

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Тема работы

Фазовые диаграммы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при высоких давлениях

## 2. 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; м.н.с.
6. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с., аспирант.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент
8. Донских Катерина Георгиевна; Новосибирский Государственный Университет, студент

## 3. Научное содержание работы

### 3.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллических структур карбонатов натрия и калия, расчет уравнений состояния фаз карбоната натрия, а также построение фазовых  $P$ - $T$ -диаграмм.

### 3.2. Современное состояние проблемы

В природе щелочные карбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  представлены редкими минералами натритом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и грегоритом  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{CO}_3$  и входят в состав двойных карбонатов: нейререйта и земкорита  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , шортита  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ , эителита  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и полиморфы бючлеита и фэйрчильдита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ . Помимо этих минералов, ряд двойных карбонатов Na-Ca, Na-Fe и K-Mg был экспериментально синтезирован при давлениях до 6 ГПа:  $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ,  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_6\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ ,  $\text{Na}_2\text{FeCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ .

Несмотря на относительно небольшое количество находок простых щелочных и двойных щелочно-щелочноземельных карбонатов, грегорит вместе с нейререитом составляют основную часть уникальных натрокарбонатитовых пород вулкана Олдоиньо-Ленгаи (Танзания). Нахколит ( $\text{NaHCO}_3$ ), эittelит и нейререит также были обнаружены в карбонатитовых включениях в алмазах из Джуны, штат Мату-Гросу, Бразилия [1]. Обобщение других находок двойных щелочно-щелочноземельных карбонатов представлены в работе [2]. Все эти результаты послужили поводом для интенсивного экспериментального исследования кривых плавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в диапазоне давлений верхней мантии и переходной зоны Земли. Кривая плавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  оказалась гладкой в диапазоне 3–18 ГПа [3], а на кривой плавления  $\text{K}_2\text{CO}_3$  обнаружены два перегиба при 5 и 9 ГПа в интервале 2–20 ГПа [4]. Переходы под высоким давлением в твердых фазах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  исследованы только в одной работе, опубликованной в качестве кандидатской диссертации [4]. В этой работе были выявлены три фазы высокого давления  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , *новая фаза 1*, *новая фаза 2* и *новая фаза 3*. Кристаллическая структура этих фаз не определена и до сих пор неизвестна. Теоретически фазовые переходы щелочных карбонатов исследовались в работе [5] и в нашей недавней работе [6]. Здесь мы сообщаем о результатах экспериментов по дифракции рентгеновских лучей на месте с использованием как многопуансонной техники (МА), так и методы алмазных наковален (ДАС) по определению фазовых *PT*-диаграмм  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а также результаты индексации дифрактограмм высокого давления с теоретически предсказанными структурами.

1. Kaminsky, F.V.; Wirth, R.; Schreiber, A. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association. *Can. Mineral.* 2013, 51, 669–688.
2. Gavryushkin, P.N.; Thomas, V.G.; Bolotina, N.B.; Bakakin, V.V.; Golovin, A.V.; Seryotkin, Y.V.; Fursenko, D.A.; Litasov, K.D. Hydrothermal synthesis and structure solution of  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ : “synthetic analogue” of mineral nyerereite. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 1893–1902.
3. Li, Z.; Li, J.; Lange, R.; Liu, J.; Militzer, B. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth’s transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017, 457, 395–402.
4. Li, Z. Melting and Structural Transformations of Carbonates and Hydrous Phases in Earth’s Mantle. Ph.D. Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA, 2015.
5. Cancarevic, Ž.; Schön, J.; Jansen, M. Alkali metal carbonates at high pressure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, 632, 1437–1448.
6. Gavryushkin, P.N.; Behtenova, A.; Popov, Z.I.; Bakakin, V.V.; Likhacheva, A.Y.; Litasov, K.D.; Gavryushkin, A. Toward analysis of structural changes common for alkaline carbonates and binary compounds: Prediction of high-pressure structures of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 5612–5617.

### 3.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

С помощью эволюционных алгоритмов, реализованных в программном пакете USPEX, мы провели поиск стабильных структур карбонатов щелочных металлов при давлениях до 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), были рассчитаны фазовые *P*-*T*-диаграммы в интервале давлений 0-65 ГПа и температур 0-1000 К. С помощью программы PHONOPY оценивалась динамическая стабильность полученных фаз. Топологический анализ проводился с использованием программы ToposPro (<http://topospro.com>), а симметрия структур анализировалась с помощью программы FindSym.

### 3.4. Полученные результаты

Расчеты дисперсионных кривых фононных спектров показали динамическую нестабильность  $\alpha$  и  $\beta$  фаз для соединений  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Это соответствует незакаливаемой природе данных фаз [1,2]. Промежуточная структура  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  также нестабильна. Последний факт неудивителен. Действительная структура  $\gamma$ -фазы несоразмерно модулирована с амплитудой модуляций превышающих значение 0.4 Å. Модуляции, вероятно, стабилизируют структуру и промежуточная структура без них становится нестабильной. Другие структуры выявленные в экспериментах,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P6_3/mc$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m$ ,  $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m$  динамически стабильны.

Рассчитанные значения объемов элементарной ячейки для  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P6_3/mc$  точно воспроизводят экспериментальную зависимость  $V(p)$ . Так как GGA псевдопотенциалы немного переоценивает значение объемов, теоретические точки немного выше, чем экспериментальные. Тот факт, что экспериментальные точки  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  при 8,6 и 9,6 ГПа лежат выше теоретических, объясняется неточностью экспериментального определения объема элементарной ячейки  $\gamma$ -фазы при высоких давлениях.

Рассчитанные *P*-*T* границы для равновесий  $\gamma \rightarrow P6_3/mc$  и  $P6_3/mc \rightarrow P2_1/m$  правильно воспроизводят экспериментальные результаты по фазовым переходам  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Согласно расчетам, структуры как  $P6_3/mc$ , так и  $P2_1/m$  стабильны во всем исследованном температурном диапазоне, вероятно, вплоть до температур плавления. Верхняя граница устойчивости *Pm**mn*-структуры  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , выявленная в наших предыдущих расчетах [3], ограничена почти 0 °С. Из-за значительного структурного различия между фазами  $\gamma$  и *Pm**mn*,  $\gamma \rightarrow Pm*mn* препятствует кинетика процесса. Рассчитанное поле устойчивости  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}$$

$P2_1/m$  расширяется от 10 ГПа до 55 ГПа. При более высоком давлении структура  $P2_1/m$  трансформируется в структуру  $C2/c$ . Согласно полученным экспериментальным данным, фаза  $K_2CO_3$ -IV наблюдалась в том же P-T поле. Это согласуется с предположением о структурном подобии или даже изоструктурности  $P2_1/m$  и IV фаз  $K_2CO_3$ .

1. Maciel, A.; Ryan, J.; Walker, P. Structural phase transitions in  $K_2CO_3$  (raman scattering study). *J. Phys. Solid State Phys.* 1981, 14, 1611.
2. Swainson, I.; Dove, M.; Harris, M.J. Neutron powder diffraction study of the ferroelastic phase transition and lattice melting in sodium carbonate,  $Na_2CO_3$ . *J. Phys. Condens. Matter* 1995, 7, 4395.
3. Gavryushkin, P.N.; Behtenova, A.; Popov, Z.I.; Bakakin, V.V.; Likhacheva, A.Y.; Litasov, K.D.; Gavryushkin, A. Toward analysis of structural changes common for alkaline carbonates and binary compounds: Prediction of high-pressure structures of  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  and  $K_2CO_3$ . *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 5612–5617.

#### **4. 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.

#### **5. Перечень публикаций**

Gavryushkin, P. N.; **Bekhtenova, A.**; Lobanov, S. S.; Shatskiy, A.; Likhacheva, A. Y.; Sagatova, D.; Sagatov, N.; Rashchenko, S. V.; Litasov, K. D.; Sharygin, I. S., High-pressure phase diagrams of  $Na_2CO_3$  and  $K_2CO_3$ . *Minerals* **2019**, 9 (10), 599.