

Ab initio studies in High Pressure Geochemistry

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Daniel Yong Chu Jung
Dipl. Natw. ETH
born 19. October 1978
citizen of Boniswil (AG)

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Artem R. Oganov, ETH Zürich & Moscow State University, examiner

Prof. Dr. Max W. Schmidt, ETH Zürich, co-examiner

Prof. Dr. John P. Brodholt, University College London, co-examiner

Prof. Dr. Denis Andrault, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand, co-examiner

Abstract

In this present thesis, the solid solution behaviour of the Earth's lower mantle minerals at high pressure has been investigated, using *ab initio* simulations and thermodynamic modelling.

The structures and energetics of CaSiO_3 perovskite in the pressure range of the Earth's lower mantle have been studied. At zero Kelvin temperature the cubic ($Pm\bar{3}m$) CaSiO_3 perovskite structure is unstable in the whole pressure range, at low pressures the orthorhombic ($Pnam$) structure is preferred. At 14.2 GPa a phase transition to the tetragonal ($I4/mcm$) phase takes place. The CaIrO_3 -type structure is not stable for CaSiO_3 . The results also rule out the possibility of decomposition into oxides.

The reciprocal solubilities of MgSiO_3 and CaSiO_3 perovskites were calculated for the Earth's lower mantle at pressures from 25 to 100 GPa. The solubility of Ca in MgSiO_3 results to be less than 0.02 atoms per formula unit, the solubility of Mg in CaSiO_3 is even lower, and, most important, the extent of solid solution decreases with pressure. To dissolve CaSiO_3 perovskite completely in MgSiO_3 perovskite, a solubility of 7.75 or 2.28 mol% would be necessary for a fertile pyrolitic or a depleted harzburgitic mantle. For any reasonable geotherm, two separate perovskites will exist in a fertile mantle, but at the solidus, CaSiO_3 perovskite might completely dissolve in MgSiO_3 perovskite in a depleted mantle with <1.25 wt% CaO. These implications may be modified if Ca solubility in MgSiO_3 is increased by other major mantle constituents such as Fe and Al.

The MgSiO_3 perovskite – corundum system was studied in the pressure range of the Earth's lower mantle (25-140 GPa). The calculated solvus agrees with the experimental findings qualitatively, but generally, our model overestimates the temperature. Even though the phase transition of MgSiO_3 perovskite to the CaIrO_3 structure reduces the alumina solubility significantly, more alumina than present in the lower mantle can be dissolved in MgSiO_3 at all mantle conditions. To overcome the difficulties of the point defect approach, double defect effective cluster interactions have been used to run large-scale Monte Carlo simulation. This allows a temperature-, pressure- and composition-dependent analysis of the mixing energies in the solid solution of the MgSiO_3 perovskite and Al_2O_3 corundum system. This, in turn then will be used to refine our approximate model of mixing from static simulations.

Using an *ab initio* evolutionary algorithm (USPEX), structures of xenon oxides at high pressures (100 GPa) have been explored. XeO and XeO_2 have been found to be energetically favoured at the given conditions. Calculations on the decomposition into pure xenon and oxygen show their wide pressure stability field. In the Xe-Si-O system the $\text{Xe}_4\text{Si}_2\text{O}_8$ structure has been found to be the least unstable towards decomposition into the oxides of all the investigated compositions.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Mischverhalten von Mineralien des Erdmantels unter hohem Druck untersucht. Dafür wurden *ab initio* Simulationen und thermodynamische Modellierungen verwendet.

Die Strukturen und Energien von CaSiO_3 -Perovskit wurde im Druckbereich des unteren Mantel der Erde untersucht. Bei einer Temperatur von 0 K ist die kubische ($Pm\bar{3}m$) Perovskit-Struktur im ganzen Druckbereich instabil, bei tiefem Druck wird die orthorhombische ($Pnam$) Struktur bevorzugt. Über 14.2 GPa findet die Phasenumwandlung zur tetragonalen ($I4/mcm$) Struktur statt. Der CaIrO_3 Strukturtyp ist nicht stabil für CaSiO_3 , und unsere Resultate schliessen auch eine Zersetzung in Oxide aus.

Die gegenseitigen Löslichkeiten von MgSiO_3 - und CaSiO_3 -Perovskit wurden im Druckbereich von 25-100 GPa berechnet. Die Löslichkeit von Ca in MgSiO_3 ist kleiner als 0.02 Atome pro Formeleinheit, die Löslichkeit von Mg in CaSiO_3 ist noch kleiner, und die Löslichkeit geht mit Erhöhung des Drucks zurück. Um CaSiO_3 -Perovskit komplett in MgSiO_3 -Perovskit zu lösen, würde eine Löslichkeit von 7.75 mol% für einen fertilen pyrolitischen Mantel und 2.28 mol% für einen harzburgitischen Depleted Mantel nötig sein. Für jeden sinnvollen Geotherm werden zwei separate Perovskite in einem fertilen Mantel existieren. Aber am Solidus in einem Depleted Mantel mit <1.25 wt% CaO, könnte der CaSiO_3 -Perovskit komplett in MgSiO_3 -Perovskit gelöst sein. Dies kann sich ändern, falls die Ca Löslichkeit in MgSiO_3 erhöht werden kann durch Beimischung von Fe und Al, welche ebenfalls im Erdmantel vertreten sind.

Das MgSiO_3 -Perovskit – Korund System wurde im Druckbereich des Erdmantels von 25-140 GPa untersucht. Der berechnete Solvus stimmt qualitativ mit den Experimenten überein, überschätzt aber allgemein die Temperatur. Obwohl der Phasenübergang von MgSiO_3 -Perovskit zur CaIrO_3 Struktur die Aluminium Löslichkeit signifikant verringert, kann bei allen Mantel Bedingungen mehr Aluminium gelöst werden, als im unteren Mantel verfügbar ist. Um die Schwierigkeiten des Punktdefekt-Ansatz zu überwinden, wurden *Double Defect Effective Cluster Interactions* benutzt, um grosse Monte-Carlo-Simulationen laufen zu lassen. Dies erlaubt eine temperatur-, druck- und zusammensetzungsabhängige Analyse der Mischenergien im Lösungs-Mischbereich von MgSiO_3 -Perovskit and Al_2O_3 -Korund, was wiederum die Verfeinerung unseres statischen Mischmodell erlaubt.

Unter Benutzung eines Evolutionären Algorithmus (USPEX) wurden Strukturen von Xenonoxiden unter hohem Druck (100 GPa) untersucht. XeO und XeO_2 wurden unter diesen Bedingungen als energetisch stabil befunden. Berechnungen über die Zersetzung in reines Xenon und Sauerstoff zeigen deren breites Stabilitätsfeld. Im Xe-Si-O System wurde die $\text{Xe}_4\text{Si}_2\text{O}_8$ Struktur als am wenigsten energetisch ungünstige Struktur gefunden, sie ist aber nicht stabil gegenüber der Zersetzung in die Oxide.