

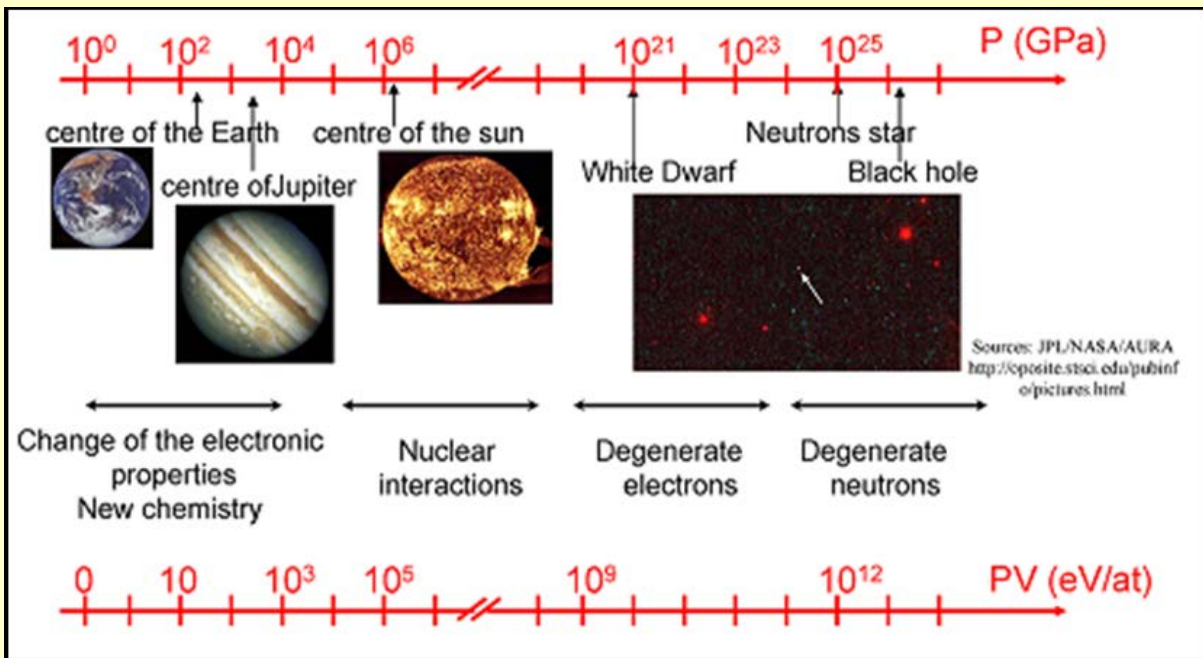
Химия и минералогия высоких давлений

Артем Р. Оганов

Сколковский Институт Науки и Технологий, Сколково, Россия





Львиная доля вещества Вселенной – под давлением

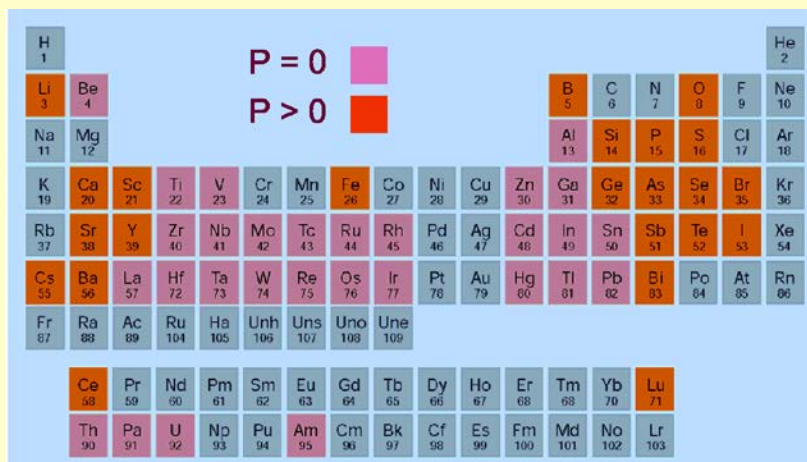


P.W. Bridgman
1946 Нобелевский лауреат (Физика)

Масштаб: 100 ГПа = 1 Мбар = $\frac{200x}{\text{---}}$

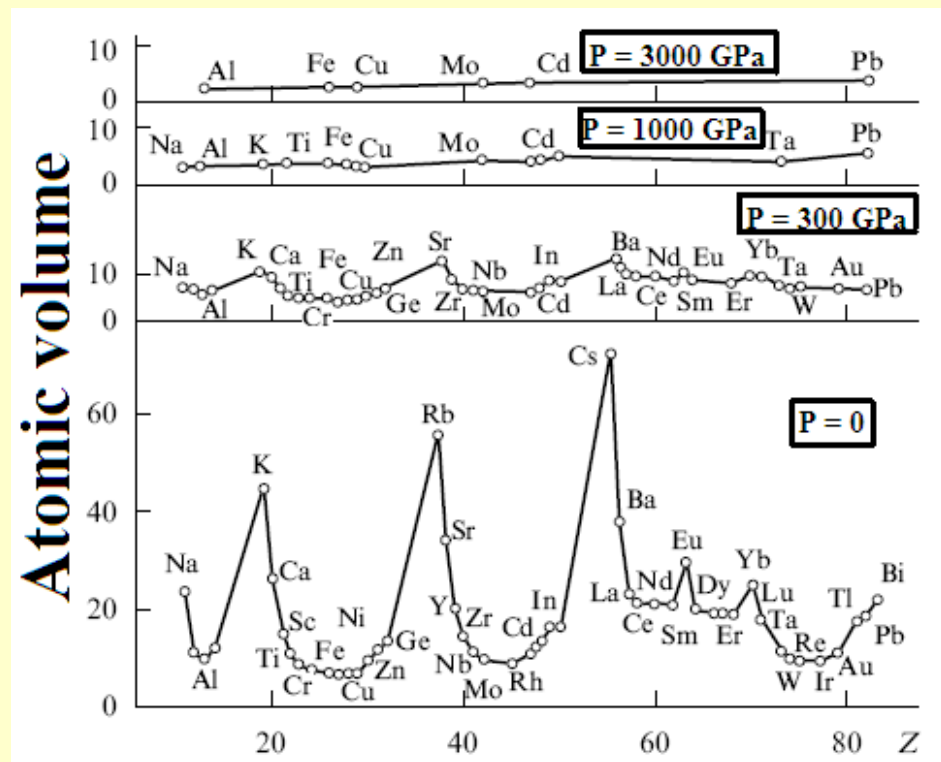



В экстремальных условиях химия меняется



При 100 ГПа кислород становится сверхпроводником!

K. Shimizu et al., *Nature* 393, 767-769 (1998)

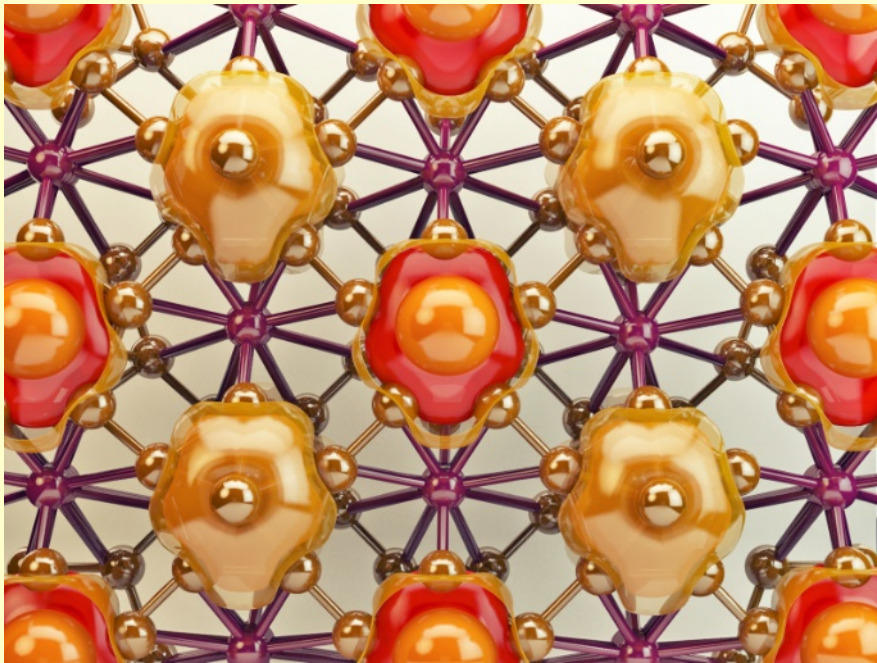


Периодический закон перестает работать при сверхвысоких давлениях

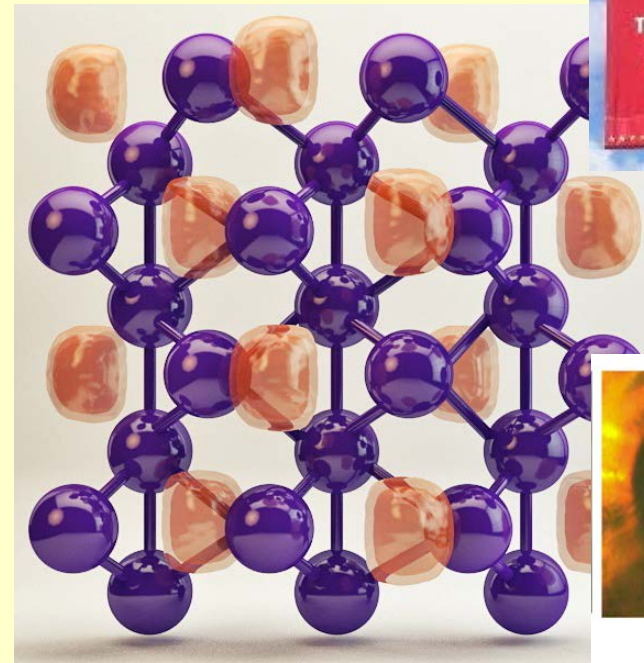
Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортвов В.Е., Фунтиков А.И. *УФН* 169, 323–344 (1999)

[Фортвов В.Е. *Экстремальные состояния вещества*. Москва: Физматлит, 2009]

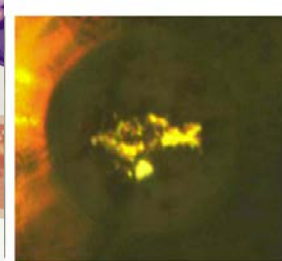
Новая химия под давлением



Новая сверхтвердая структура бора
[Oganov A.R., et al., *Nature* 457, 863-867 (2009)]



Прозрачная фаза натрия
[Ma Y., Eremets M.I., Oganov A.R., et al.,
Nature 458, 182-185 (2009)]



199 GPa

«Запрещенные» соединения могут присутствовать в планетных недрах



(1) Каменные планеты (Меркурий, Венера, Земля, Марс):

- Относительно небольшие
- Твердые
- Мантия – грубо, $MgSiO_3$
- Ядро – Fe с примесями (~20 мол.%)
- Центр Земли – 364 ГПа, 6000 К.

(2) Газовые гиганты:

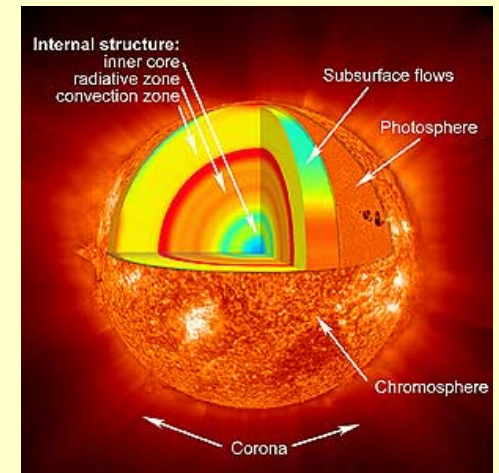
- Крупные
- Жидкие
- Состав:
 - Юпитер, Сатурн - H+He
 - Уран, Нептун – $H_2O+CH_4+NH_3$
- Центр Юпитера – 50000 ГПа (?), 24000 К (?).

(3,4,...) Экзопланеты: **газовые гиганты, суперземли, алмазные планеты**

Из чего состоит Земля?

Модели на основе нелетучей компоненты вещества солнечной фотосферы и углистых CI хондритов

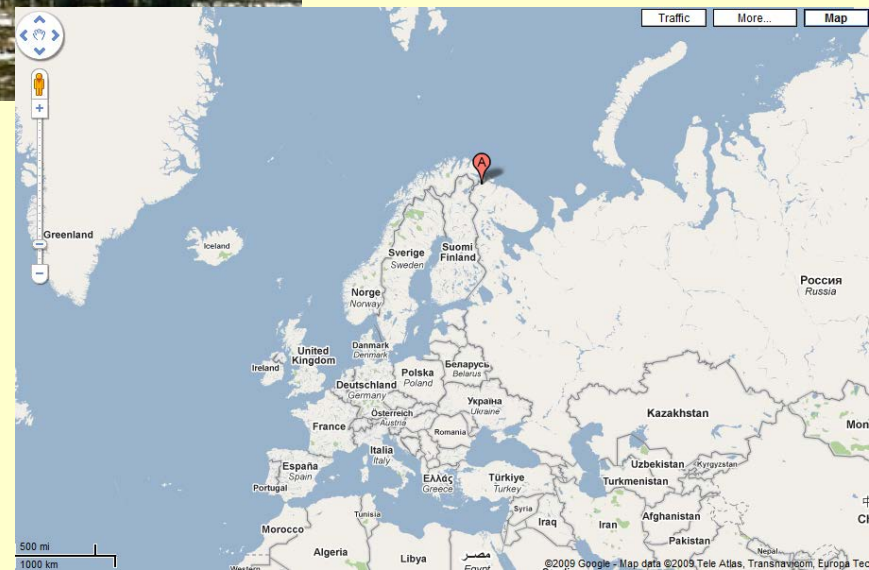
Element	Universe	Earth	Earth's crust	Earth's mantle
O	20.10	3.73	2.9	3.68
Mg	1.08	1.06	0.09	1.24
Al	0.08	0.09	0.36	0.12
Si	1	1	1	1
Fe	0.9	0.9	0.11	0.16



Anderson D.L. *Theory of the Earth*. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1989.

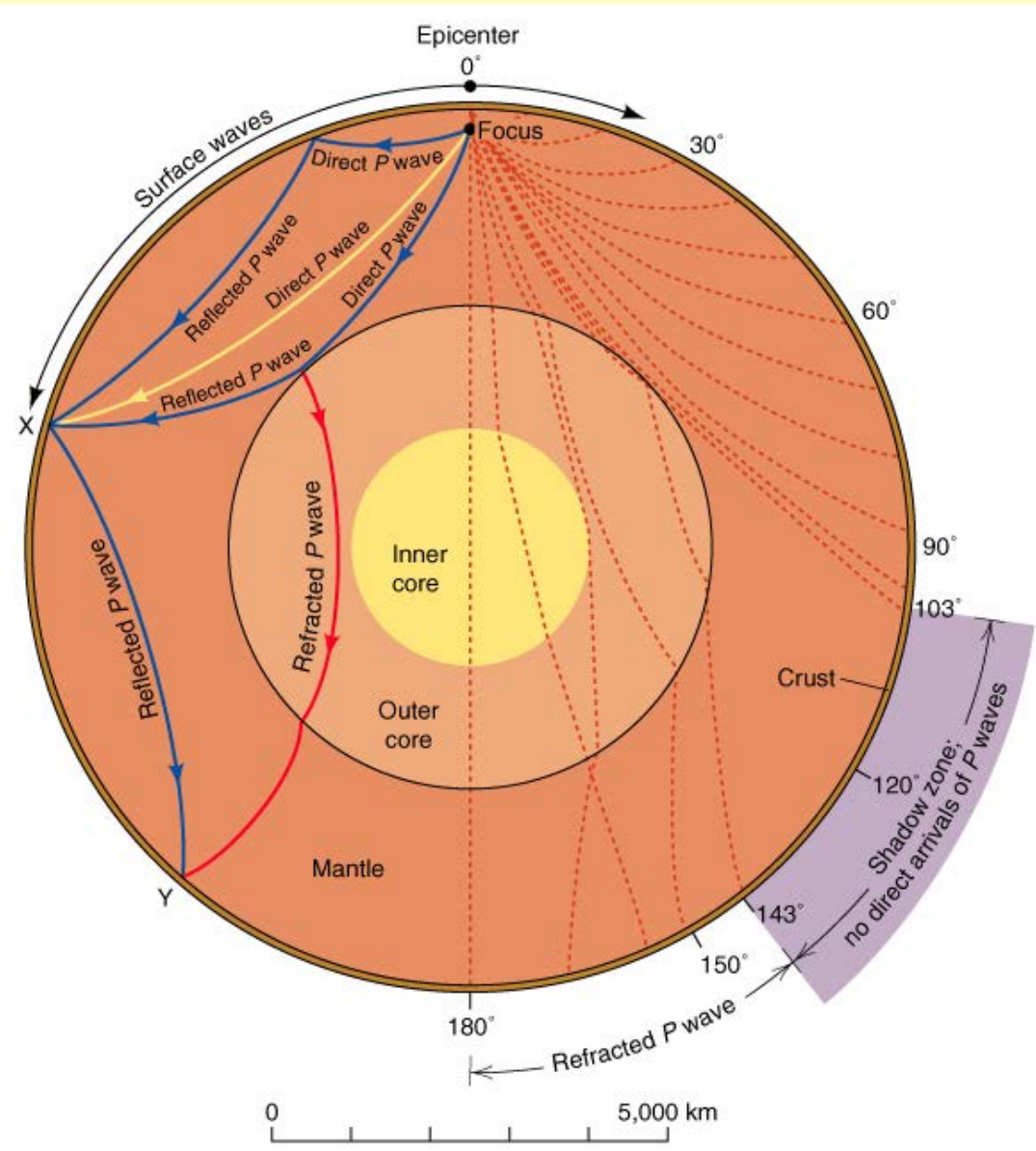
Кусков О.Л., Хитаров Н.И. (1982). *Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли*. Москва: Наука, 1982.

Радиус Земли = 6371 км. Самая глубокая скважина –
Кольская Сверхглубокая (12.3 км), менее 1/500 радиуса
Земли...



Включения мантийного вещества в алмазах:
Sobolev N.V. et al., *Lithos* 77, 225-242 (2004).
Harte B., *Miner. Magazine* 74, 189-215 (2010).

Глубинные недра Земли нельзя опробовать напрямую, используются сейсмология и физика минералов



1906: Oldham открыл жидкое ядро.

1914: Gutenberg определил глубину границы ядро-мантия

1936: Lehmann открыла внутреннее твердое ядро

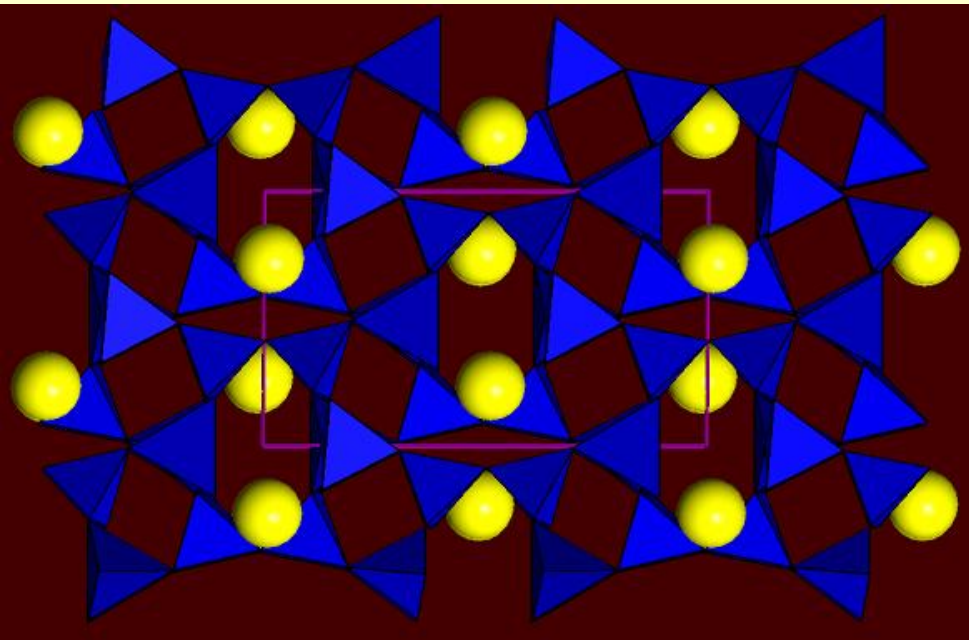
1981: Dziewonski создал модель PREM строения Земли

2002-2003: Открытие «innermost core» (Ishii, Beghein)

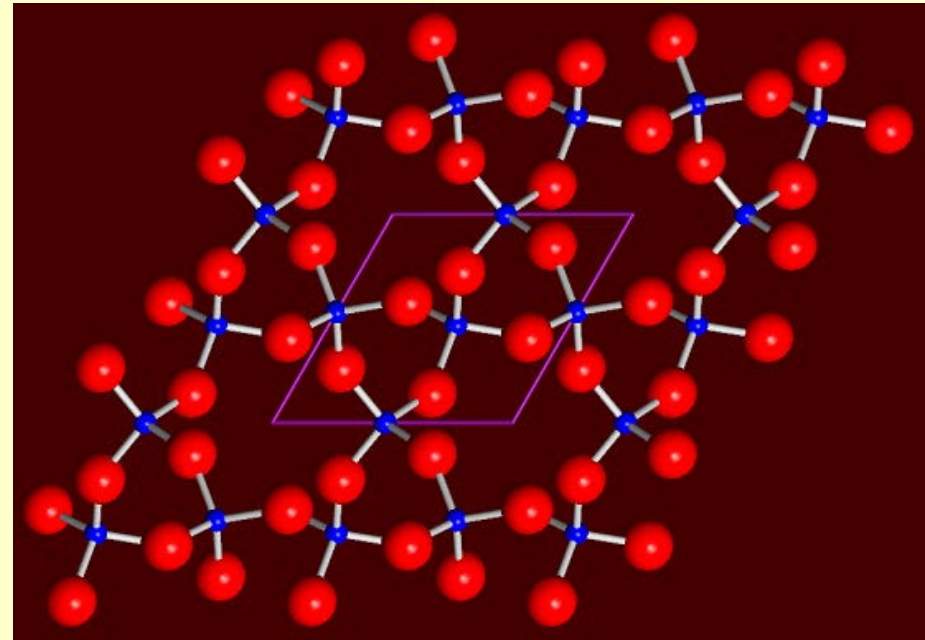
Давление в центре Земли = 364 ГПа, температура ~6000 К.

Минералы земной коры (глубины до ~24 км)

- Полевые шпаты, кварц, слюды, пироксены, оливин, ...
- Всего ~5000 минеральных видов

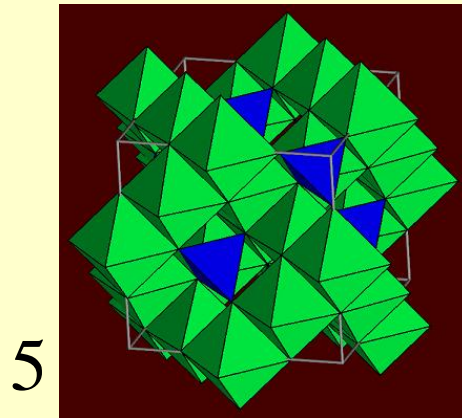
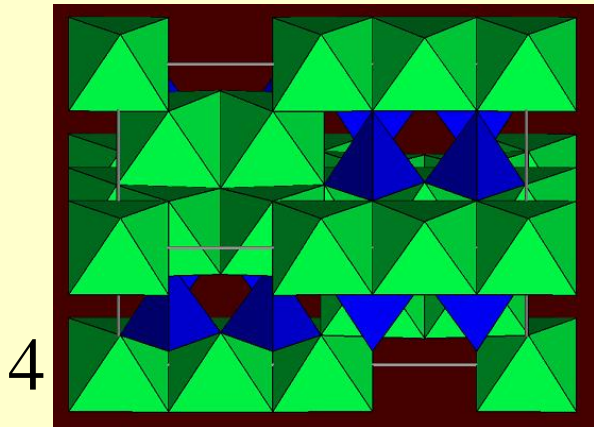
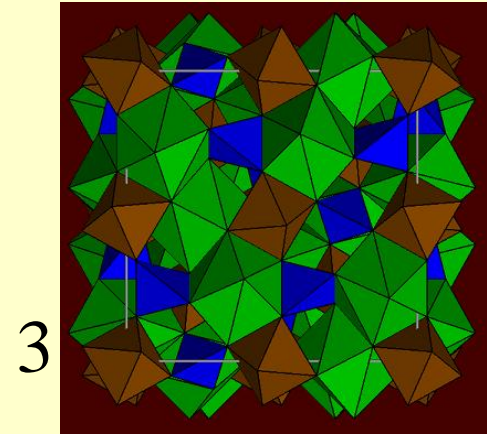
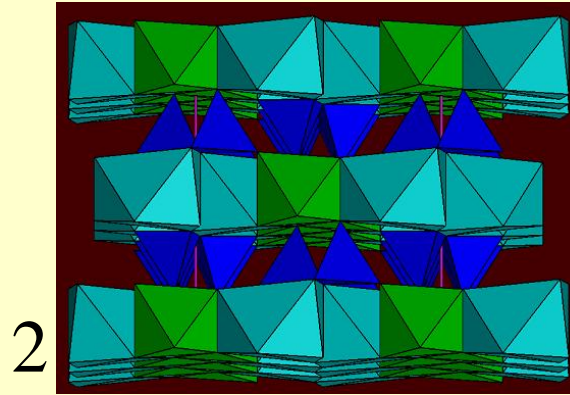
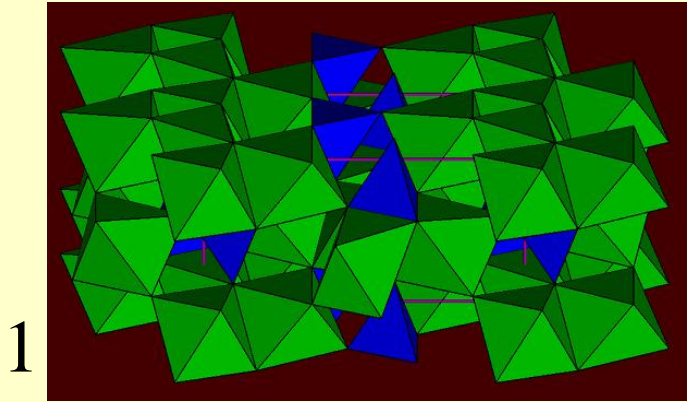


Полевые шпаты
 $(\text{Na, Ca, K})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$



Кварц SiO_2

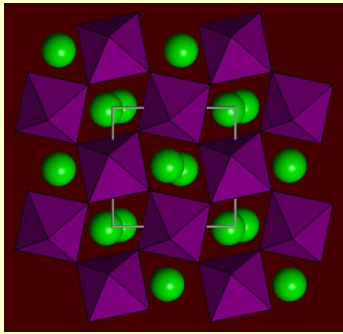
Минералы верхней мантии (глубины 24-410 км) и переходной зоны (410-670 км)



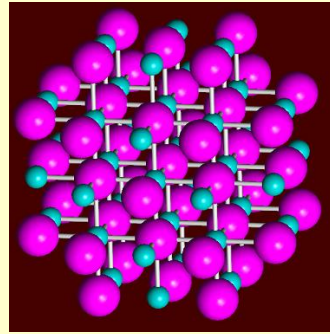
Силикаты магния:

- (1) оливин
- (2) пироксен
- (3) гранат
- (4) вадслеит
- (5) рингвудит

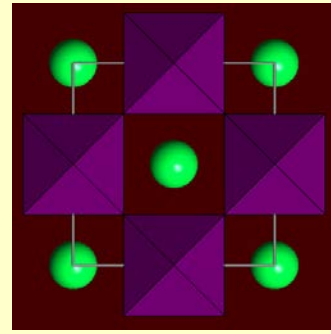
Минералы нижней мантии (глубины 670-2890 км)



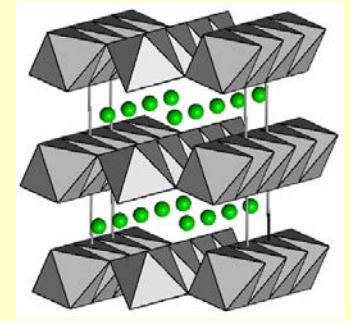
$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$
бриджманит



$(\text{Mg,Fe})\text{O}$
магнезиовюстит



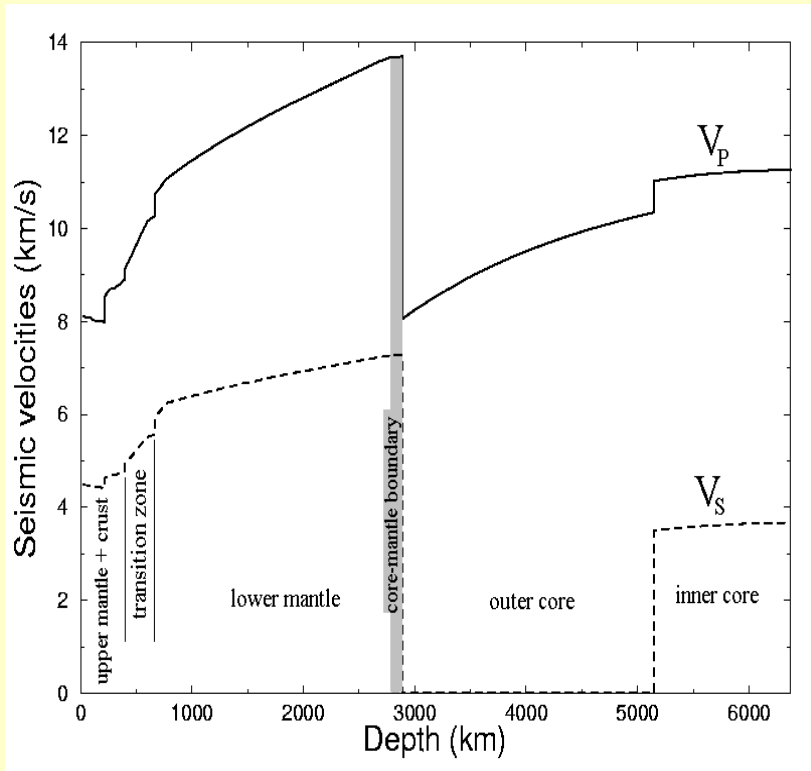
CaSiO_3
перовскит



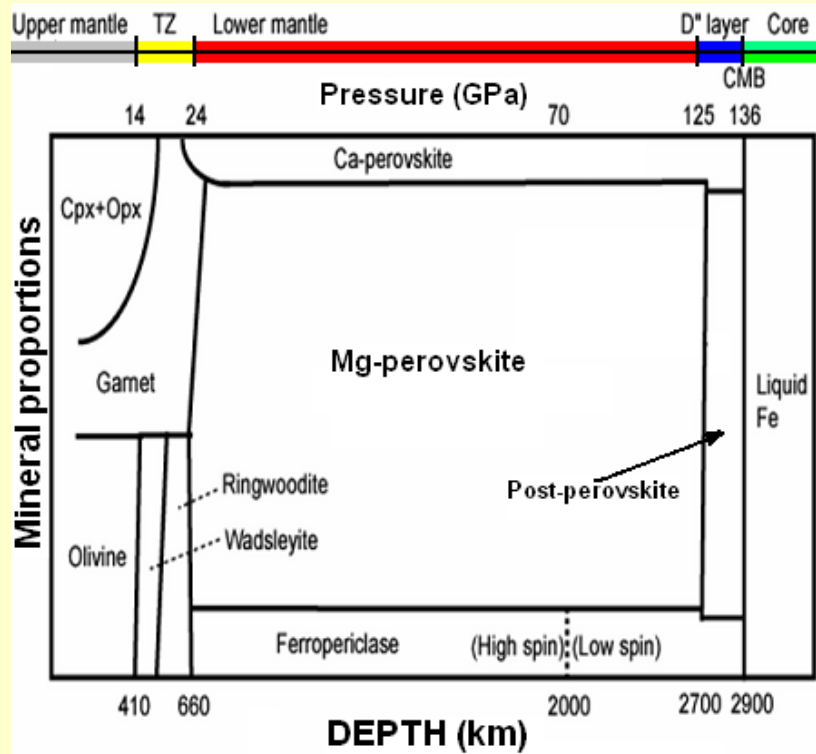
$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$
пост-перовскит

- Нижняя мантия ~55 % объема Земли.
- Бриджманит ~40% объема Земли.

Минералогическая модель земной мантии



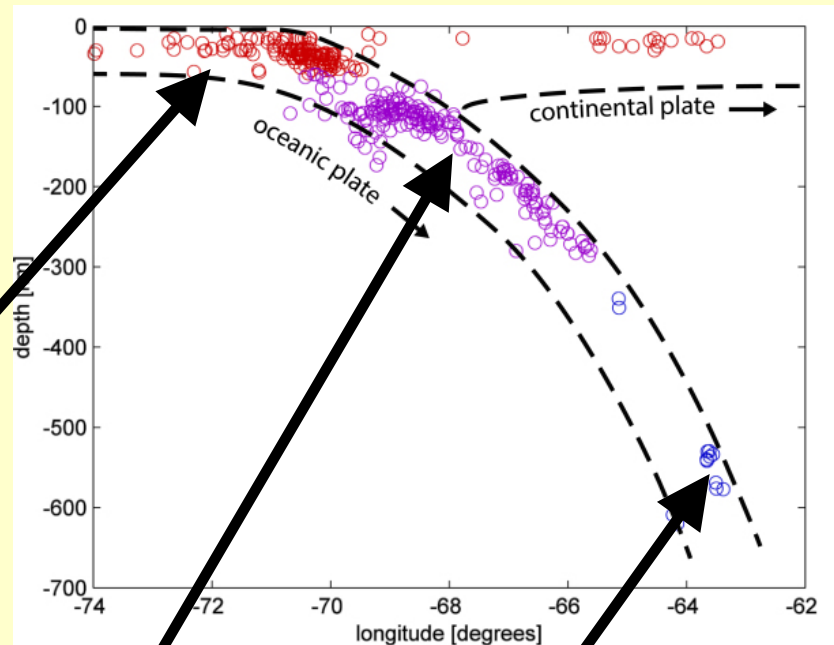
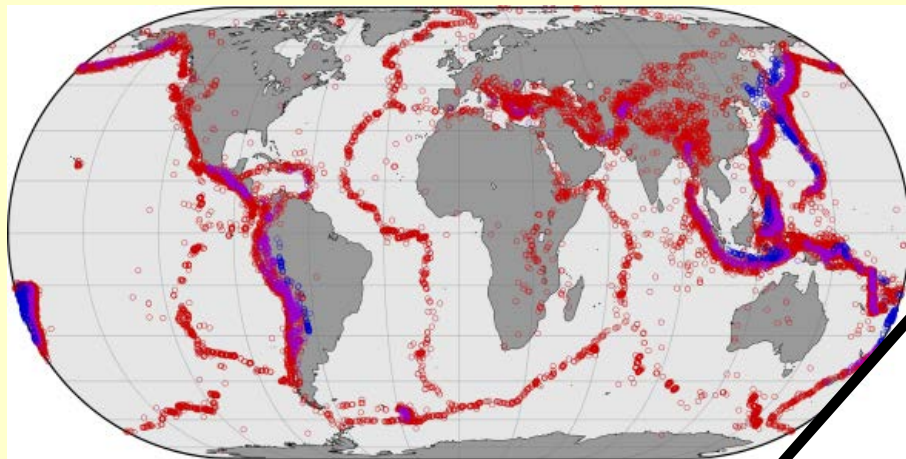
Сейсмический профиль Земли



Минералогия земных недр

Сейсмические разрывы на глубинах 900 км, 1200 км, 1700 км, 2300 км - загадка

Глубинные землетрясения как следствие фазовых превращений и химических реакций? (Harry Green II)



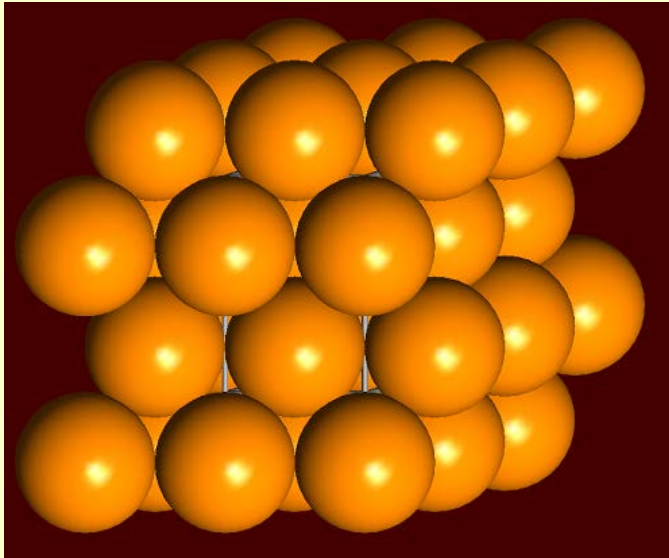
•Хрупкое разрушение



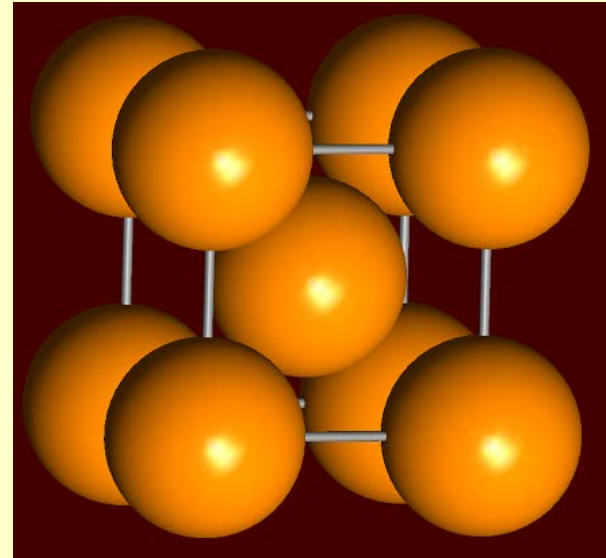
•Дегидратация серпентина $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

•Фазовый переход оливина

Минералы внутреннего ядра (глубины 5150-6370 км)



ГПУ-Fe

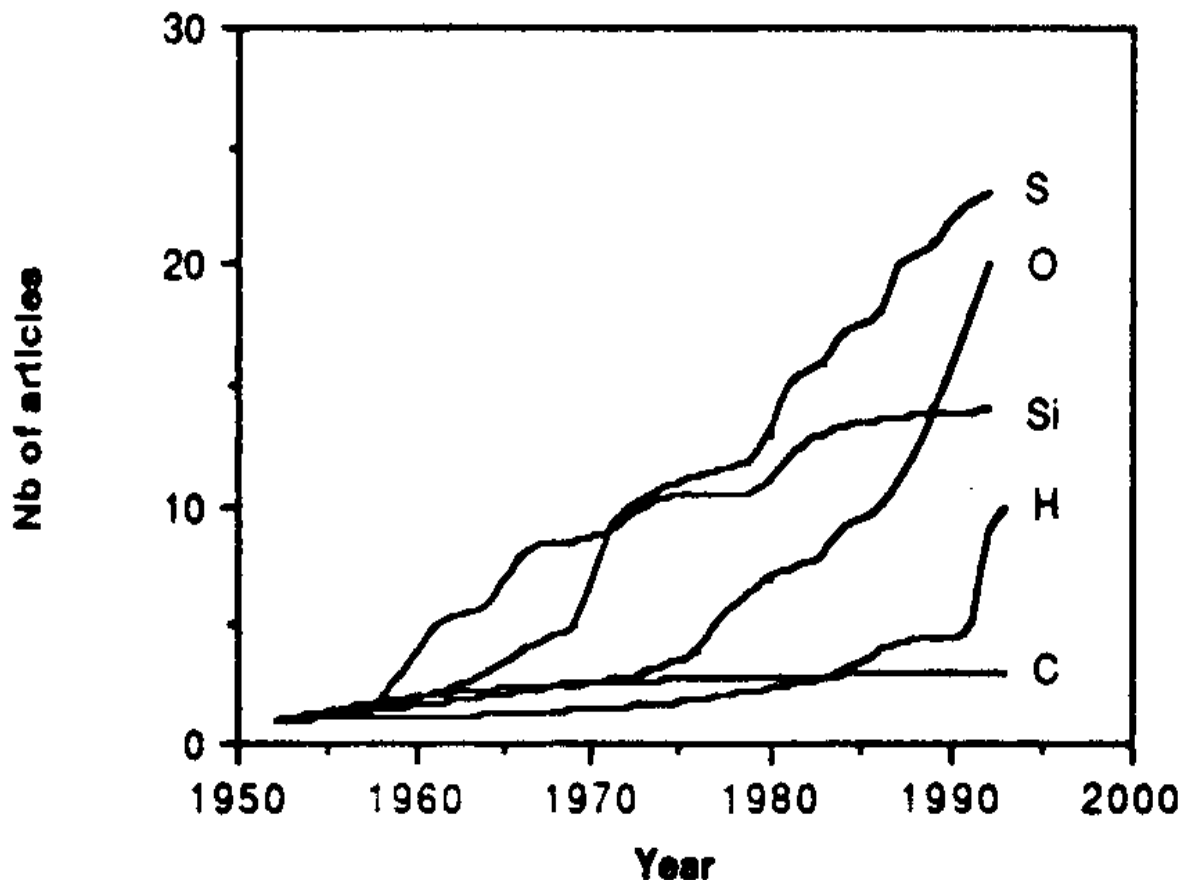


ОЦК-Fe

- Внешнее ядро - жидкое.
- Внутреннее ядро – ГПУ или ОЦК железа.

Каков состав ядра Земли?

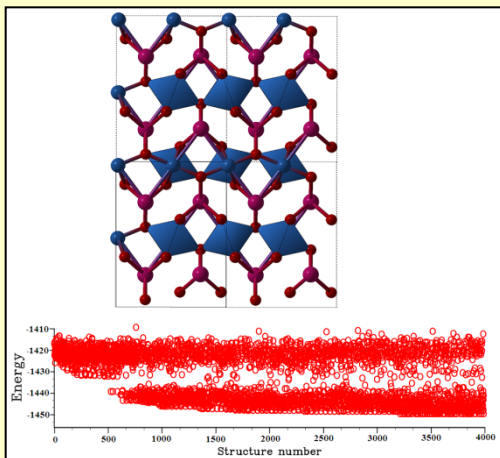
~15% составляют легкие элементы. Но какие?



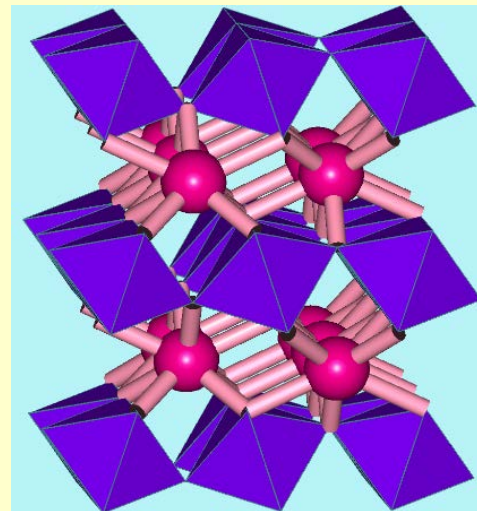
Cumulative number of papers on light elements in the core, as a function of publication date.

«Популярность» легких элементов в моделях земного ядра (по J.-P. Poirier)

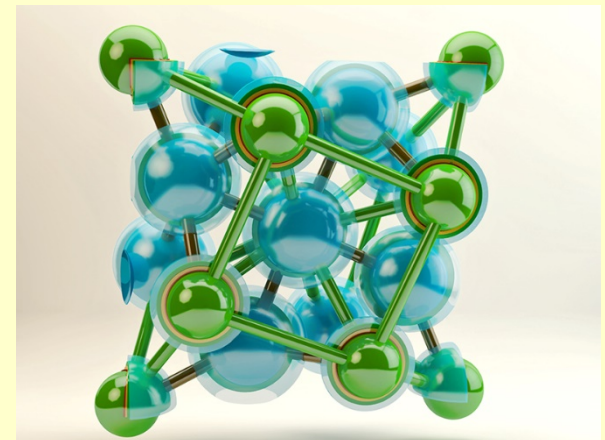
Используя новые предсказательные методы, мы получили мощное средство изучения планетных недр



1. Эволюционное предсказание кристаллических структур



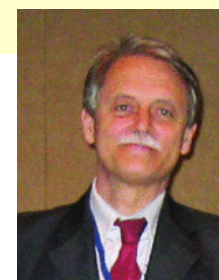
2. Минералогия земных недр



3. Новая химия планетных недр

Are Crystal Structures Predictable?

ANGELO GAVEZZOTTI*



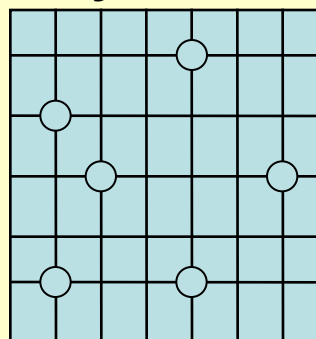
“No”: by just writing down this concise statement, in what would be the first one-word paper in the chemical literature, one could safely summarize the present state of affairs

ONE of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition. Who, for example, would guess that graphite, not diamond, is the thermodynamically stable allotrope of carbon at ordinary temperature and pressure? Solids such as crystalline water (ice) are still thought to lie beyond mortals' ken.

J. Maddox
(*Nature*, 1988)

Задача – найти ГЛОБАЛЬНЫЙ минимум энергии. Перебором задачу не решить

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3)} \frac{(V/\delta^3)!}{[(V/\delta^3) - N]! N!}$$



N _{atoms}	Variants	CPU time
1	1	1 sec.
10	10 ¹¹	10 ³ yrs.
20	10 ²⁵	10 ¹⁷ yrs.
30	10 ³⁹	10 ³¹ yrs.

RESEARCH NEWS

Crystal structure prediction – evolutionary or revolutionary crystallography?

S. L. Chaplot and K. R. Rao

CURRENT SCIENCE, VOL. 91, NO. 11, 10 DECEMBER 2006

Публикация о нашем методе USPEX (Oganov & Glass, *J.Chem.Phys.* 2006)

Проект USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

<http://uspex-team.org>

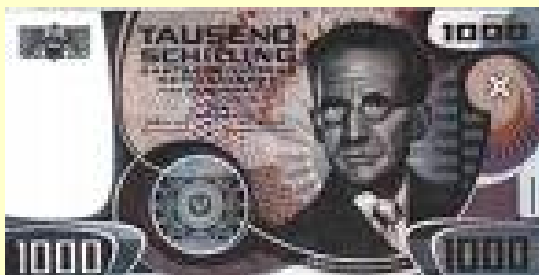
[Oganov A.R., Glass C.W., *J.Chem.Phys.* 124, 244704 (2006)]

- Сочетание эволюционного алгоритма и квантовомеханических расчетов.
- >4300 пользователей.
- Решает «нерешаемую» задачу предсказания структуры вещества
- 3D, 2D, 1D, 0D –системы,
- предсказание механизмов фазовых переходов.

Квантовомеханические расчеты
(теория функционала плотности):

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{e-n}[\rho(\mathbf{r})] + v_H[\rho(\mathbf{r})] + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$$

$$E_{GGA,xc} = \int d\mathbf{r} F_{xc}(\rho, \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho(\mathbf{r})})\rho(\mathbf{r})e_x[\rho(\mathbf{r})]$$

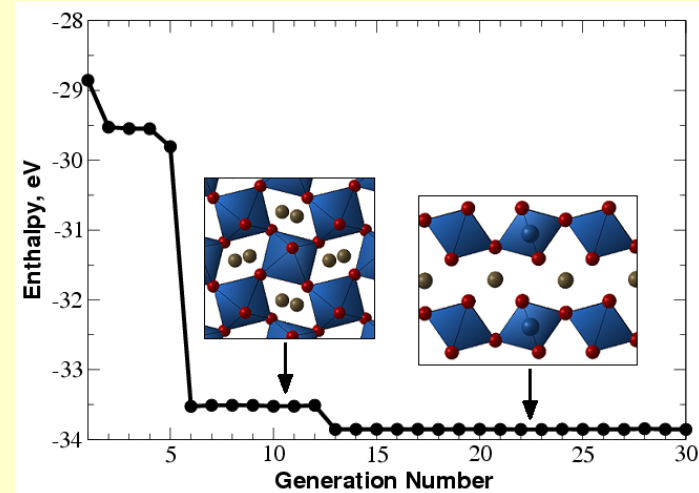
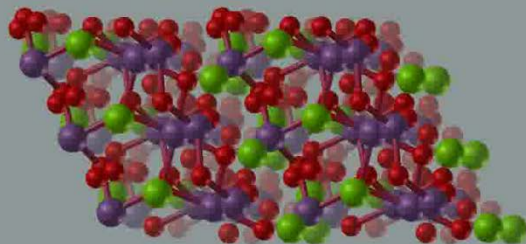


Э. Шрёдингер



У. Кон

Тест: MgSiO_3 при 120 ГПа



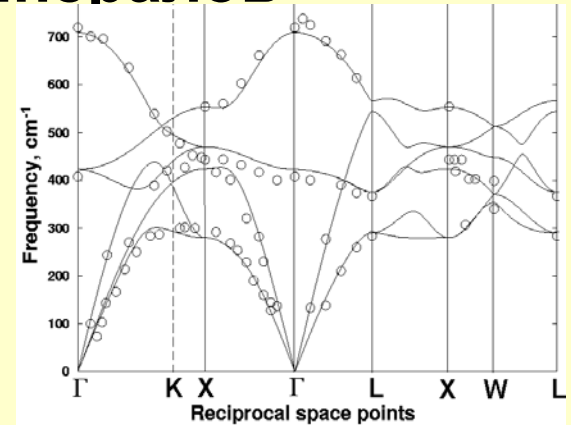
120 ГПа: пост-перовскит устойчив

Зная структуру, можно с хорошей точностью предсказать множество свойств минералов

$$E = E_{n-n}[\rho] + \int V_{n-e} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{kin}[\psi \rightarrow \rho] \rightarrow \text{standard DFT}$$

$$f_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} = -\left[\frac{\partial E_{n-n}}{\partial x_i} + \int \frac{\partial V_{n-e}}{\partial x_i} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \rightarrow \text{molecular dynamics}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 E_{n-n}}{\partial x_i \partial x_j} + \int \frac{\partial^2 V_{n-e}}{\partial x_i \partial x_j} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\partial V_{n-e}}{\partial x_i} \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial x_j} \right] d\mathbf{r} \rightarrow \text{phonons}$$



Фононы в MgO при 1 атм
(Oganov et al., *J.Chem.Phys.* 2003)

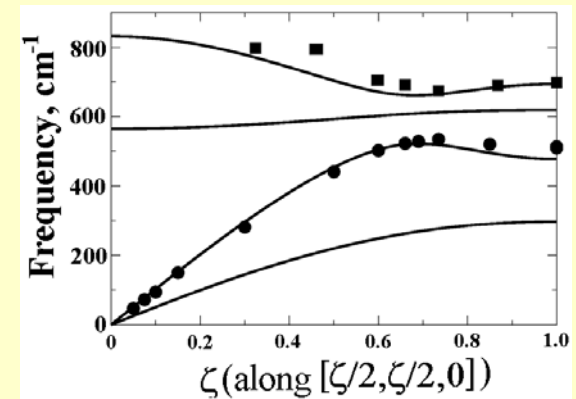
Equations of state of phases in the MgO-SiO₂ system: theory and experiment.

	$V_0, \text{\AA}^3$	K_0, GPa	K_0'
<u>MgO</u>			
Theory	76.2	168.7	4.258
Exp.	74.7	160.2	3.99
<u>Stishovite</u>			
Theory	46.3	318.3	4.373
Exp.	46.9	312.9	4.8
<u>MgSiO₃ perovskite</u>			
Theory	163.3	261.4	4.032
Exp.	162.3	259.5	3.69

Thermodynamic properties of phases in the MgO-SiO₂ system: theory and experiment (0 GPa, 300 K).

	<u>MgO periclase</u>		<u>SiO₂ Stishovite</u>		<u>MgSiO₃ perovskite</u>	
	theory	Exp	theory	Exp	theory	Exp
C_V	36.58	36.87	41.3	42.2	80.73	77.3
S	26.81	27.13	24.6	25.9	57.14	57.2

(Oganov et al., 2003-2005)

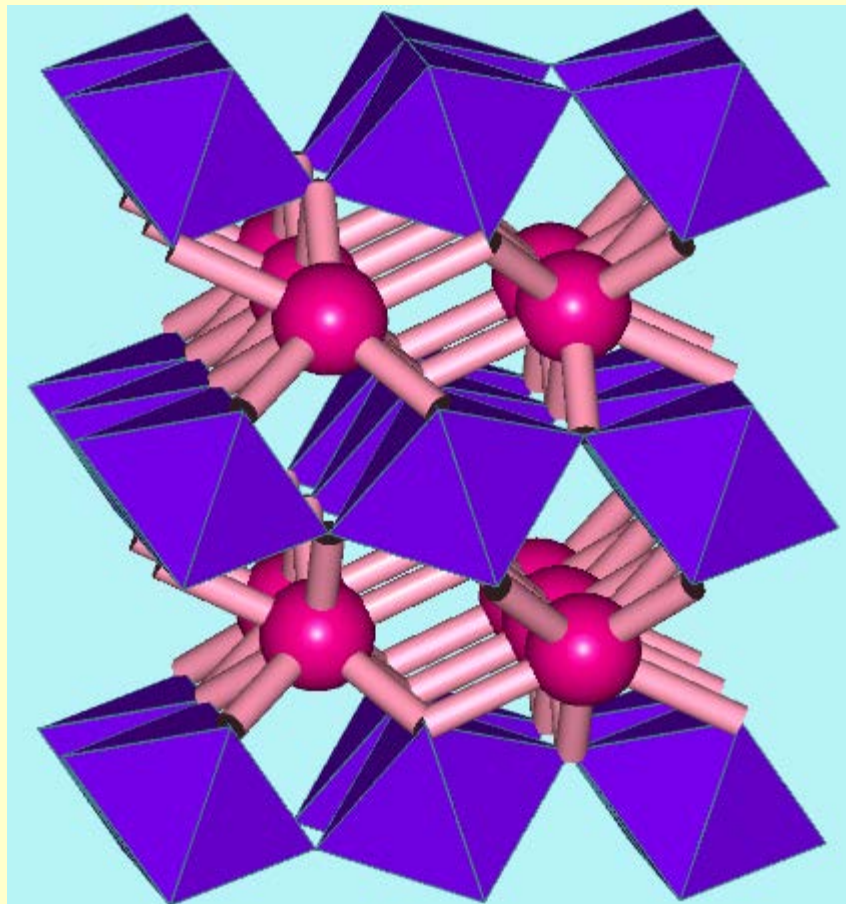


Фононы в MgO при 35 ГПа
(Ghose et al. *PRL* 2006)

$$F(T) = E_0 + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{2} \hbar \omega g(\omega) d\omega + k_B T \int_0^{\omega_{\max}} \ln[1 - \exp(-\frac{\hbar \omega}{k_B T})] g(\omega) d\omega$$

$$G = F - V(dF/dV).$$

2. Пост-перовскит и слой D''



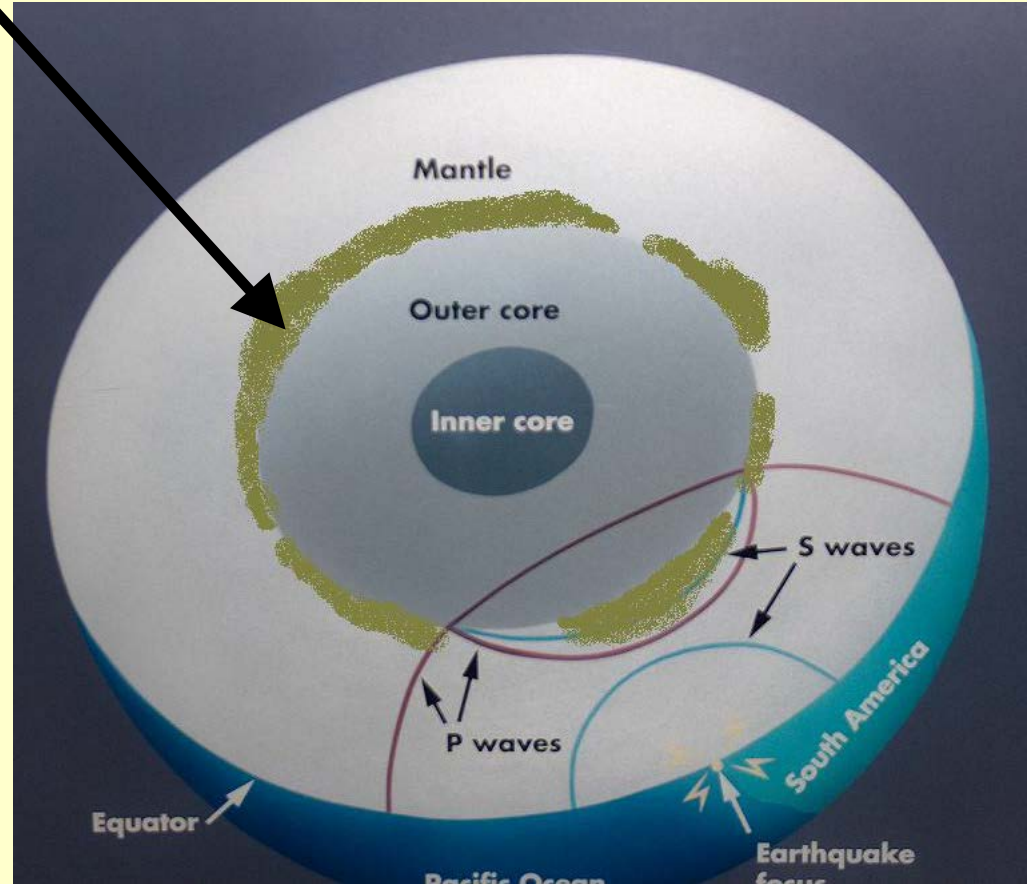
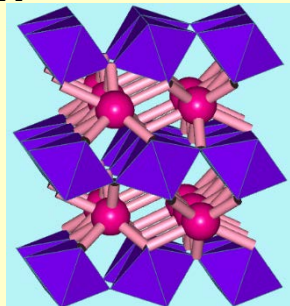
Свойства слоя D'' (2700-2890 км) долгое время представляли загадку



D'' – root of hot spots

MgSiO₃ составляет ~75 об.%
нижней мантии

Аномалии D'':
сейсмический разрыв,
анизотропия



Открытие пост-перовскита объяснило аномалии слоя D''

Post-Perovskite Phase Transition in $MgSiO_3$

Motohiko Murakami,^{1*} Kel Hirose,^{1*} Katsuyuki Kawamura,¹ Nagayoshi Sata,² Yasuo Ohishi²

22 January 2004; accepted 23 March 2004

www.science.org SCIENCE VOL 304 7 MAY 2004

855

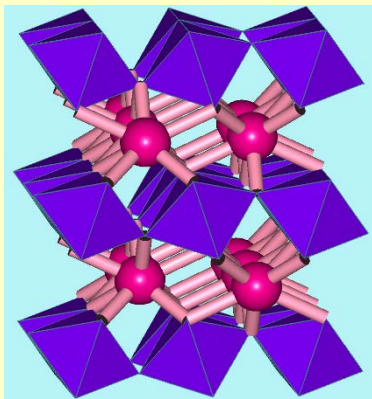
Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of $MgSiO_3$ in Earth's D'' layer

Artem R. Oganov¹ & Shigeaki Ono²

NATURE | VOL 430 | 22 JULY 2004 | www.nature.com/nature

Received 24 March; accepted 27 May 2004; doi:10.1038/nature02701

445

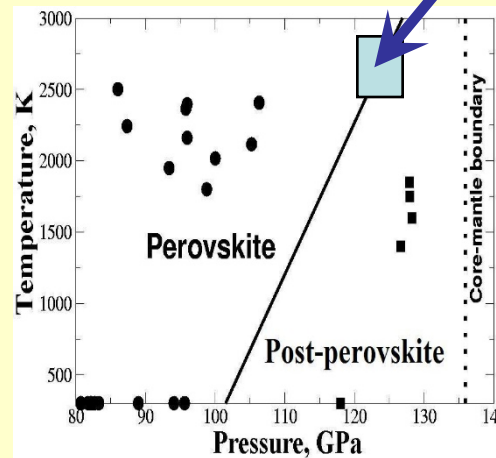


$MgSiO_3$ пост-перовскит

[Oganov A.R., Ono S.,
Nature 430, 445-448 (2004)]

Фазовая диаграмма $MgSiO_3$

D'' разрыв



Объяснение слоя D'', вариации его глубины, способ определить его температуру.

Объяснение вариации продолжительности суток. Предсказание роста слоя D'' по мере охлаждения Земли.

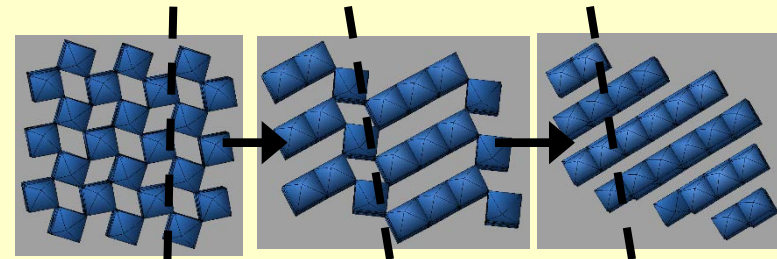
nature

Vol 438|22/29 December 2005|doi:10.1038/nature04439

Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the $MgSiO_3$ post-perovskite phase

Artem R. Oganov¹, Roman Martoňák², Alessandro Laio², Paolo Raïteri² & Michele Parrinello²

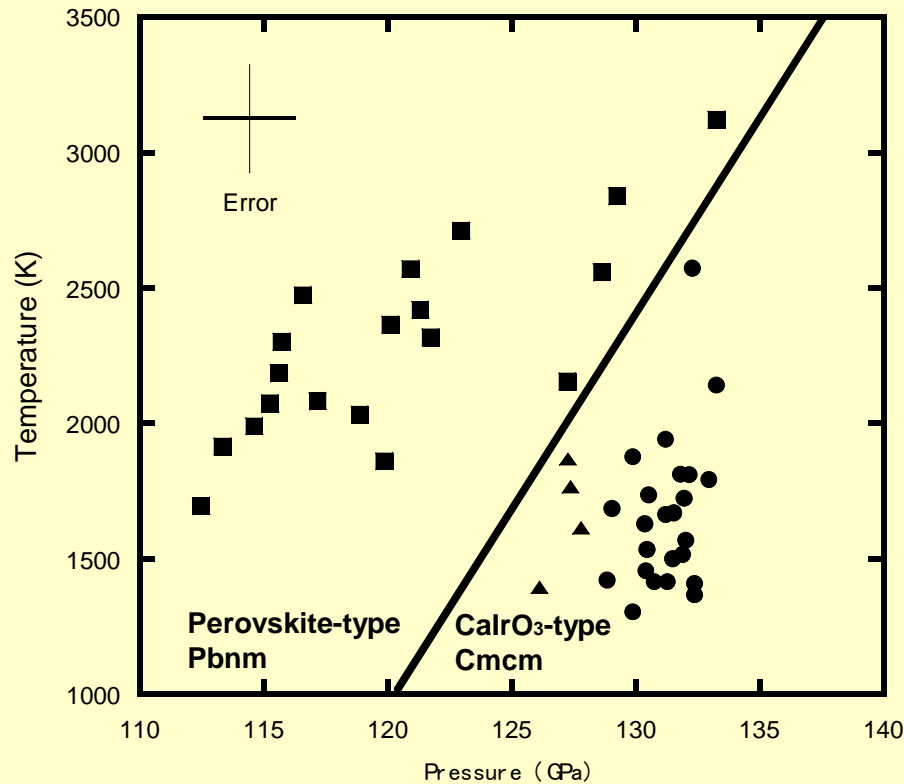
[Oganov A.R., et al., *Nature* 438, 1142-1144 (2005)]



Предсказание нового семейства минералов.

Подтверждение – [Tschauner O. et al.,
Am. Mineral. 93, 533-539 (2008)]

Аномалия 1: сейсмический разрыв на границе D''



- Средняя глубина разрыва - 2740 км.
- Вызван фазовым переходом.
- Слой D'' не может быть на Марсе и Меркурии.
- $dP/dT \sim 8$ МПа/К.
- Слой D'' растет по мере охлаждения Земли. Его возраст ~ 4 млрд. лет.

- Скачок v_s 1.4% (1-3%).
- Скачок v_p 0.2% (~ 0).

Из рельефа слоя D'' (~ 300 км = 15 ГПа) и наклона dP/dT (~ 8 МПа/К) максимальный контраст температур в D'' ~ 2000 К, что совпадает с оценкой (Oganov et al., Nature 2001).



[Oganov & Ono, Nature 422, 445-448 (2004)]

Аномалия 2: сейсмическая анизотропия

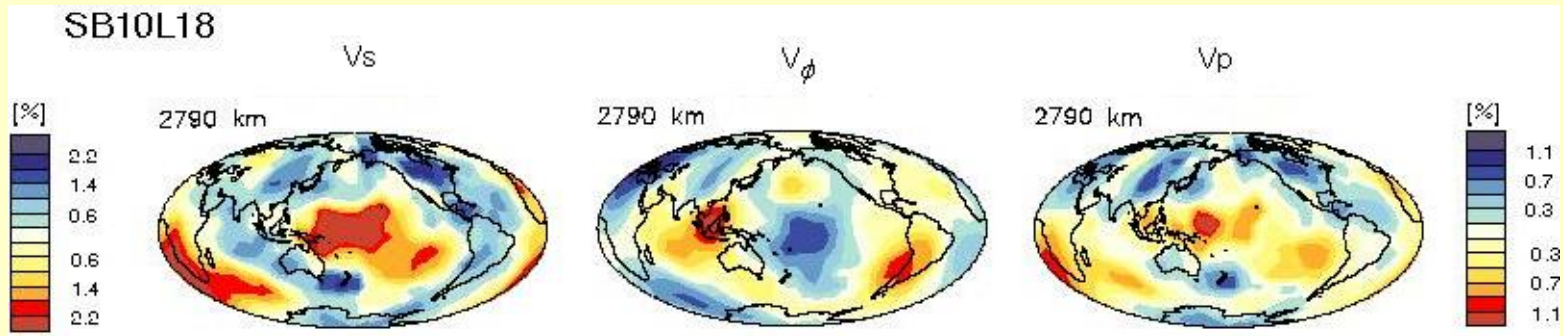
Table 3. Elastic constants of perovskite and post-perovskite at 120 GPa*.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	K	G
Perovskite	907	1157	1104	513	406	431	364	271	333	648.0	310.9
	Acoustic velocities: $v_p=14118$, $v_s=7636$, $v_\phi=11026$ m/s										
Post-perovskite	1252	929	1233	414	325	478	277	266	408	647.2	327.5
	Acoustic velocities: $v_p=14158$, $v_s=7783$, $v_\phi=10940$ m/s										

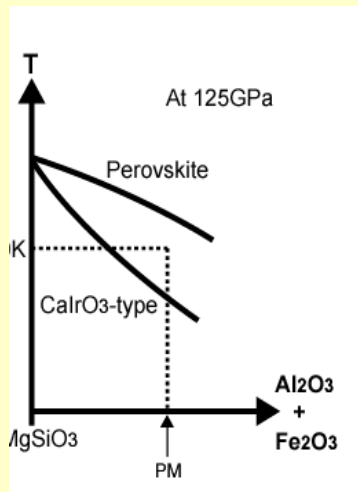
*GGA results. All elastic constants are in GPa.

- D'' : $\langle \frac{v_{SH}}{v_{SV}} \rangle = 1.01 > 1$ (Panning & Romanowicz, 2004)
- **MgSiO₃ перовскит:**
 $\frac{v_{SH}}{v_{SV}} < 1$ (Wentzcovitch et al., 1998)
- **MgSiO₃ пост-перовскит:**
 $\frac{v_{SH}}{v_{SV}} = 1.029 > 1$ (Oganov & Ono, 2004)

Аномалия 3: антикорреляции между скоростями сейсмических волн



- В нижней мантии: $R_{SP}=(d\ln v_S/d\ln v_P)_P \sim 2$ – объяснимо вариациями температуры.
- В слое D'': $R_{SP}=3.3$, $R_{S\phi} = -0.15$ (Masters et al., 2000).

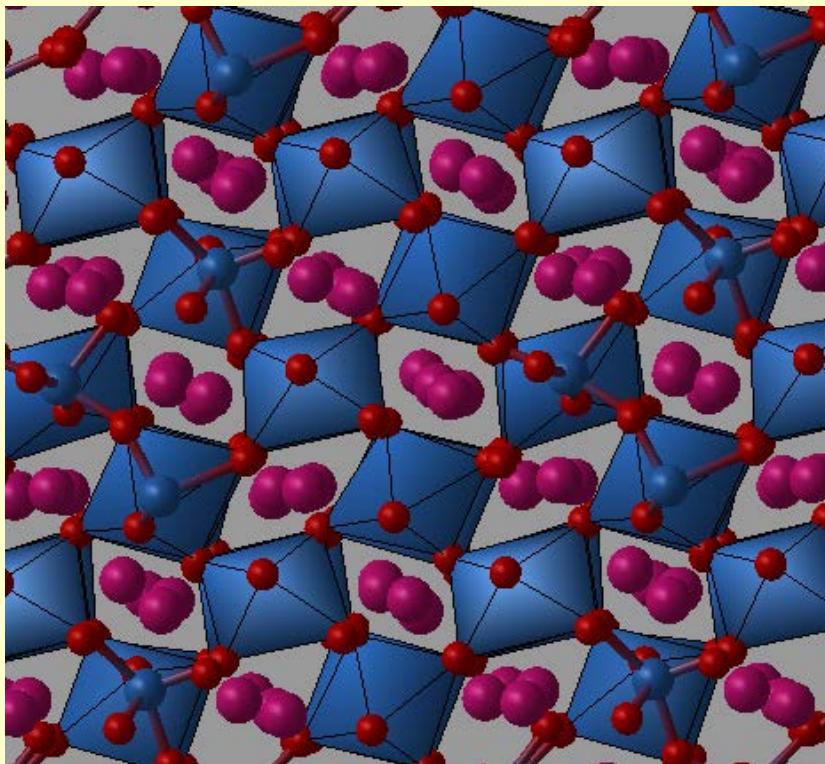


Учитывая 2-фазное равновесие (пв+ппв) в слое D'', получим: $R_{SP}=3.36$; $R_{S\phi} = -0.15$ [Oganov & Ono, *Nature* 2004] в согласии с сейсмической томографией.

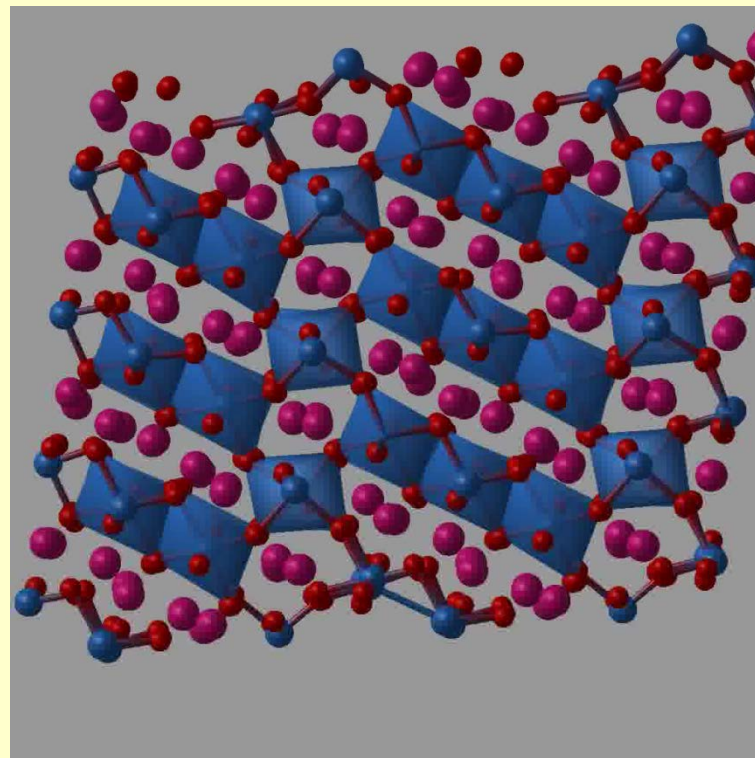
$$\left(\frac{\partial v_\phi}{\partial v_S}\right)_P \approx \frac{\left(\frac{\partial v_\phi}{\partial T}\right)_{P,x} + \alpha(v_{\phi 2} - v_{\phi 1})}{\left(\frac{\partial v_S}{\partial T}\right)_{P,x} + \alpha(v_{S 2} - v_{S 1})}$$

Механизм фазового перехода перовскит-постперовскит

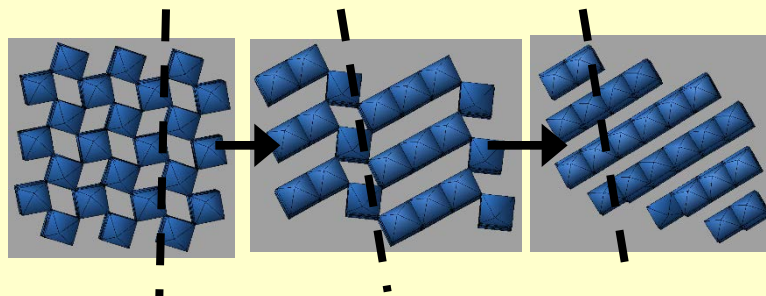
[Oganov A.R., et al., *Nature* 438, 1142-1144 (2005)]



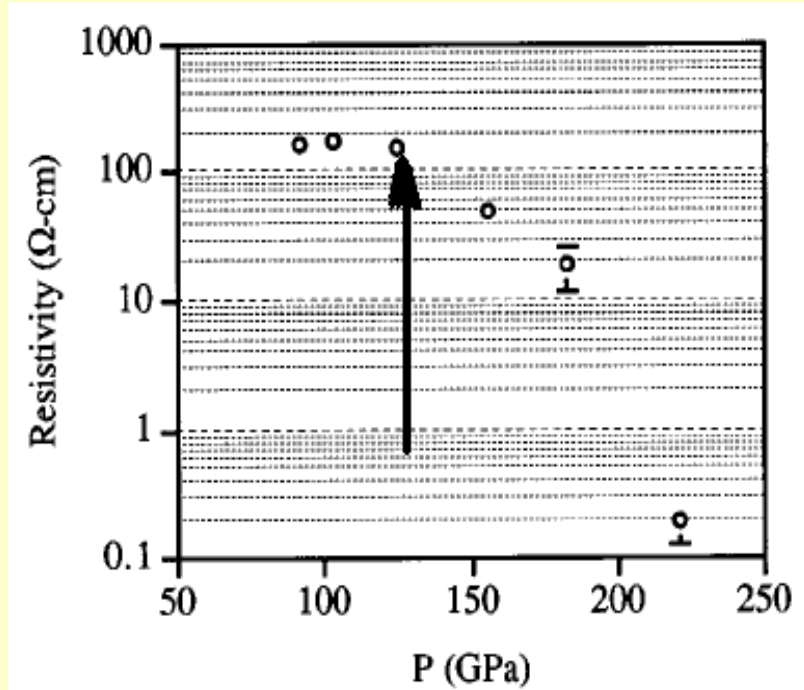
Первая стадия



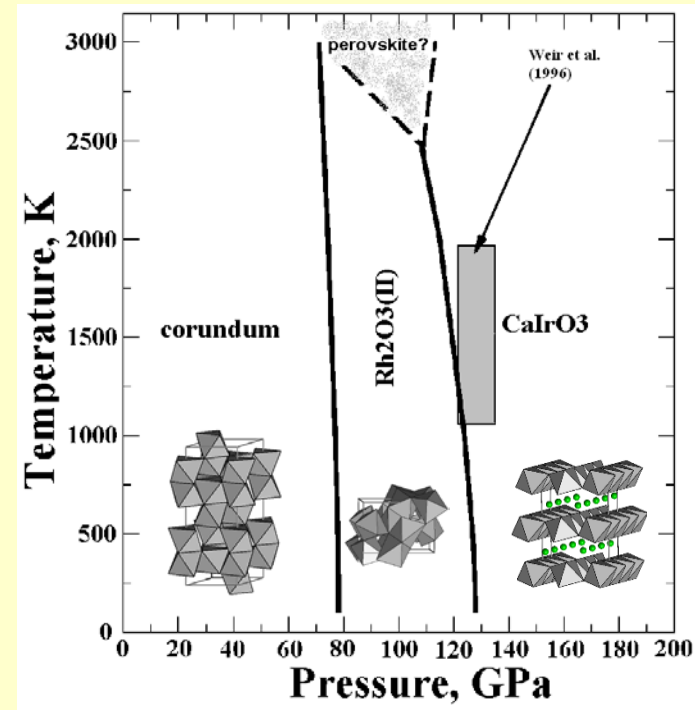
Вторая стадия



Al_2O_3 : рост электропроводности при 130 ГПа совпадает с новым фазовым переходом в пост-перовскитную фазу

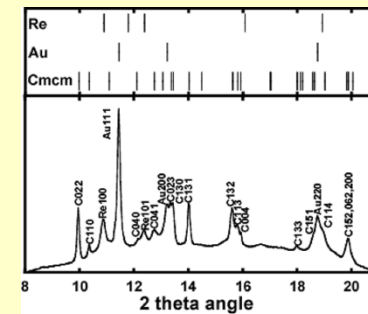


Сопротивление вдоль кривой Гюгонио (Weir *et al.*, 1996)

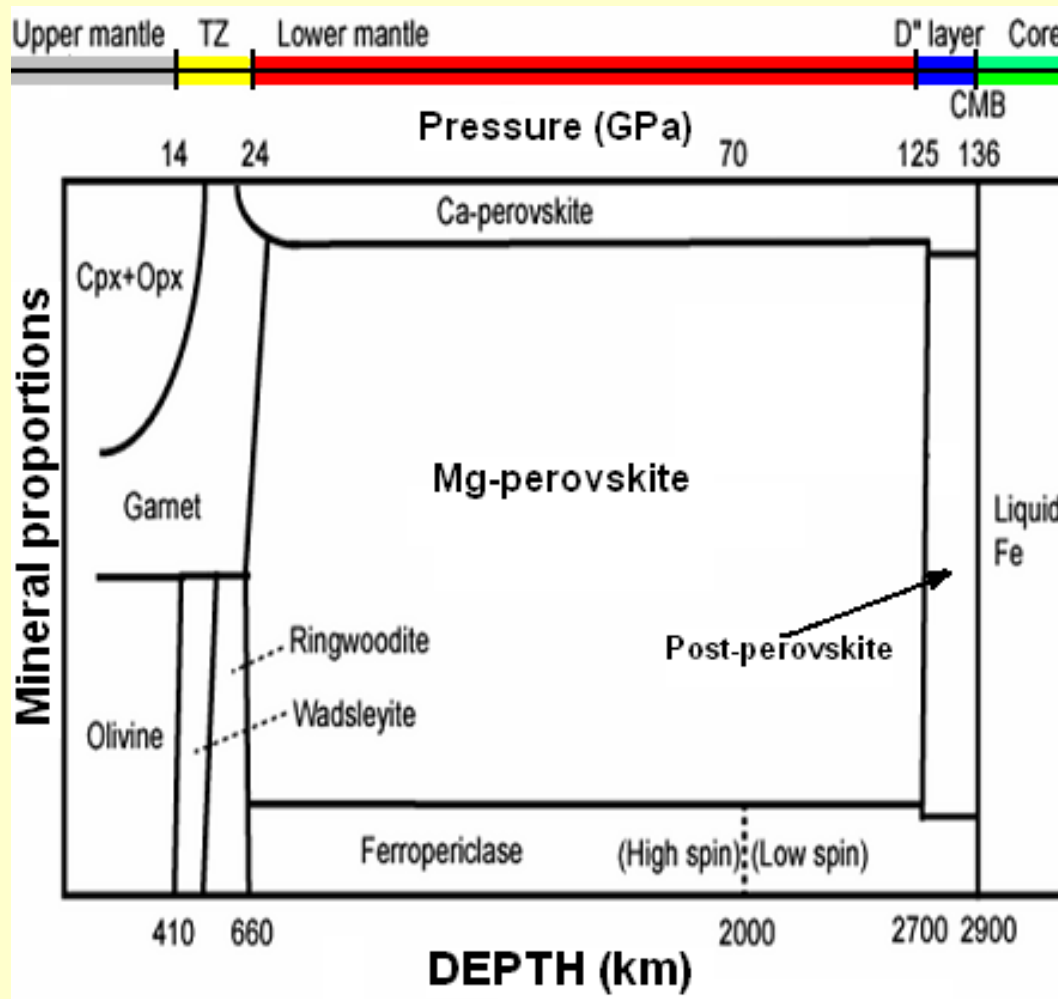


Фазовая диаграмма [Oganov & Ono (2005), *PNAS* 102, 10828]

Проводимость ионного типа? (т.е. благодаря диффузии ионов O^{2-}).

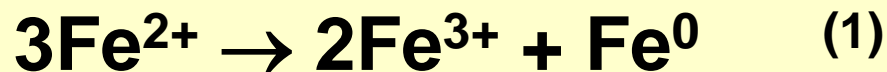


Новая минералогическая модель земной мантии

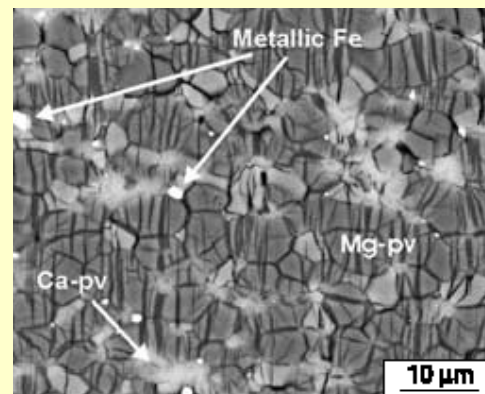


[Ono & Oganov, *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 914-932 (2005)]

Самородное железо должно присутствовать в нижней мантии ⇒ восстановительные условия в нижней мантии



Восстановительная среда в ниж.мантии
Сидерофильные аномалии
Механизм роста ядра

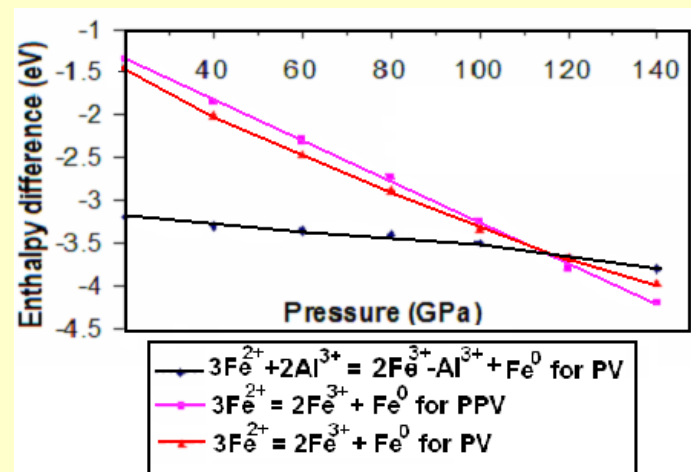


Frost *et al.* (Nature, 2004)

(1) Для $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ перовскита:
Экспериментальное доказательство (Frost'04).
Теор. подтверждение (Zhang & Oganov'06).

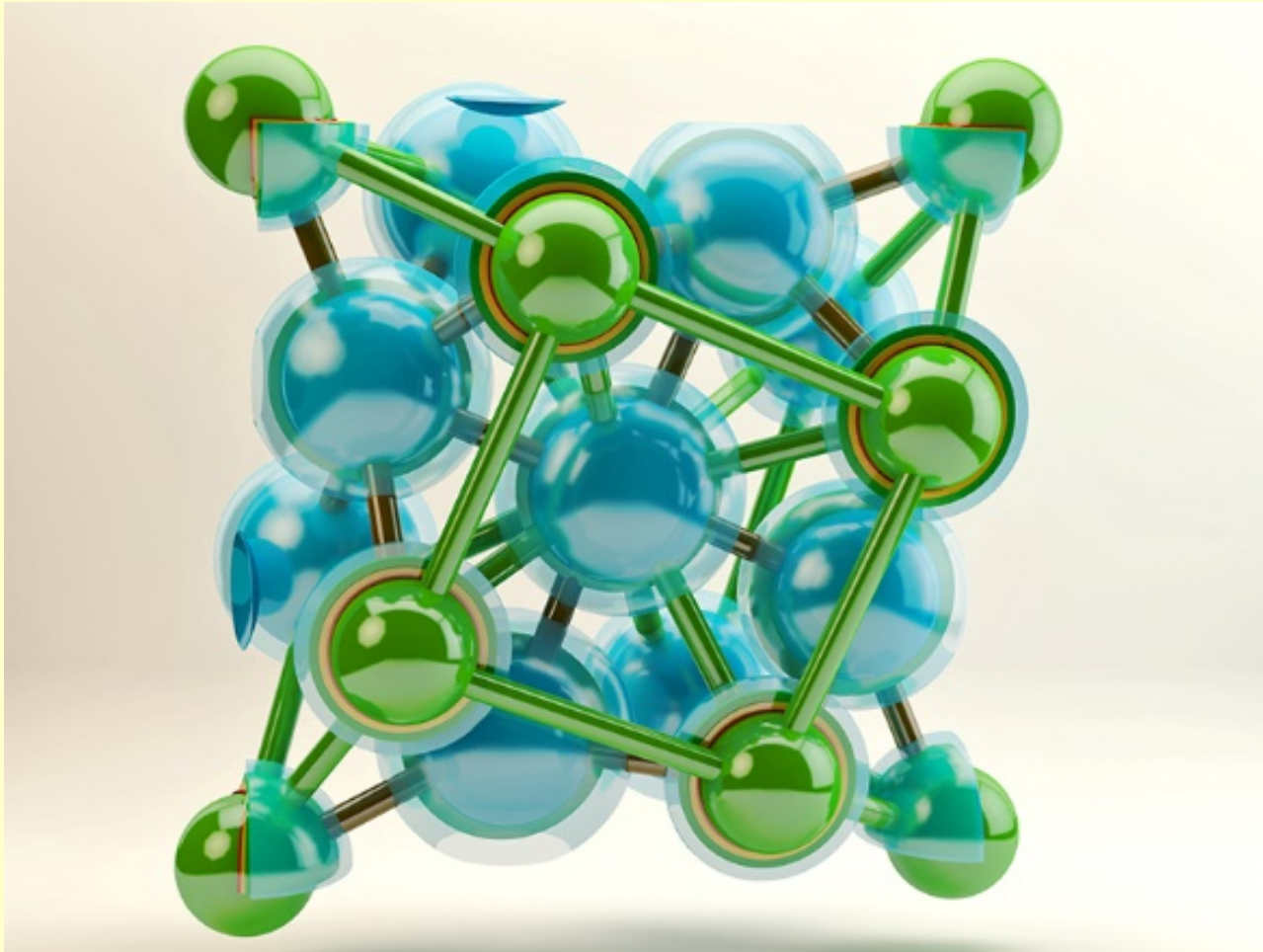
(2) Для $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ пост-перовскита:
Теор. предсказание (Zhang & Oganov'06).
Эксп. свидетельство (Sinmyo'06).

(3) Механизм производства тепла
(Galimov, EPSL'05; Zhang & Oganov, EPSL'06)

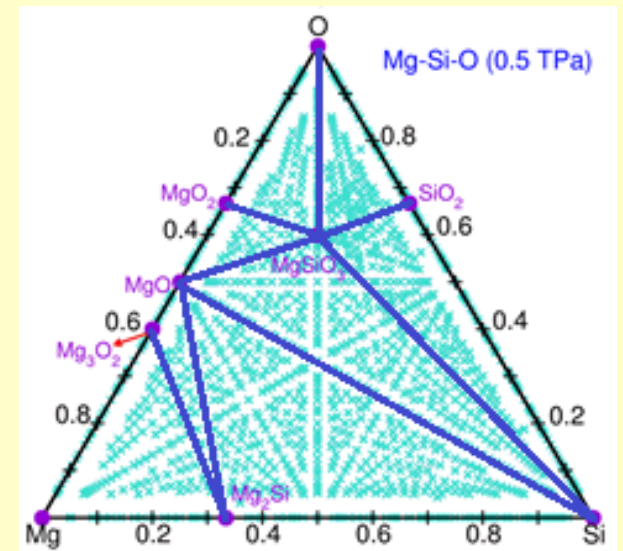
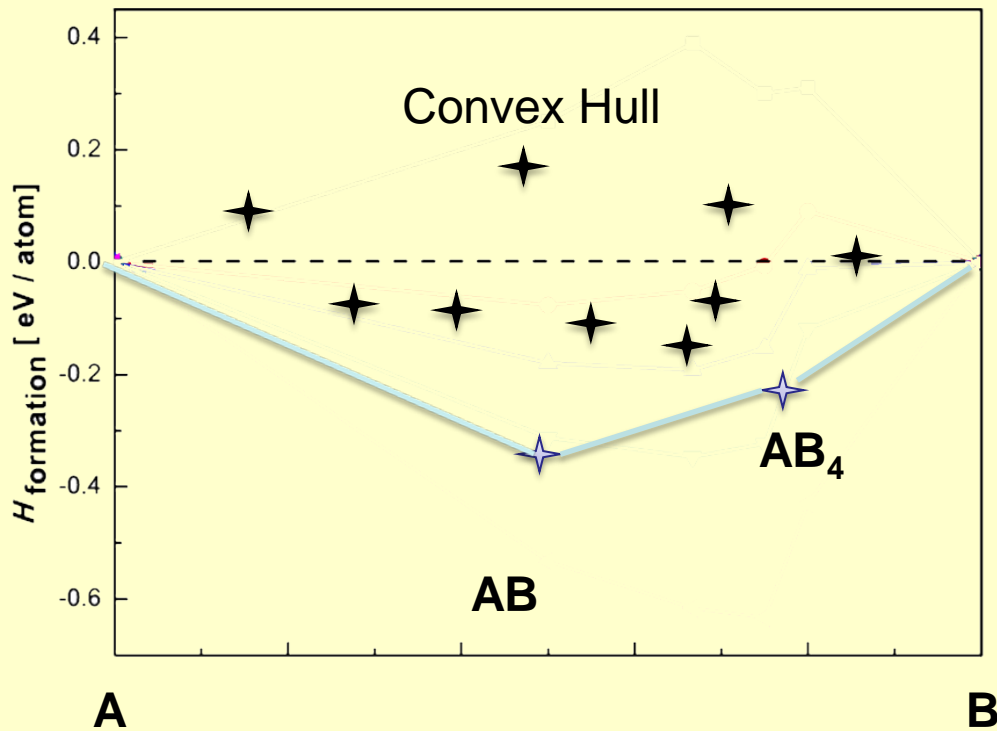


Zhang & Oganov (EPSL, 2006)

3. Неожиданные химические соединения

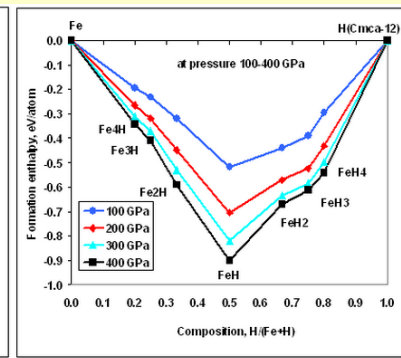
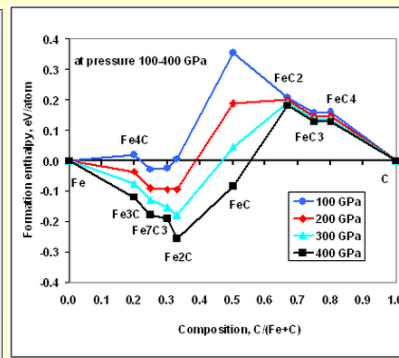
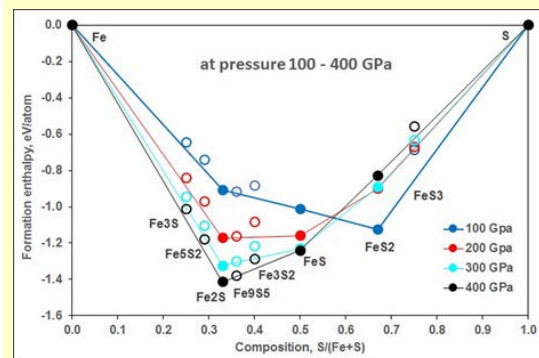
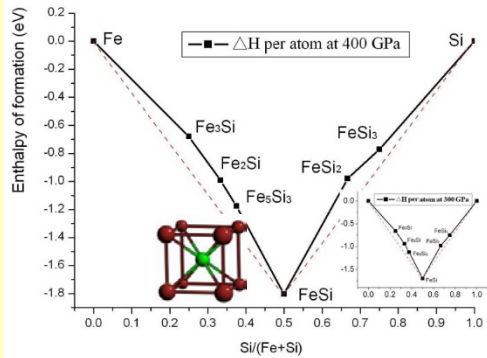


Конструкция Максвелла для предсказания стабильных соединений



Конструкция Максвелла для 3-компонентной системы Mg-Si-O при 500 ГПа (Niu & Oganov, *Sci. Rep.* 2015)

Каков состав внутреннего ядра Земли?

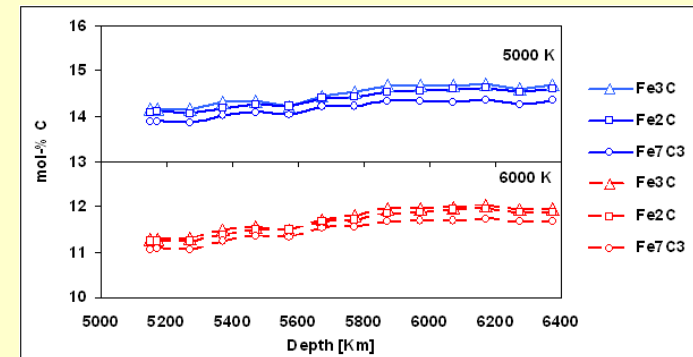


• Предсказаны новые соединения (Fe_2C , Fe_2S).

• Простейшие составы внутреннего ядра:

- 1) 86 мол.% (Fe+Ni)+14 мол.% C;
- 2) 84 мол.% (Fe+Ni)+16 мол.% O;
- 3) 84 мол.% (Fe+Ni)+ 7 мол.% S +9 мол.% H;
- 4) 85 мол.% (Fe+Ni)+ 6 мол.% Si +9 мол.% H.

- Chen (2012, 2014) и Prescher (2015): сплав Fe-C полностью объясняет скорости сейсмических волн и модуль Пуассона.
- До 2/3 земного углерода – в ядре?



Концентрация углерода, необходимая для объяснения плотности внутреннего ядра

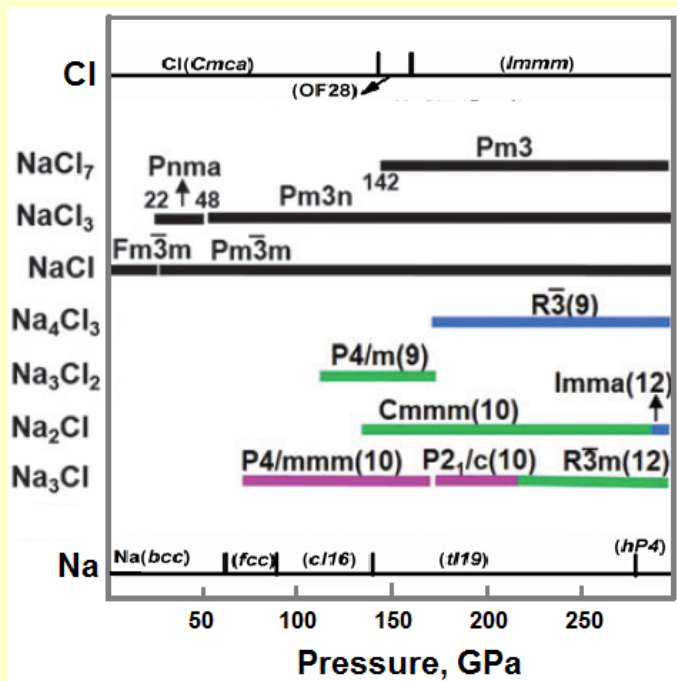
[Бажанова З.Г., Оганов А.Р., Джанола О., УФН 182, 521-530 (2012)].

[Бажанова З.Г., Ройзен В.В., Оганов А.Р., УФН 187, 1105-1113 (2017)].

Необычная химия самого обычного вещества

Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , NaCl , NaCl_3 , NaCl_7 устойчивы под давлением

[Zhang W., Oganov A.R., et al. *Science* 342, 1502-1505)]

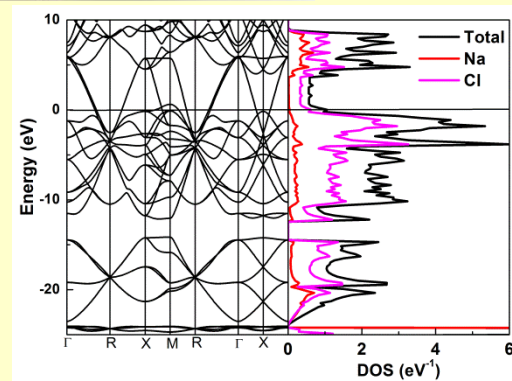
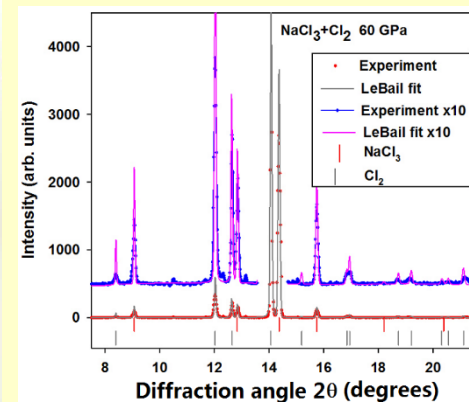
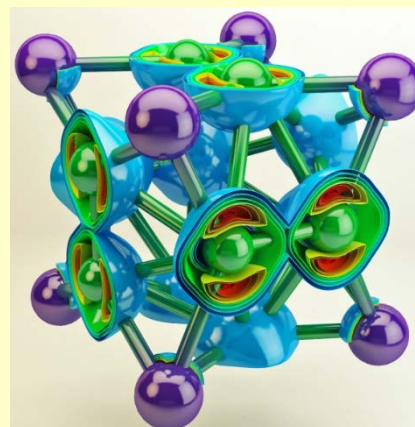


Области устойчивости хлоридов натрия

Химические аномалии:

Двухвалентный хлор в Na_2Cl .

Сосуществование металлических и ионных блоков в Na_3Cl .

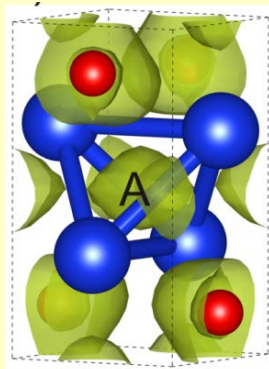
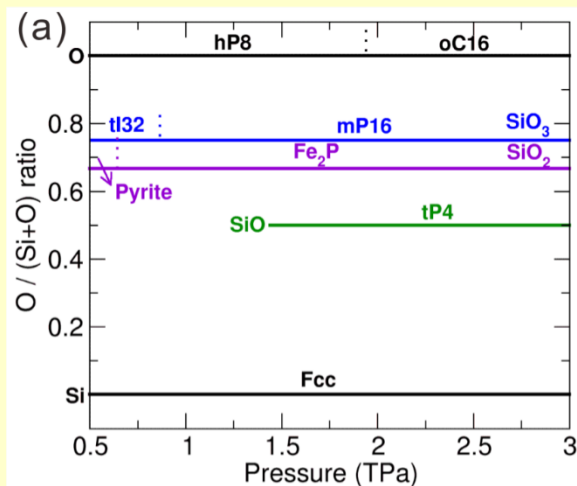


NaCl_3 : атомная и электронная структура, и дифракционный спектр

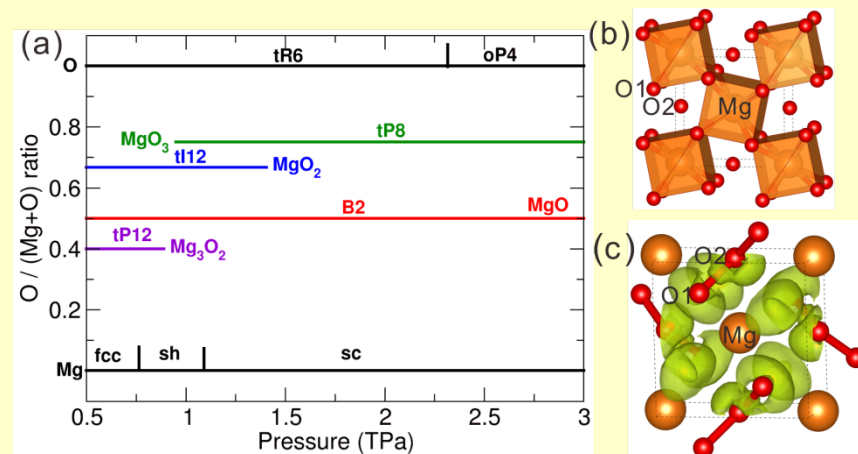
[Zhang, Oganov, et al., *Science* (2013)]

[Saleh & Oganov, *PCCP* (2015)]

“Запрещенные” MgO_2 , Mg_3O_2 , SiO , SiO_3 стабильны при планетных давлениях



Фазовая диаграмма системы Si-O и структура SiO (Niu & Oganov, 2015)



Фазовая диаграмма системы Mg-O и структура MgO_3 (Niu & Oganov, 2015; Zhu & Oganov, 2013)

Эксперимент:

[Lobanov S. et al., *Sci. Rep.* 5, 13582 (2015)].

Niu H., Oganov A.R., Chen X., Li D., *Sci. Rep.* 5, 18347 (2015).

Zhu Q., Oganov A.R., Lyakhov A.O., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 7796-7700 (2013).

Универсальная пост-пост-перовскитная $Pnma$ -структура

[Xu C., Oganov A.R. et al., *Phys. Rev. B* 91, 020101 (2015)]

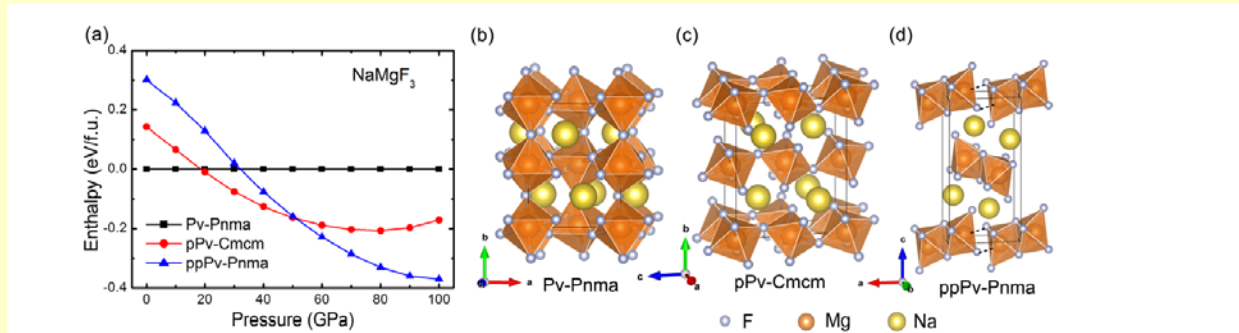
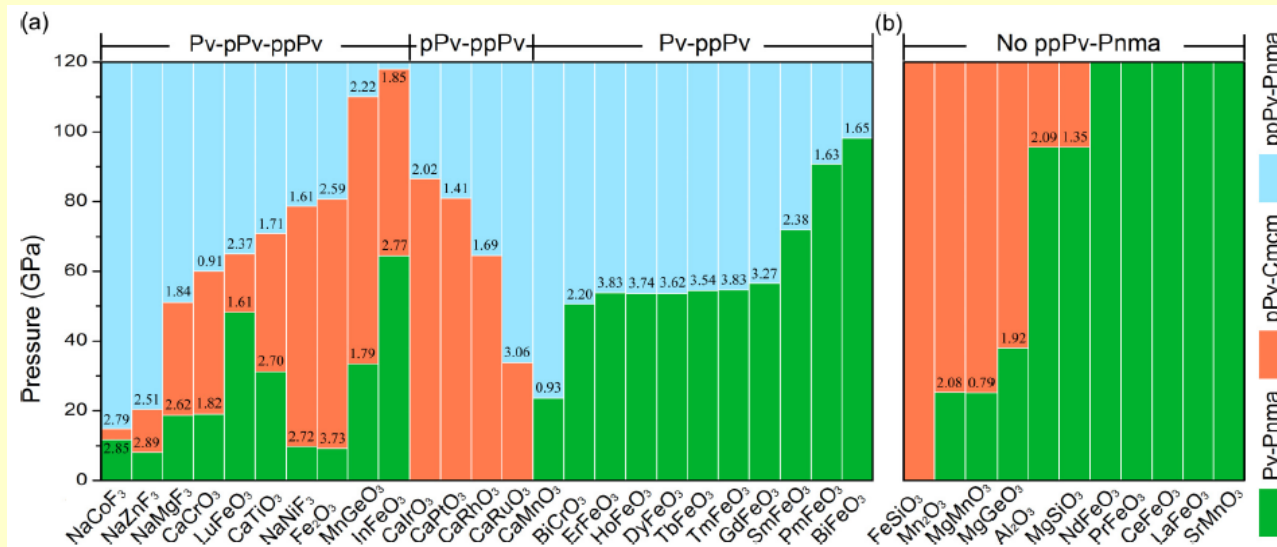


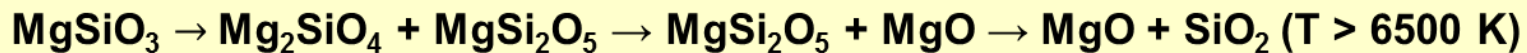
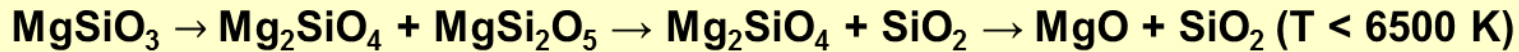
FIG. 2: (Color online). Pressure dependence of the enthalpy of the Pv- $Pnma$, pPv- $Cmcm$ and ppPv- $Pnma$ phases of NaMgF₃ (Panel (a)), along with the schematization of (b) the Pv- $Pnma$, (c) pPv- $Cmcm$ and (c) and (d) ppPv- $Pnma$ crystallographic structures. Note that the enthalpy of the Pv- $Pnma$ phase has been set to be zero for any pressure in Panel (a).

NaMgF₃ пост-пост-перовскит и его стабильность для NaMgF₃. Независимо экспериментально открыт Сrichton (2015)



Области стабильности перовскита, пост- и пост-пост-перовскита

При сверхвысоком давлении MgSiO_3 пост-перовскит распадается



Многостадийный распад должен обусловить сложную внутреннюю структуру супер-Земель

[Niu H., Oganov A.R., Chen X., Li D., *Sci. Rep.* 5, 18347 (2015)].

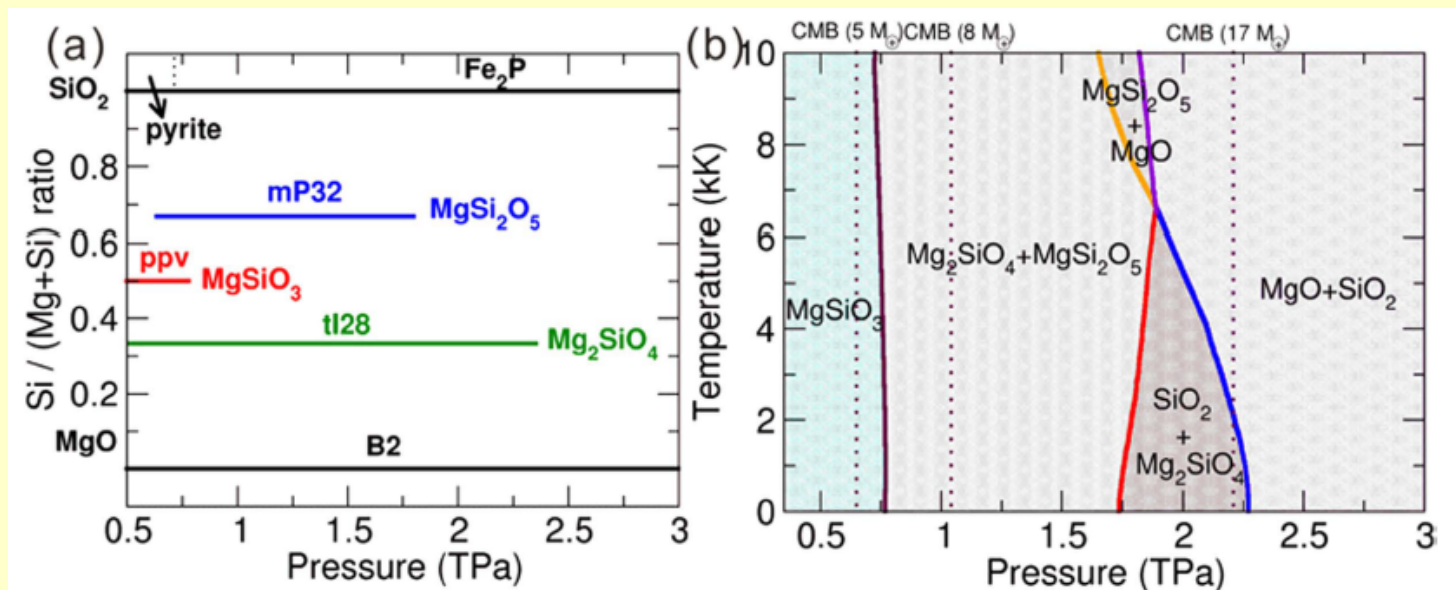
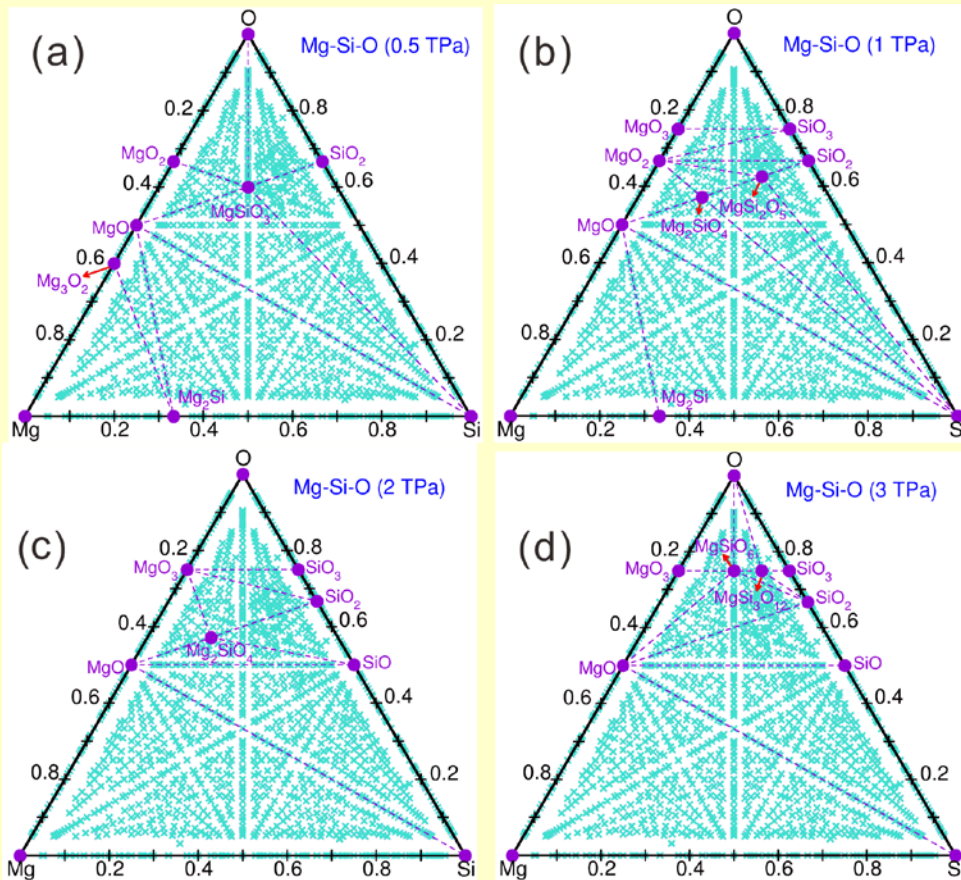
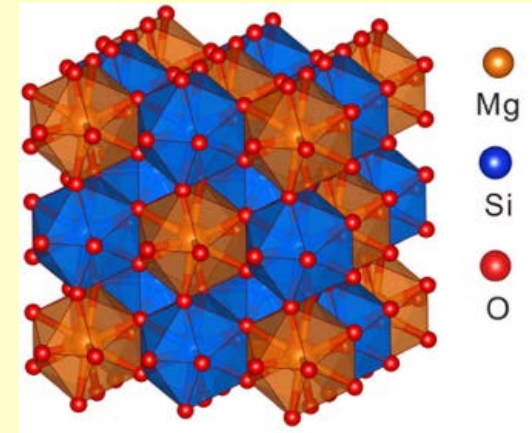


Figure 4. (a) Pressure-composition phase diagram of the pseudo-binary MgO-SiO₂ system. (b) P-T phase diagram of MgSiO₃. The core-mantle boundary (CMB) pressures of super-Earths and mega-Earths with 5, 8 and 17 M_⊕ are also plotted by vertical dashed lines.

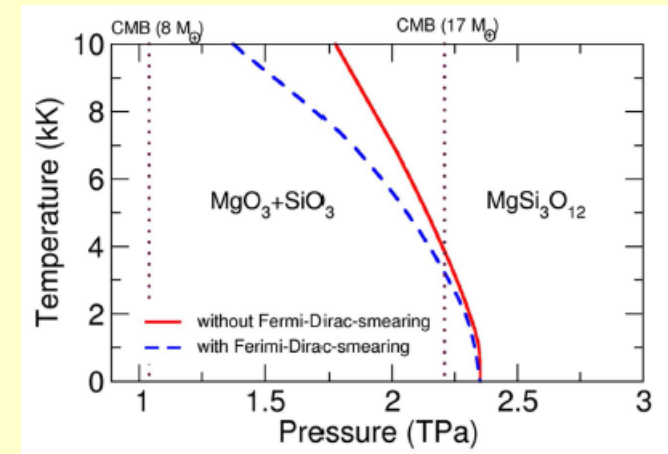
Необычные соединения $\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$ и MgSiO_6 стабильны при давлениях мантий супер-Земель



Фазовая диаграмма системы Mg-Si-O [Niu H., Oganov A.R., Chen X., Li D., *Sci. Rep.* 5, 18347 (2015)].



Структура $\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$



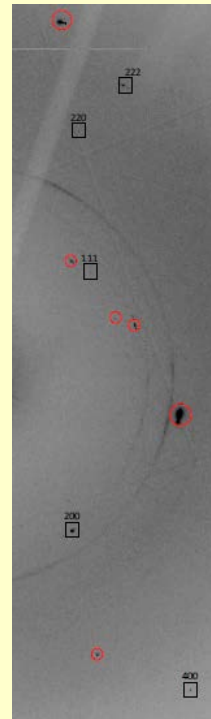
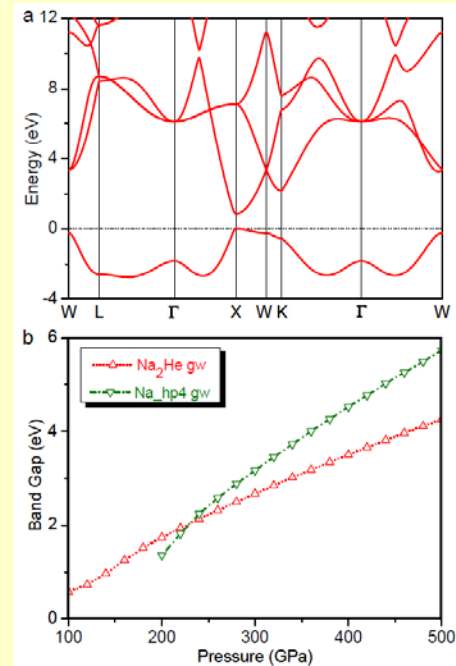
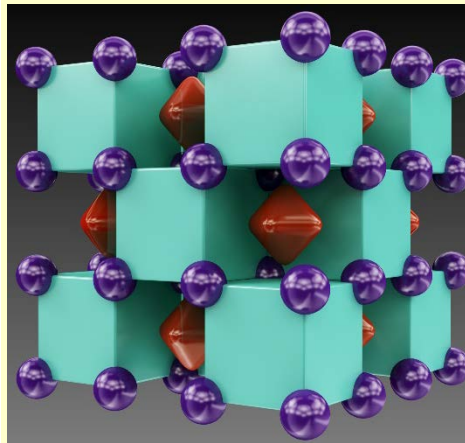
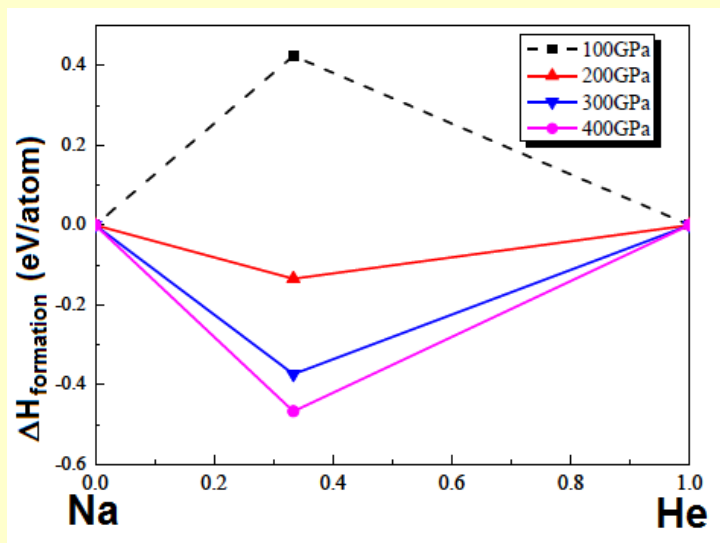
Фазовая диаграмма $\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$

Химия гелия

(Dong, Oganov, Goncharov, *Nature Chemistry* 2017)

Na-He

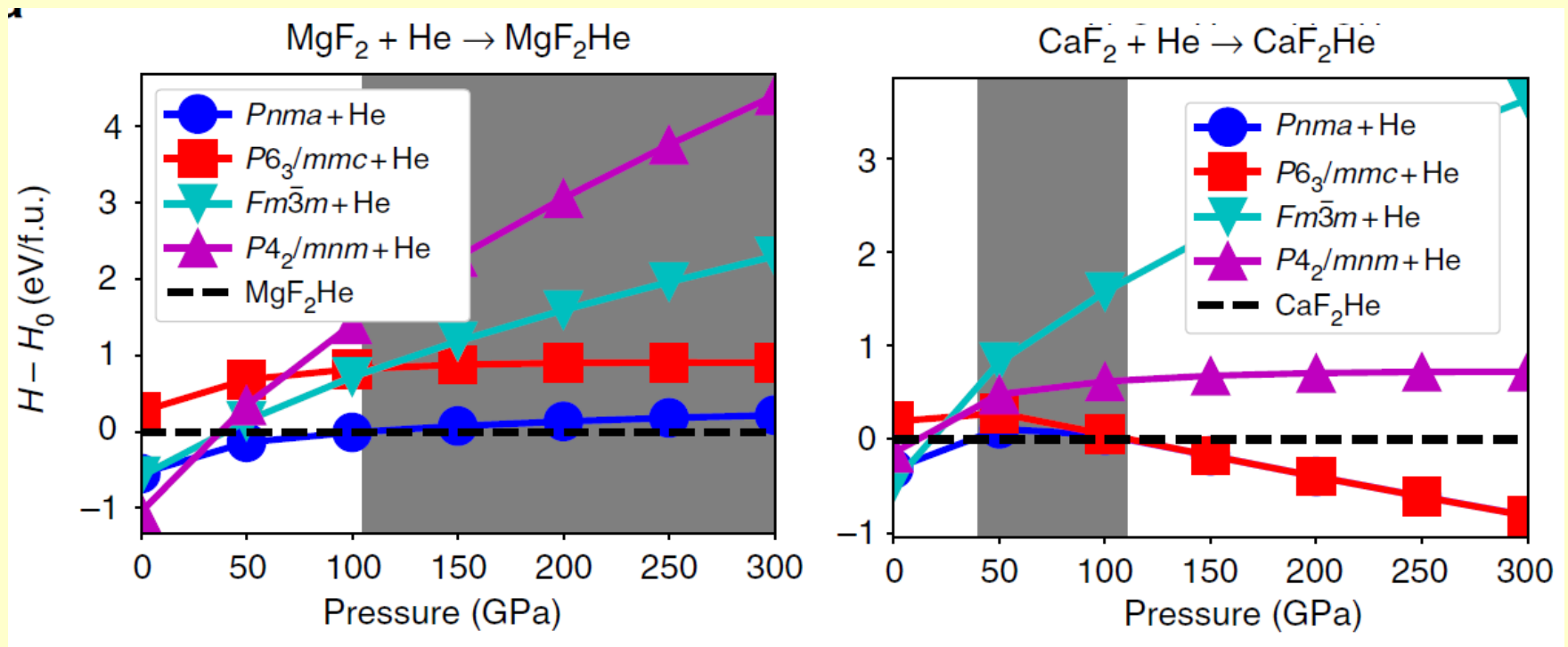
- He – второй по распространенности элемент во Вселенной (24 вес.%).
- Потенциал ионизации = 24.39 эВ (рекорд!)
сродство к электрону = 0.08 эВ.
- He имеет стабильных соединений при нормальных условиях. Под давлением образует несколько ван-дер-ваальсовых соединений, например, NeHe_2 (Loubeyre et al., 1993).



1. Na_2He стабилен при >113 ГПа, по меньшей мере до 1000 ГПа.
2. Стабилизируется введением акцептора электронной пары. Na_2HeO – стабилен при >14 ГПа.

Инертные газы не инертны под давлением (Liu et al., *Nature Comm.* 2018)

- Гелий вступает в реакции с Na, Na₂O, H₂O, SiO₂, MgF₂, CaF₂, ...
- Инертные газы могут удерживаться в мантии (и коре?) Земли.



4. Углерод в мантии Земли



Oganov A.R., et al. (2006). *EPSL* 241, 95-103.

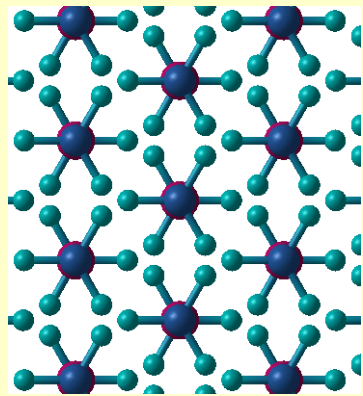
Oganov A.R., et al. (2008). *EPSL* 273, 38-47.

Oganov A.R., Hemley R.J., Hazen R.M., Jones A.P. (2013). *Rev. in Miner. and Geochem.* 75, 47-77.

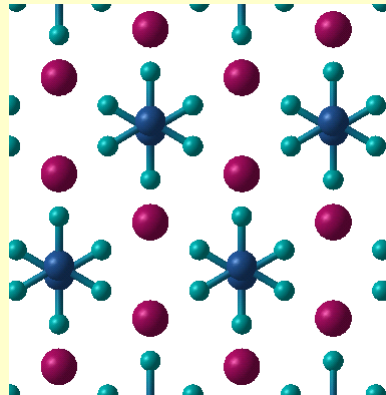
Pickard C.J., Needs R.J. (2015). *Phys. Rev. B* 91, 104101.

Yao X., Oganov A.R., et al. (2018). Submitted

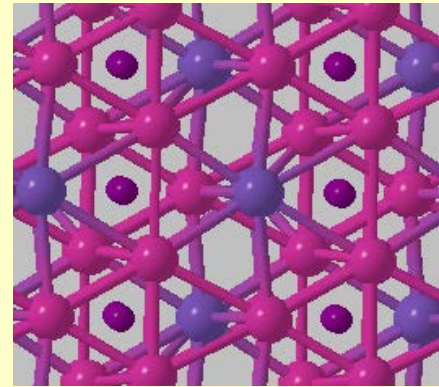
Новые карбонатные фазы – главные резервуары окисленного углерода в мантии Земли



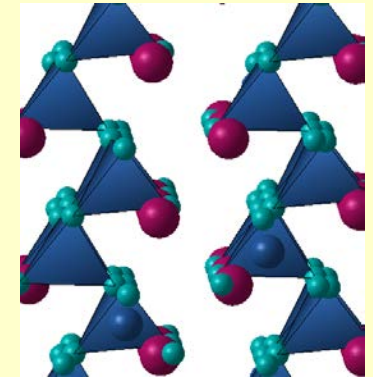
Кальцит
0-2 ГПа



Арагонит
2-42 ГПа



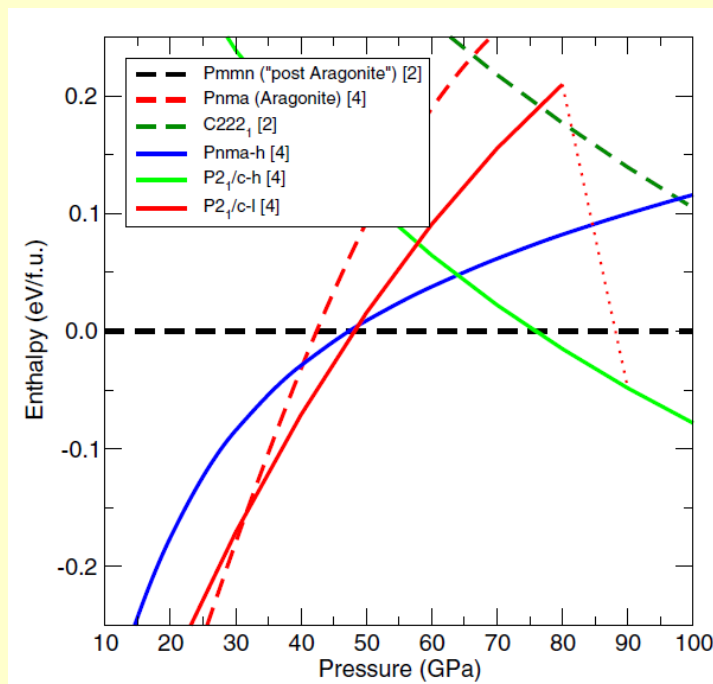
Пост-арагонит
42-137 ГПа



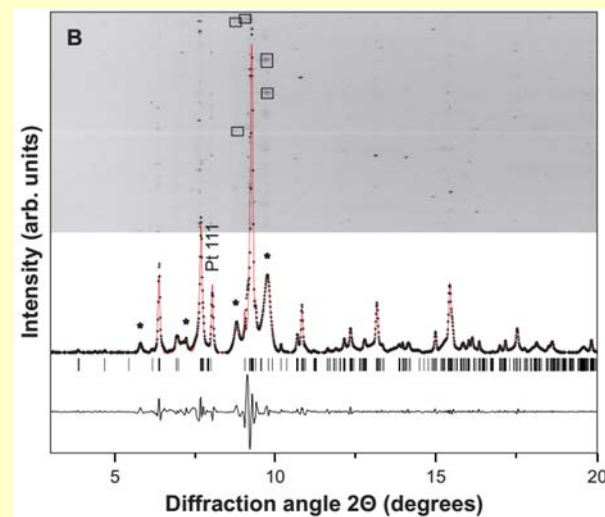
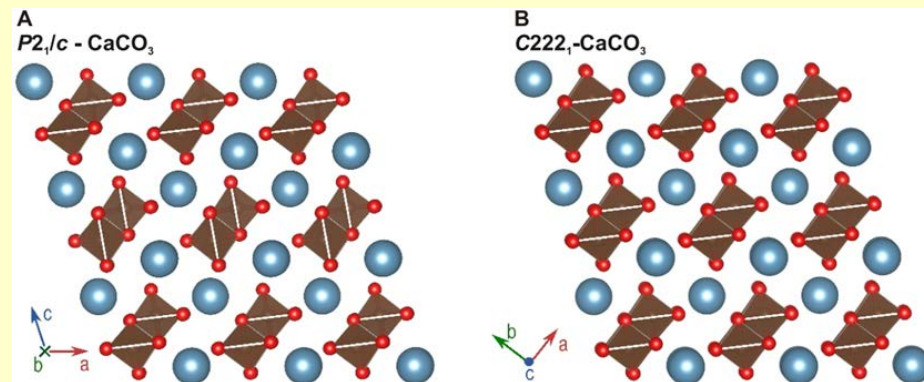
$C222_1$
>137 ГПа

- Ono et al. (2005) открыл пост-арагонит, не смог расшифровать его структуру.
- Oganov et al. (2006) предсказали структуру пост-арагонита и $C222_1$ фазу, в согласии с экспериментом.
- Pickard & Needs (2015) – подтвердили пост-арагонит, нашли еще 2 фазы. Одна из них ($P2_1/c$) более стабильна, чем $C222_1$ и так же согласуется с экспериментом.
- Lobanov & Oganov (2017) экспериментально подтвердили $P2_1/c$ и смоделировали фазовый переход.

Новая $P2_1/c$ структура CaCO_3 : очень похожа на $C222_1$

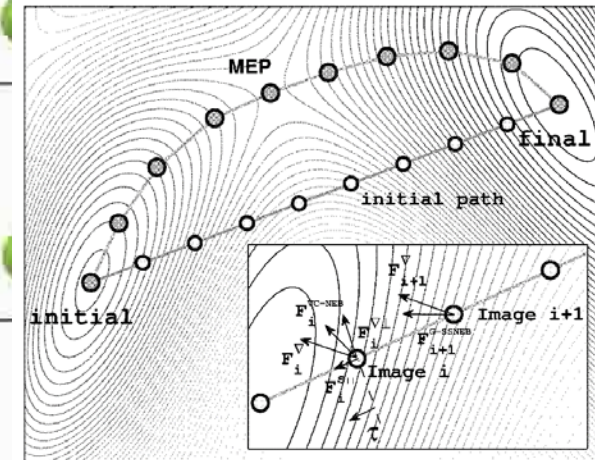
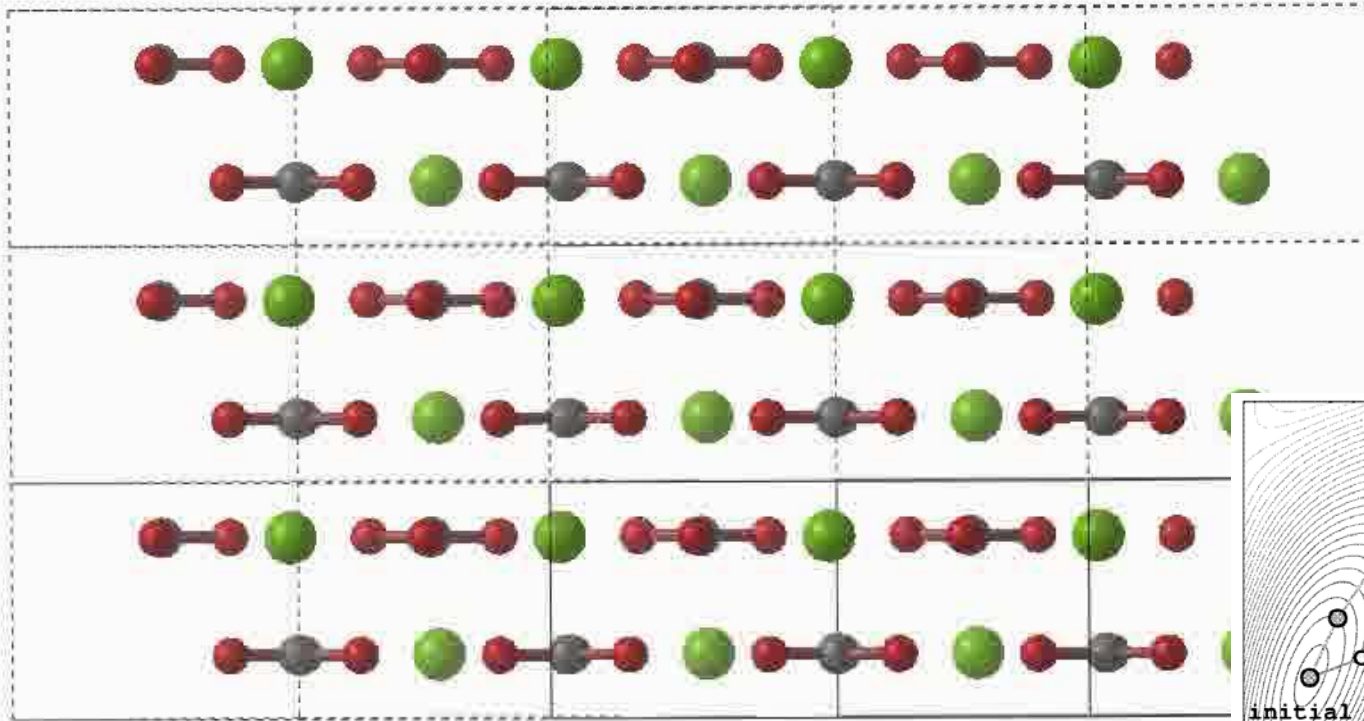


Pickard C.J., Needs R.J. (2015). Phys. Rev. B91, 104101.



Lobanov S.L., Oganov A.R., et al., Phys. Rev. B (2017).

Механизм sp^2 - sp^3 перехода в CaCO_3 : из пост-перовскита в $P2_1/c$

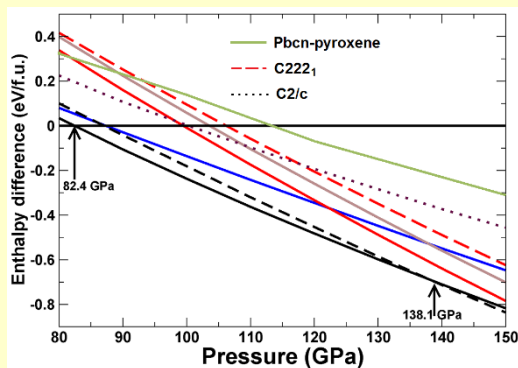


- Геометрическое отображение структур (Stevanovic, 2017).
- Метод упругой ленты для фазовых переходов (Qian & Oganov, 2013).

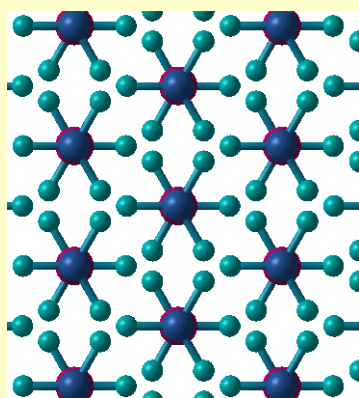
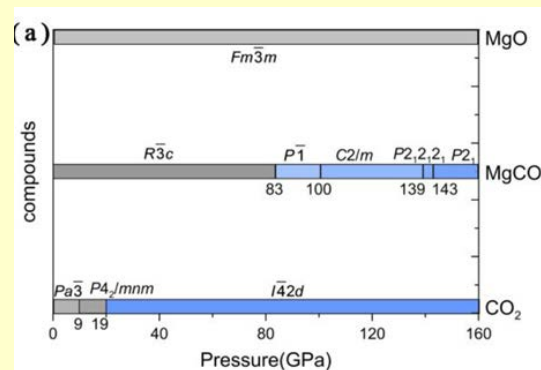
MgCO₃ под давлением принимает сложные структуры



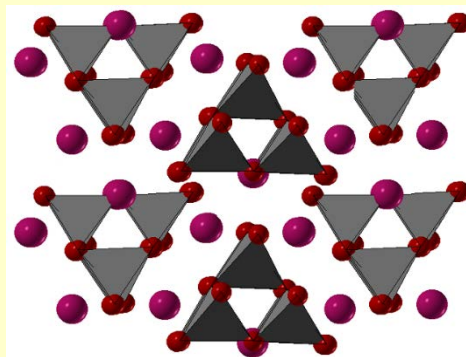
- Isshiki (Nature 2003) – открыл фазу II, не смог расшифровать структуру.
- Skorodumova (2005), Panero (2008) – интуитивные модели структур.
- Oganov (2008) – предсказание структур фаз II и III, согласие с экспериментом.
- Pickard & Needs (2015) – подтвердили фазы II и III, предсказали еще 2 фазы.



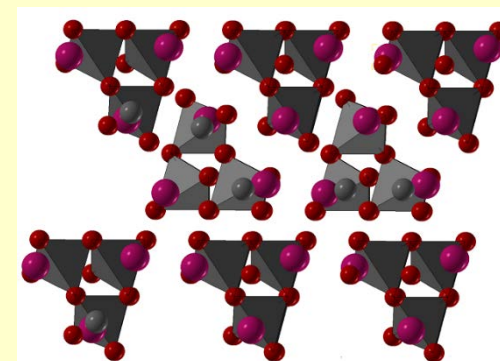
Много структур с близкими энтальпиями



Магнезит

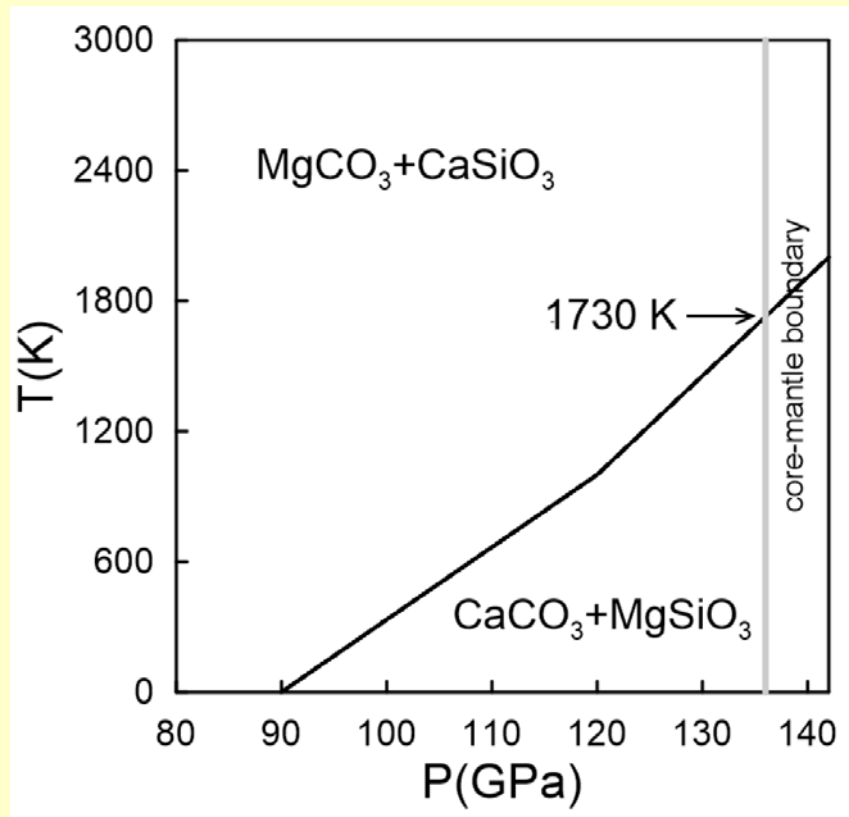
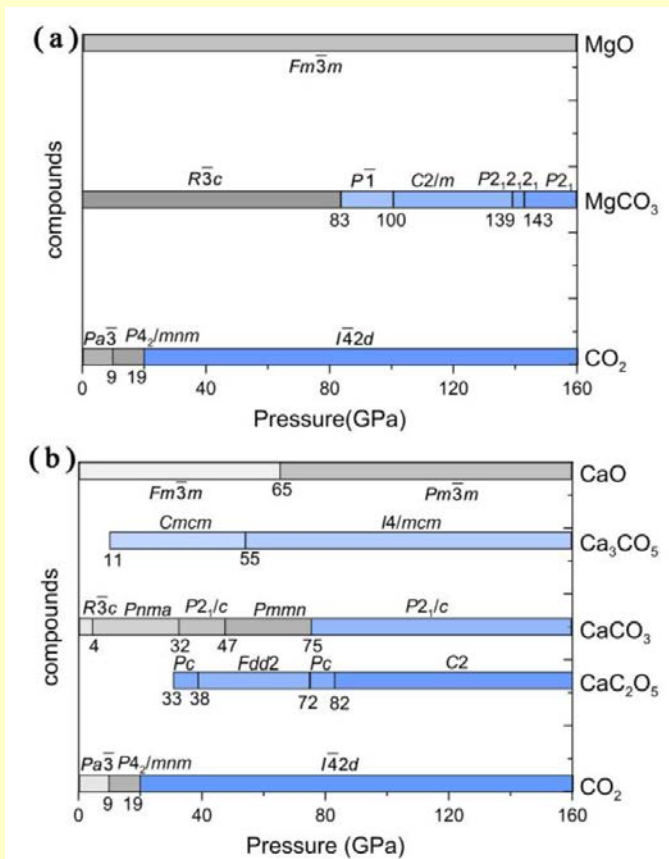


фаза II, $C2/m$,
82-138 ГПа



фаза III, $P2_1$,
138-160 ГПа

Предсказаны новые карбонаты Ca_3CO_5 и CaC_2O_5 . В условиях мантии существует только MgCO_3 (Yao & Oganov, 2018)

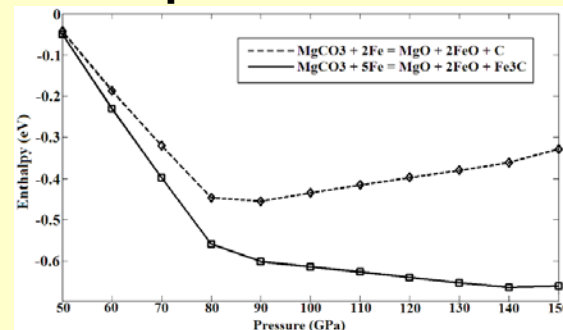
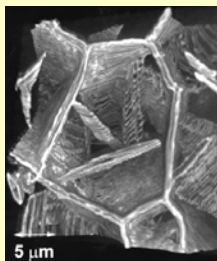


CO_4 -группы возникают уже при 11 ГПа (в Ca_3CO_5)

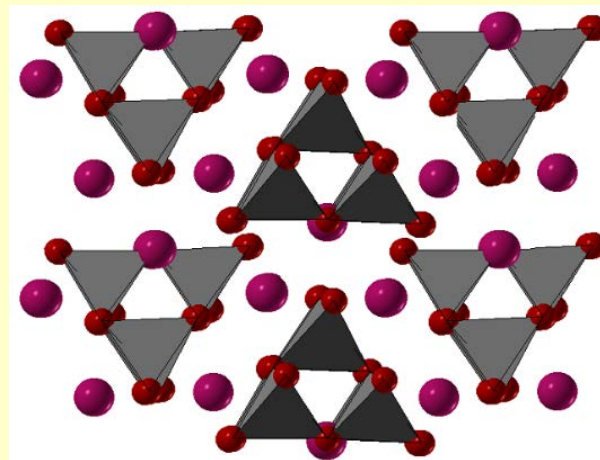
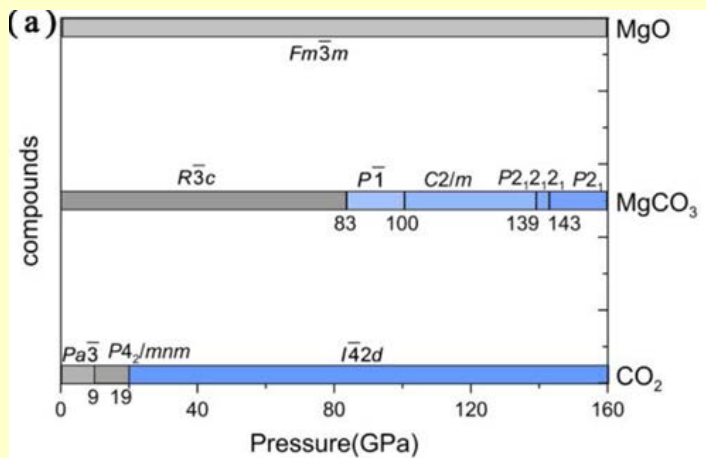
Pickard & Needs (2015) пришли к выводу, что при давлениях свыше 100 ГПа будет доминировать CaCO_3 . Учет температуры приводит к обратному выводу

Углерод в мантии Земли

Восстановительные условия: при $p > 47$ ГПа должен образовываться цементит (Fe_3C).



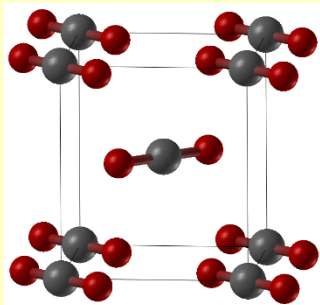
Окисленный углерод (зоны субдукции): MgCO_3 (Yao & Oganov, 2018).
Несколько фазовых переходов. CO_4 -группы при давлениях свыше 83 ГПа.



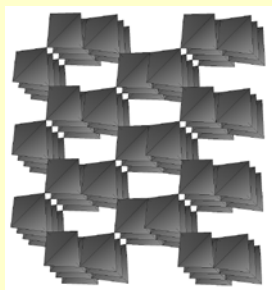
[Oganov A.R., Hemley R.J., Hazen R.M., Jones A.P. (2013). *Rev. in Miner. and Geochem.* 75, 47-77]

Есть ли в мантии CO₂?

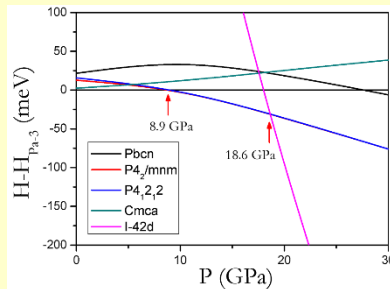
CO₂



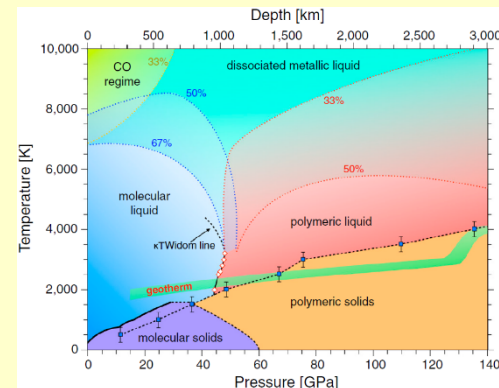
Фаза низкого давления



β-кристобалит
P-42d



Полимерная фаза CO₂ стабильна при $P > 19$ ГПа



Кривая плавления CO₂ (Boates et al., PNAS 2012)

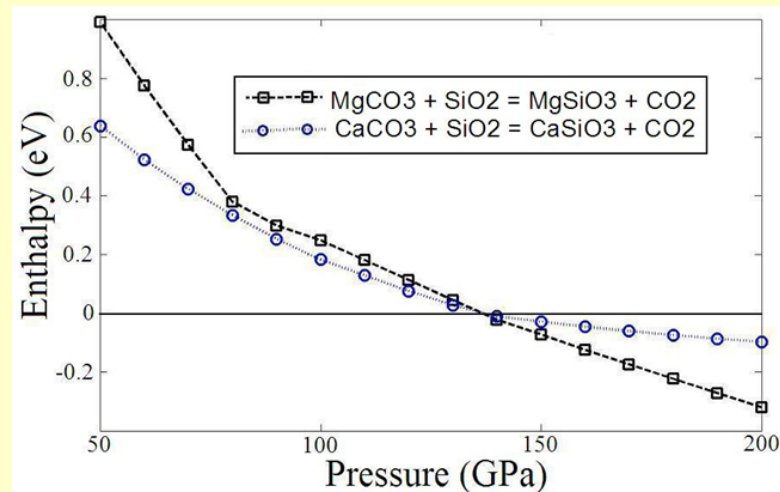
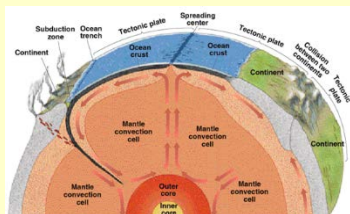
•CO₂ может возникать только при реакции карбонатов с SiO₂, только в слое D". Т.е. в базальтовой части субдуцированной литосферы.

•Температура плавления CO₂ в слое D" $T_m=4000$ К при 135 ГПа – т.е. в слое D" CO₂ во флюидном состоянии.

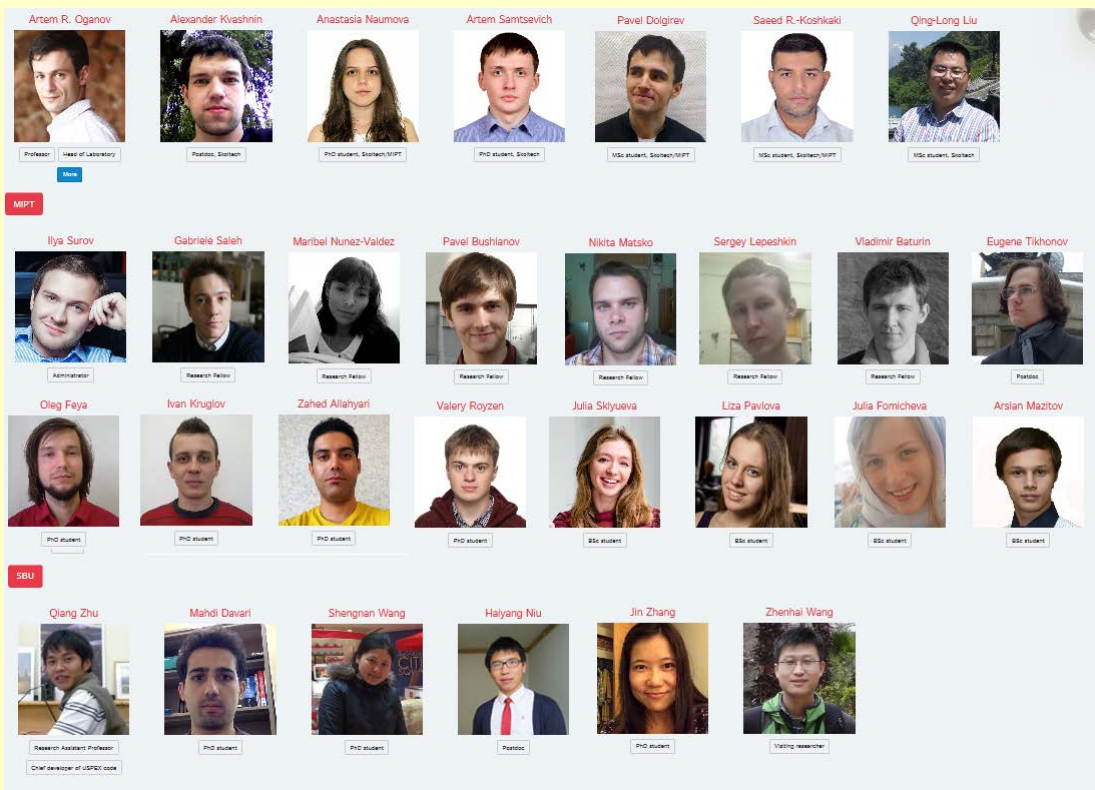
•Узкие зоны реологически ослабленной мантии – важны для тектоники плит?

•

•CO₂ не может производиться в мантиях меньших планет (Меркурий, Марс, Венера) – объяснение отсутствия тектоники плит?



Наша команда:



Экспериментальное подтверждение:



А. Гончаров



М. Еремец



A. Lyakhov



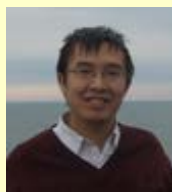
Q. Zhu



X.F. Zhou



W. Zhang



X. Dong



G.R. Qian



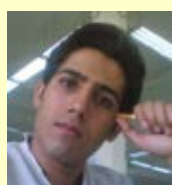
H. Niu



J. Zhang

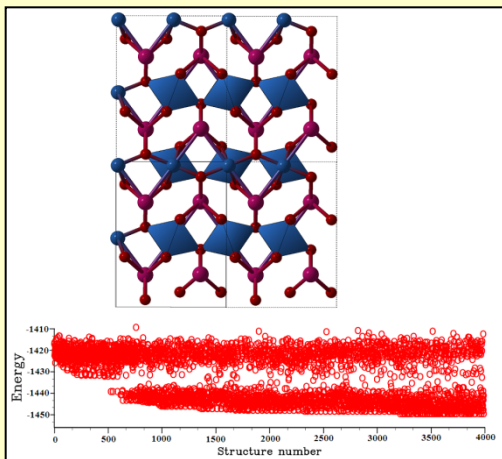


S.Y. Yu

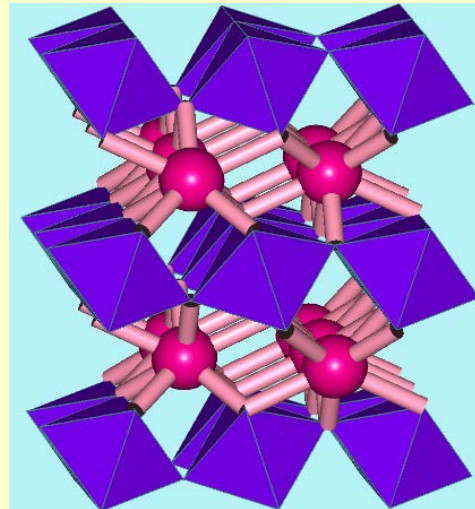


M. Davari

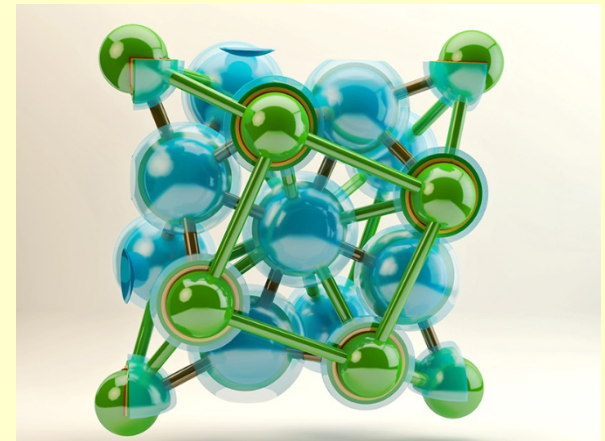
Используя новые предсказательные методы, мы получили мощное средство изучения планетных недр



1. Эволюционное предсказание кристаллических структур

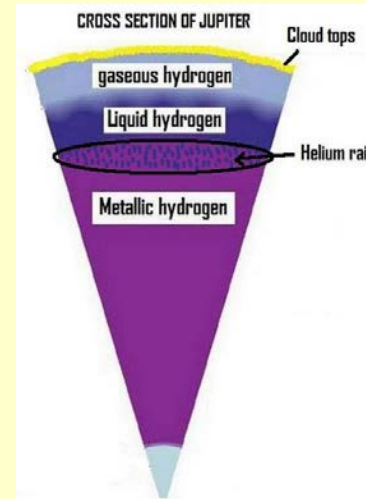
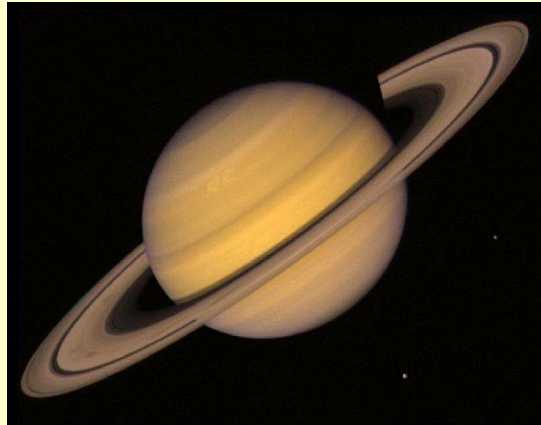


2. Пост-перовскит и слой D''

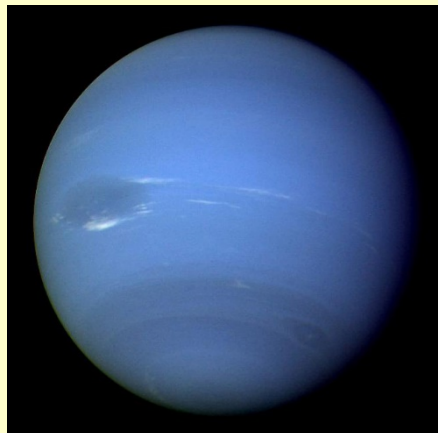
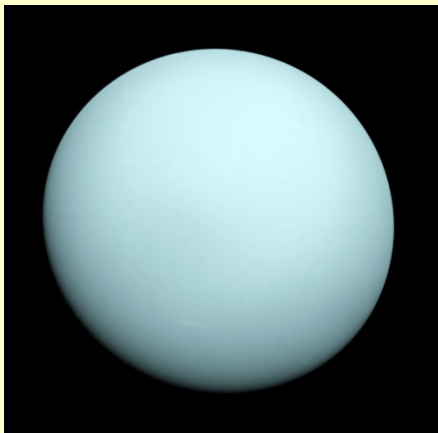


3. Неожиданные химические соединения

О планетах-гигантах



- Юпитер и Сатурн: $H:He = 75:24$.
- Избыточный тепловой поток Сатурна и Юпитера.
- «Гелиевый дождь»?



- Уран и Нептун: $H_2O:CH_4:NH_3 = 59:33:8$.
- Избыточный тепловой поток Нептуна.
- «Алмазный дождь» на Нептуне?