

# 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  $Mg_2CO_4$ -*P2<sub>1</sub>/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  $Mg_2CO_4$ -*P2<sub>1</sub>/c* – ортосиликата кальция  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$  (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].

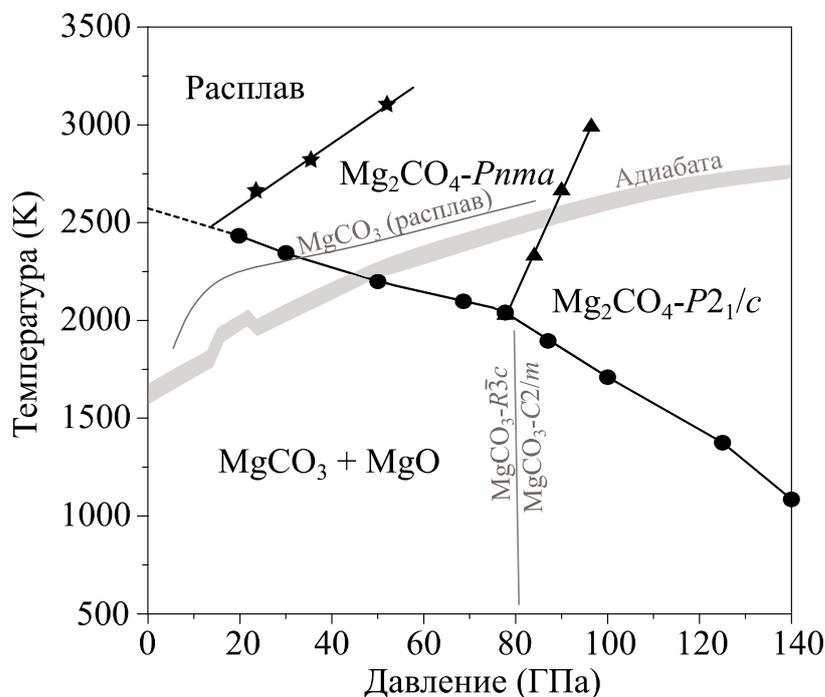


Рисунок 1. Фазовая РТ-диаграмма  $Mg_2CO_4$ . Звездами обозначены рассчитанные температуры плавления. Черными линиями представлены результаты наших расчетов,

серыми линиями – результаты предыдущих исследований: фазовая граница  $\text{MgCO}_3$  по результатам работы [2], кривая плавления  $\text{MgCO}_3$  – [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,  $\text{Ca}_2\text{CO}_4$ -*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  $\text{CaCO}_3$  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.