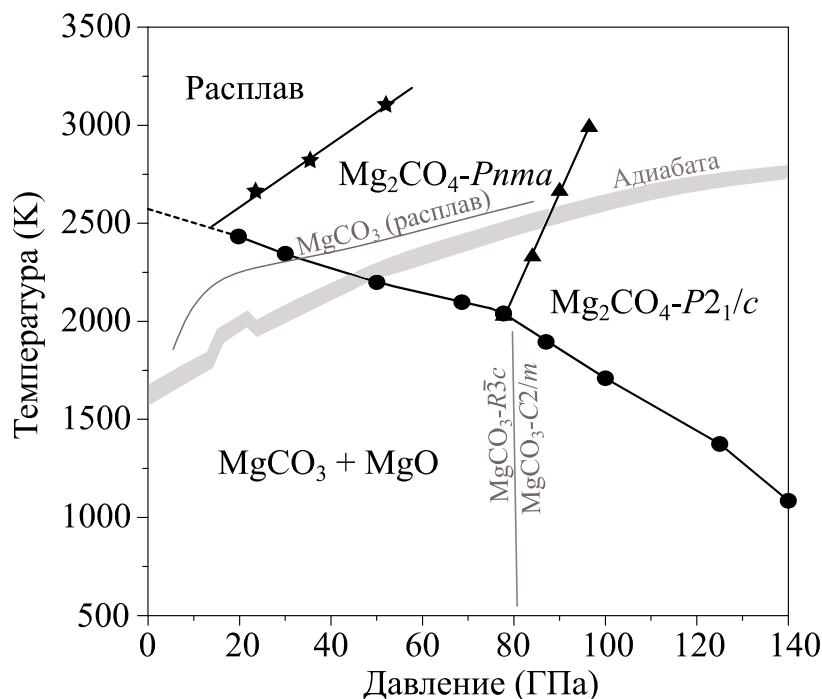


Рисунок 1. Фазовая РТ-диаграмма Mg_2CO_4 . Звездами обозначены рассчитанные температуры плавления. Черными линиями представлены результаты наших расчетов,

серыми линиями – результаты предыдущих исследований: фазовая граница MgCO_3 по результатам работы [2], кривая плавления MgCO_3 – [3], мантийная адиабата – [4].

1. Gavryushkin P.N., Sagatova D.N., Sagatov N.E., Litasov K.D., 2021, *Cryst. Growth Des.* DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00140
2. Binck J., Bayarjargal L., Lobanov S.S., Morgenroth W., Luchitskaia R., Pickard C.J., Milman V., Refson K., Jochym D.B., Byrne P., Winkler B., 2020, *Phys. Rev. B.* 4. 055001
3. Solopova N. A., Dubrovinsky L., Spivak A. V., Litvin Yu. A., Dubrovinskaia N., 2015, *Phys. Chem. Miner.* 42. 73-81
4. Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E., 2010, *Phys. Earth Planet. Inter.* 183. 212-218

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным.

6. Перечень публикаций

- **Sagatova, D.**; Shatskiy, A.; Sagatov, N.; Gavryushkin, P. N.; Litasov, K. D., Calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4 -*Pnma*: A potential host for subducting carbon in the transition zone and lower mantle. *Lithos* **2020**, 370-371, 105637.
- Gavryushkin, P. N.; Belonoshko, A. B.; Sagatov, N.; **Sagatova, D.**; Zhitova, E.; Krzhizhanovskaya, M. G.; Rečnik, A.; Alexandrov, E. V.; Medrish, I. V.; Popov, Z. I.; Litasov, K. D., Metastable structures of CaCO_3 and their role in transformation of calcite to aragonite and postaragonite. *Crystal Growth & Design* **2020**.
- Gavryushkin, P. N.; **Sagatova, D. N.**; Sagatov, N.; Litasov, K. D., Formation of Mg-orthocarbonate through the reaction $\text{MgCO}_3 + \text{MgO} = \text{Mg}_2\text{CO}_4$ at Earth's lower mantle P–T conditions. *Crystal Growth & Design* **2021**, 21 (5), 2986-2992.