

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Марченко Екатерина Игоревна

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНТИЙНЫХ
ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор РАН
Еремин Николай Николаевич

Москва-2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ МАНТИИ ЗЕМЛИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	8
1.1 Минеральные фазы нижней мантии	10
1.2 Собственные фазы алюминия в мантии	24
1.3 Фазы-концентраторы хрома в мантии	30
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	34
2.1 Современные методы полуэмпирического, квантово-химического моделирования и эволюционного предсказания кристаллических структур, используемые при расчетах	34
2.2 Разработка собственной модели межатомных потенциалов для моделирования вхождения редкоземельных элементов в структуры мантийных перовскитов в рамках полуэмпирического подхода на примере твердых растворов монацита, ксенотима и рабдофана	39
ГЛАВА 3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	65
3.1 Исследование характера распределения редкоземельных элементов в нижнемантийных перовскитах (CaSiO_3 , MgSiO_3) и магнезиевюстите, как потенциальных фазах-концентраторах редкоземельных элементов	65
3.2 Влияние упорядочения катионов железа и кремния по октаэдрическим позициям в твердом растворе скиагит – Fe-мэйджорит на структуру и упругие свойства	67
3.3 Вхождение калия и натрия в CaSiO_3 и MgSiO_3 перовскиты в диапазоне давлений 18-25 ГПа и температур 1873-2223 К	70
3.4 Вхождение хрома в CaSiO_3 и MgSiO_3 в диапазоне давлений и температур 18-25 ГПа и температур 1873-2223 К	73
3.5 Уточнение фазовой диаграммы для CaAl_2O_4 . Поиск новых кристаллических структур в системе Ca-Al-O методами эволюционного моделирования	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Возможность использования прогрессирующих вычислительных методов и постоянно возрастающих компьютерных мощностей позволяет проводить математические эксперименты, в ряде случаев значительно упрощающие и дополняющие результаты экспериментальных исследований. Поскольку в отношении фазового и химического состава глубинных оболочек Земли на сегодняшний день остается ряд вопросов, а проведение экспериментов в необходимом термодинамическом диапазоне зачастую затруднительно, методы атомистического, квантово-химического моделирования и эволюционного предсказания кристаллических структур позволяют существенно дополнить имеющиеся данные о химическом и минеральном составе мантии Земли. Также заметим, что все природные объекты представляют собой твердые растворы. Хорошо известно, что эффекты упорядочения ионов по кристаллографическим позициям сильно влияют на физические свойства структур переменного состава. К сожалению, влияние упорядочения примесных элементов в мантийных фазах на их структуры и физические свойства изучено на сегодняшний день в литературе относительно слабо. Вместе с тем, методы теоретического моделирования кристаллических структур в сверхъядерных больших размерах позволяют приблизиться к реальным системам, в отличие от приближения виртуально усредненного кристалла в традиционном рентгеновском эксперименте.

Поиск новых минеральных фаз при высоких температурах и давлениях является не менее актуальной задачей в области изучения вещества мантии. Из существующих на сегодняшний день подходов к предсказанию новых кристаллических структур большое распространение получил эволюционный алгоритм, реализованный в программном комплексе USPEX [Oganov and Glass, 2006; Oganov et al., 2011; Lyakhov et al., 2013]. Этот алгоритм позволяет предсказывать кристаллические структуры соединений, используя только данные о химическом составе. Все это делает актуальным фундаментальные исследования в области теоретического моделирования состава глубинных оболочек мантии Земли и определило цели и задачи настоящей работы.

Цели и задачи работы

Основными целями работы являлись:

1. Уточнение химического состава фаз глубинных оболочек Земли и расчет количественного распределения примесных элементов в них методами атомистического и квантово-химического моделирования.
2. Предсказание вероятных, ранее неизвестных кристаллических структур фаз мантии с использованием эволюционного алгоритма программы USPEX.

Для достижения целей работы были поставлены следующие задачи:

1. Создание трансферабельной модели потенциалов межатомного взаимодействия, применимой для моделирования основных нижнемантийных мантийных фаз (CaSiO_3 и MgSiO_3 , $(\text{Mg,Fe})\text{O}$) содержащих различные примесные элементы, в том числе редкоземельные.
2. Проведение теоретической оценки количественного распределения натрия, калия, хрома и редкоземельных элементов по главным минеральным фазам нижней мантии с учетом различных схем дефектообразования.
3. Исследование влияния степени упорядочения железа в катионной подрешетке твердого раствора скиагит – Fe-мэйджорит на его упругие и кристаллографические характеристики.
4. Предсказание вероятных кристаллических структур соединений в системе Ca–Al–O с использованием эволюционного алгоритма, реализованного в программном комплексе USPEX и уточнение фазовой диаграммы CaAl_2O_4 во всем диапазоне давлений, вплоть до границы нижняя мантия – ядро.

Научная новизна работы

Разработана трансферабельная модель потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования вхождения редкоземельных элементов (РЗЭ) и плутония в структуры кислородных соединений. В качестве основы была разработана собственная модель для твердых растворов монацитов, ксенотимов и рабдофанов. Показано, что разработанная модель обладает лучшими предсказательными возможностями, чем все опубликованные в литературе модели. Модель была дополнена парными потенциалами для алюминия, хрома, натрия, калия для моделирования вхождения этих элементов в качестве примеси в фазы нижней мантии.

Теоретически оценены изоморфные емкости основных нижнемантийных фаз по ряду примесных элементов. Обосновано возможное появление собственных фаз кальция и алюминия.

Для твердого раствора скиагит – Fe-мэйджорит методами теоретического моделирования в сверхъядчейках впервые показано влияние степени упорядочения катионов по кристаллографическим позициям на характеристики твердого раствора, что позволило объяснить нелинейные зависимости метрических характеристик этих твердых растворов, наблюдаемые экспериментально.

С помощью эволюционного алгоритма USPEX предложены новые кристаллические структуры с различными стехиометрическими соотношениями в системе Ca–Al–O; уточнена CaAl_2O_4 фазовая диаграмма при P - T условиях мантии Земли.

Защищаемые положения

1. Разработанная термодинамически достоверная трансферабельная модель межатомных потенциалов продемонстрировала, что тяжелые редкоземельные элементы Er, Tm, Yb и Lu аккумулируются преимущественно в MgSiO_3 , а более легкие лантаноиды – в CaSiO_3 . При повышении давления изоморфная емкость этих фаз по редкоземельным элементам понижается.
2. Степень и механизмы упорядочения железа по катионным позициям в твердом растворе скиагит – Fe-мэйджорит сильно влияют на его локальную структуру, механические свойства и кристаллографические характеристики.
3. В диапазоне давлений 18-25 ГПа и температур 1873-2223 К изоморфная ёмкость с перовскитоподобными структурами по калию существенно выше, чем по натрию, и может достигать значений 10^{-5} мол. %.
4. В диапазоне давлений 18-25 ГПа и температур 1873-2223 К изоморфная емкость перовскитоподобных MgSiO_3 и CaSiO_3 по хрому остается стабильной и составляет 1 мол. % для MgSiO_3 и 0.7 мол. % для CaSiO_3 .
5. Количество примесного алюминия, аккумулируемое главными минеральными фазами нижней мантии несколько меньше его количества, оцениваемого по различным моделям химического состава глубинных оболочек Земли. Кристаллические структуры собственных фаз Al в нижней мантии Земли могут быть представлены только соединениями с марокитоподобными туннельными структурами с каналами небольших размеров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Новые данные о кристаллических структурах и физических свойствах минеральных фаз переменного состава в широком диапазоне P - T условий могут быть использованы для уточнения моделей химического и фазового состава глубинных оболочек Земли.

Разработанная модель потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования твердых растворов монацитов и ксенотимов, содержащих РЗЭ (редкоземельные элементы) позволила провести анализ их количественного распределения применительно к перовскитовым фазам мантии. Модель также пригодна для моделирования термодинамических характеристик и радиационной устойчивости фосфатных матриц переменного состава.

Предложенные новые структуры в системе Ca-Al-O позволили уточнить фазовую диаграмму для этой системы и выявили фазы-аккумуляторы Al и Ca в нижней мантии Земли.

Полученные в настоящей работе результаты вошли в курсы «Компьютерное программное обеспечение в кристаллографии» и «Математическое моделирование кристаллических структур», читаемые бакалаврам кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ при участии автора.

Личный вклад автора

В диссертации отражены результаты работы по теоретическому компьютерному моделированию, выполненные лично автором на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова совместно с научным руководителем. Часть расчетов по поиску собственных фаз кальция и алюминия в мантии осуществлялась совместно с доктором физ.-мат. наук профессором РАН Артемом Ромаевичем Огановым, часть термодинамических расчетов по примесным элементам в перовскитовых фазах проводилась при участии доктора геол.-мин. наук, профессора РАН Андрея Юрьевича Бычкова.

Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, 2 статьи приняты в печать, 27 тезисов докладов и статей в сборниках по материалам российских и международных конференций.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах: 92-й конгресс Немецкого

минералогического общества (Германия, Йена, 2014), 18-м Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Екатеринбург, 2014), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2014, 2015, 2016, 2017), Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2015, 2016, 2017), 9-я Школа по предсказанию кристаллических структур и открытию новых материалов «USPEX» (Пуатье, Франция, 2015), VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2016), Первый российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016), XI научные чтения имени Г.П. Кудрявцевой (Москва, 2017), IX Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2018), IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2018).

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, доктору химических наук, профессору РАН Еремину Николаю Николаевичу за постоянную помощь и поддержку на всех этапах проведения исследований, а так же за терпеливое отношение на протяжении всего времени научного руководства.

Автор признателен доктору физ.-мат. наук, профессору РАН Артему Ромаевичу Оганову, доктору геол.-мин. наук, профессору кафедры петрологии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Андрею Викторовичу Боброву, доктору геол.-мин. наук, профессору РАН Андрею Юрьевичу Бычкову за консультации по отдельным вопросам работы.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку и внимательное отношение на всех этапах подготовки работы.

На разных этапах работа была поддержана грантами РФФИ 15-05-06742а, 15-05-04575а и РНФ 17-17-01169.

Основная часть расчетов осуществлялась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и на суперкомпьютере Сколковского института науки и технологий.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ МАНТИИ ЗЕМЛИ.

Мантия Земли охватывает глубины от 30 км (средняя мощность коры) до 2900 км (граница мантия – ядро). Традиционно мантия делится на верхнюю и нижнюю. Верхняя мантия на уровне 410 км делится на две части: приближенную к земной коре и более глубокую. Уровень раздела между верхней и нижней мантией лежит на глубине 670 км. В качестве особого слоя выделяется слой D", разделяющий ядро и мантию, мощность которого варьирует в пределах первых сотен километров. В новой модели, основанной на анализе сейсмотомографических карт, выделяется шесть геосфер (рис.1). Центральное место в новой схеме отведено средней мантии Земли, находящейся в интервале глубин 840-1700 км. Границы на глубинах 410, 520 и 670 км большинство исследователей рассматривают как глобальные. Сейсмологические исследования указывают на ряд других (но менее значительных) границ, например, на глубинах 900, 1200-1300 и 2700 км, а также на локальные или промежуточные рубежи на глубинах 1700, 1900-2000, 2850 км и некоторых других. Природа многих из этих границ до сих пор не выяснена, хотя в некоторых случаях эти границы могут соответствовать структурным превращениям минералов.

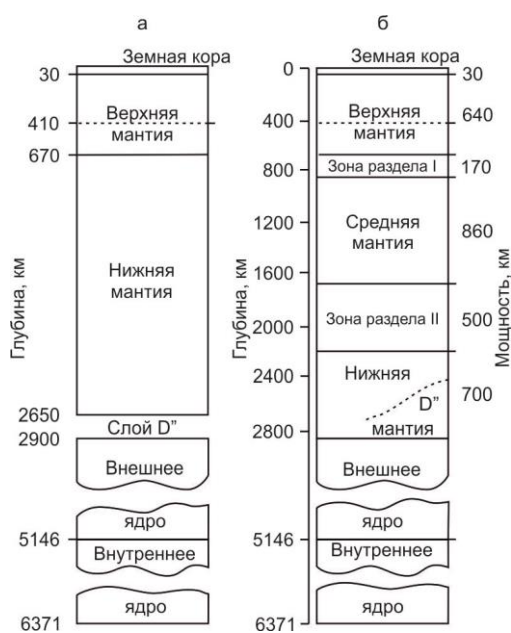


Рис. 1. Модели строения Земли а) традиционная модель; б) новая модель, основанная на анализе сейсмотомографических карт [Пущаровский Ю.М. и Пущаровский Д.Ю., 2010].

При давлениях, соответствующих глубине 1200 км, фаза с составом шпинели (MgAl_2O_4) кристаллизуется в структурном типе титанита кальция [Funamori et al., 1998]. Скачок в увеличении скоростей сейсмических волн на глубине 1200 км еще недавно

связывали со структурной перестройкой стишовита [Стишов и Попова, 1961] в фазу со структурой типа CaCl_2 , которая представляет собой ромбически искаженный структурный аналог рутила [Kingma et al., 1995]. Постстишовитовая модификация SiO_2 (со структурой типа CaCl_2) устойчива при давлении выше ~ 50 ГПа. При таком давлении создаются условия, эквивалентные глубинам ~ 1500 км [Oganov et al., 2005]. При более высоком давлении (~ 100 ГПа), обоснована трансформация этой модификации SiO_2 в фазу со структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$ [Dubrovinsky et al., 1997].

Согласно современным представлениям нижняя мантия Земли состоит из трех основных минеральных фаз: бриджманит, ферропериклаз и CaSiO_3 со структурой перовскита (рис. 2). Бриджманит [Tschauner et al., 2014] или Mg-перовскит (Mg-Pv) является самым распространенным минералом нижней мантии, на его долю приходится порядка 70% её объема, в то время как количество магнезиовюститита оценивается в 20%. Оставшиеся 10% объема составляют оксидные фазы и стишовит, содержащие Ca, Na, K, Al, Fe, кристаллизация которых допускается в структурных типах ильменита-корунда (твердый раствор $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), кубического перовскита CaSiO_3 и Ca-феррита (NaAlSiO_4) [Пущаровский Ю.М. и Пущаровский Д.Ю., 2010]. Предполагается, что одной из основных богатых алюминием фаз верхней мантии и переходной зоны является мэйджоритовый гранат. При повышении давления он трансформируется в MgSiO_3 и CaSiO_3 перовскиты. Этот переход соответствует верхней части нижней мантии Земли [Irifune, 1994]. При давлении 100 ГПа корунд трансформируется в фазу со структурным типом Rh_2O_3 .

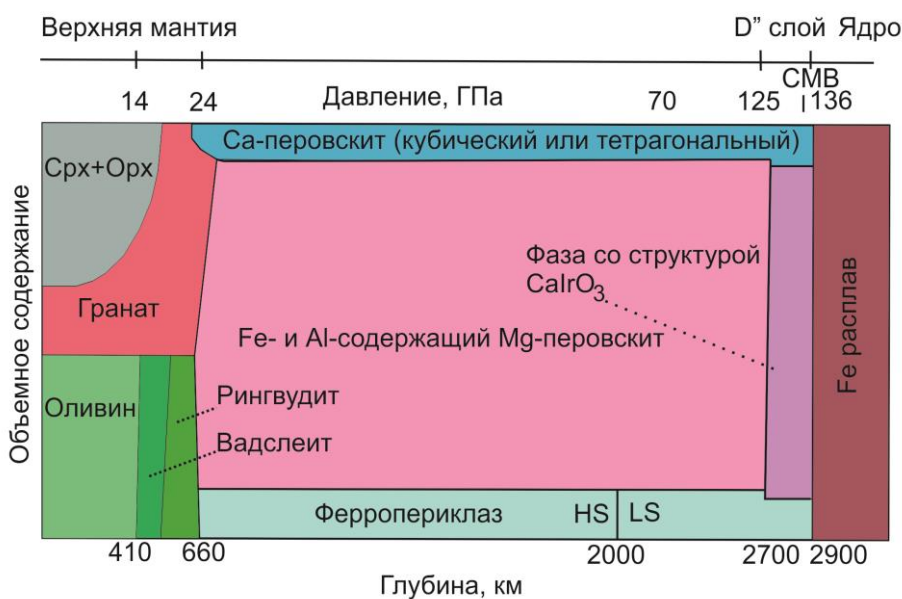


Рис. 2. Изменение объемных пропорций минералов при возрастании давления (глубины). CMB – граница ядра и мантии; Srx+Orx – клино- и ортопироксены; HS и LS – высоко- и

низкоспиновые состояния атомов железа, соответственно [согласно *Ono and Oganov*, 2005].

Весьма распространенный структурный тип перовскита, к которому принадлежат многочисленные минералы и особенно неорганические соединения имеет общую формулу ABX_3 , где крупные катионы А находятся в кубооктаэдрической координации с двенадцатью кислородными вершинами, а более мелкие В – в октаэдрической. Анионы X и катионы А совместно создают плотнейшую кубическую упаковку, в которой $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот занимают катионы В. Если в известном справочнике Уайкоффа [Wyckoff, 1960] к этому структурному типу были отнесены несколько сотен различных химических соединений (оксидов, фторидов, хлоридов, бромидов и даже сульфидов) с кубическими, а чаще с псевдокубическими (тетрагональными, ромбическими, ромбоэдрическими и моноклинными) структурами, то сейчас в этом структурном типе дополнительно насчитывается несколько тысяч синтетических соединений.

1.1 Минеральные фазы нижней мантии

Бриджманит кристаллизуется в пространственной группе ромбической сингонии $Pbnm$ ($Pnma$ в стандартной установке) с параметрами элементарной ячейки $a=4.818\pm0.005$ Å, $b=4.869\pm0.005$ Å и $c=6.906\pm0.007$ Å и числом формульных единиц $Z = 4$ [Liu, 1974; Fiquet et al., 2000] (рис. 3), его структура описывается как производная от структурного типа кубического перовскита $CaTiO_3$, полученная путем искажения и качания октаэдров SiO_6 . В этой структуре координационное число Mg уменьшается до 8 по сравнению с кубическим $CaTiO_3$: ближайшие расстояний Mg–O находятся в интервале 2.01–2.41 Å, а следующие четыре отстоят на расстояния 2.85–3.11 Å. Изменяются и координационные числа атомов O: вместо одной позиции атомов O с координационным числом 6 ($4 + 2$) в ромбической структуре перовскита в $MgSiO_3$ имеются две неэквивалентные позиции атомов кислорода с координационными числами 5 и 4 соответственно. В работе [Урусов, 2009] было продемонстрировано, что два независимых теоретических подхода, а именно метод валентности связи и метод пересекающихся сфер однозначно указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2.85–3.11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что $MgSiO_3$ -бриджманит не относится к структурному типу перовскита, а является родственным перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в [Niggli, 1945] под названием «структурный тип $GdFeO_3$ ».

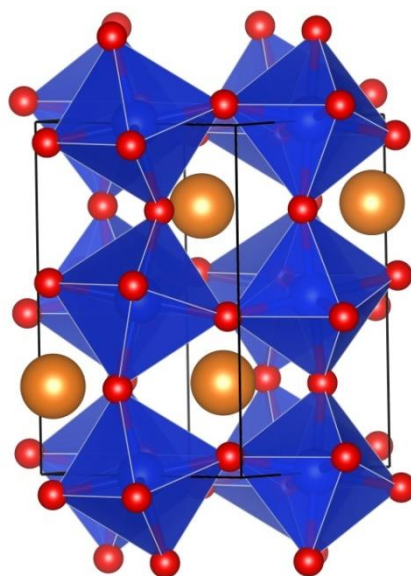


Рис. 3. Кристаллическая структура бриджманита по данным Sugahara et al. (2006) в аксонометрической проекции. Оранжевыми шарами показаны атомы Mg, в полиэдрическом виде показаны октаэдры SiO₆.

Упрощенную формулу мантийного бриджманита можно представить в следующем виде – (Mg,Fe)(Si,Al,Fe)O₃, где ионы Fe³⁺ могут входить в крупную Mg-позицию [McCammon et al., 1997; Lin et al., 2013]. Реакция диссоциации рингвудита (Mg,Fe)₂SiO₄ с образованием ферропериклаза и, собственно, Mg-Pv приводит к изменению в скоростях прохождения сейсмических волн на границе в 660 км. Ringwood (1962) впервые предположил, что MgSiO₃ может иметь структуру перовскита в нижней мантии и будет несколько выше по плотности смеси MgO и SiO₂. Такой Mg-Pv впервые был синтезирован при 1400-1800 °C и 27 ГПа в ячейке с алмазной наковальней из граната альмандин-пиропового состава [Liu et al., 1974]. В природе бриджманит был обнаружен во включениях в метеоритном веществе [Tomioka and Fujino, 1997] и в алмазах [Scott Smith et al., 1984]. В последствии бриджманит был диагностирован как ретроградная энстатитовая фаза многими группами ученых в алмазных включениях [Moore et al., 1986; Wilding et al., 1991; Hutchison, 1997; Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001, 2009a, b; Hayman et al., 2005; Bulanova et al., 2008, 2010; Thomson et al., 2014; Zedgenizov et al., 2014a, 2015; Stachel et al., 2000; Davies et al., 2004; Tappert et al., 2005a], поскольку структура бриджманита нестабильна при нормальных условиях. Лишь в 2014 году Международная минералогическая ассоциация утвердила Mg-Pv как минерал бриджманит [Tschauner et al., 2014].

Концентрация алюминия в бриджманите довольно значима. В отличие от энстатита, в котором среднее содержание Al₂O₃ варьируется в среднем в пределах 0.3-1.0

мас.%, природные образцы бриджманитов можно разделить на две группы: с низким содержанием алюминия (0.25-3.1 мас. %) и высоким (8.32-12.58 мас%) [Kaminsky, 2017]. Помимо имеющейся корреляции между содержанием алюминия и железа в бриджманитах (с увеличением концентрации алюминия в возрастает и концентрация трехвалентного железа), установлено, что алюминий способствует захвату микроэлементов в Mg-Pv [Andrault et al., 2007; Richter et al., 2014], в частности, хрома (1.16–3.14 мас.% Cr₂O₃ в обогащенных алюминием Mg-Pv и 0.04–0.45 мас. % Cr₂O₃ в обедненных).

По эмпирическим данным о природных бриджманитах [Hutchison, 1997; Kaminsky et al., 2001; Burnham et al., 2016; Davies et al., 2004; Stachel et al., 2000; Tschauer et al., 2014] его кристаллохимическая формула представляется следующим образом: (Mg,Fe,Mn,Ca)(Si,Al)O₃. Содержание в Mg-Pv таких элементов, как Ti (0-0.23 мас.% TiO₂), Ni (0-0.09 мас.% NiO) и K (0-0.26 мас.% K₂O) считается незначительным.

Стоит отметить, что алюминий может входить в кристаллическую структуру как замещая Mg в позиции восьмивершинника, так и замещая кремний в октаэдрической позиции, в то время как Fe²⁺ и Fe³⁺ по данным рентгеновской дифракции (XRD) находится только в восьмивершинниках [Vanpeteghem et al., 2006]. В несколько ранней работе [Akber-Knutson et al, 2005] указывается на три возможных механизма вхождения Al в структуру Pv:

- 1) Mg+Si → Al+Al с сохранением баланса зарядов (CCM-charge couple mechanism);
- 2) Si+Si+O → Al+Al+V_O (OVM - oxygen vacancy mechanism), где для сохранения баланса зарядов вводится вакансия в позицию кислорода;
- 3) Si → Al+H (AlHM – aluminium hydrogen mechanism) с использованием протона для соблюдения баланса зарядов.

Результаты исследований многих групп ученых (см. например, [Yamamoto et al., 2003; Zhang et al., 1999; Andrault et al., 1998a]) показали, что Al более «растворим» в MgSiO₃ по механизму CCM, причем наиболее энергетически выгодно замещение, когда позиции замещения Mg и Si находятся рядом, образуя ассоциат. При этом MgSiO₃ может содержать по различным оценкам до 10 мас.% Al₂O₃. Предпочтительность CCM механизма была подтверждена ab initio расчетами в рамках теории функционала электронной плотности (DFT – density functional theory) [Brodholt, 2000] и расчетами [Yamamoto et al., 2003] в сверхъячеках, содержащих 80 атомов и 6.25 мол.% Al вплоть до давлений в 100 ГПа. Недавние данные in situ экспериментальных исследований с использованием алмазных наковален [Liu et al., 2016] указывают на увеличение содержания алюминия в перовските с повышением давления (с 12 мол.% при 27 ГПа до 29

мол.% при 52 ГПа). Исследование природных образцов алюминий содержащих бриджманитов указывают на возможность реализации как ССМ (в бриджманитах с высоким содержанием алюминия), так и OVM (в бриджманитах с низким содержанием алюминия) механизмов.

Кроме того, присутствие алюминия способствует захвату бриджманитом различных микроэлементов [Andrault *et al.*, 2007; Richter *et al.*, 2014], в частности хрома. Так, в обнаруженных в природе MgSiO_3 с высоким содержанием алюминия концентрации хрома варьируются в пределах 1.16–3.14 мас.% Cr_2O_3 и составляют лишь 0.04–0.45 масс.% Cr_2O_3 в обедненных алюминием бриджманитах. Некоторые природные богатые алюминием бриджманиты содержат довольно большие концентрации Ca и Na (4.38–5.07 масс.% CaO; 0.82–6.21 масс.% Na_2O) [Hutchison, 1997; Kaminsky *et al.*, 2001; Burnham *et al.*, 2016; Davies *et al.*, 2004; Stachel *et al.*, 2000; Tschauner *et al.*, 2014]. Высокие концентрации Na наблюдались экспериментально в системе $\text{MgSiO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при 24 ГПа и 1700 °C [Bindi *et al.*, 2016]. Механизм такого вхождения остается неизвестным, однако, результаты данной работы показывают, что натрий и другие щелочи могут аккумулироваться в мантийном MgSiO_3 .

По данным анализов природных образцов общие содержания редкоземельных элементов в мантийных бриджманитах в среднем на порядок ниже, чем в хондрите (рис. 4), обогащение зафиксировано главным образом для Lu. В то время как, например, в мейджоритовом гранате $\text{Mg}_3(\text{Mg,Fe,Al,Si})_2[\text{SiO}_4]_3$ (одном из главных минералов переходной зоны) наблюдается обеднение по легким редкоземельным элементам (LREE) и обогащение по тяжелым (HREE) (рис. 5). Немаловажно отметить, что основной примесью в мейджоритах является натрий, концентрации которого по экспериментальным данным могут достигать 12 мол.% [Bobrov *et al.*, 2008a; Dymshits *et al.*, 2010], что позволяет рассматривать Na-мейджорит в качестве концентратора натрия в верхней части нижней мантии и переходной зоне.

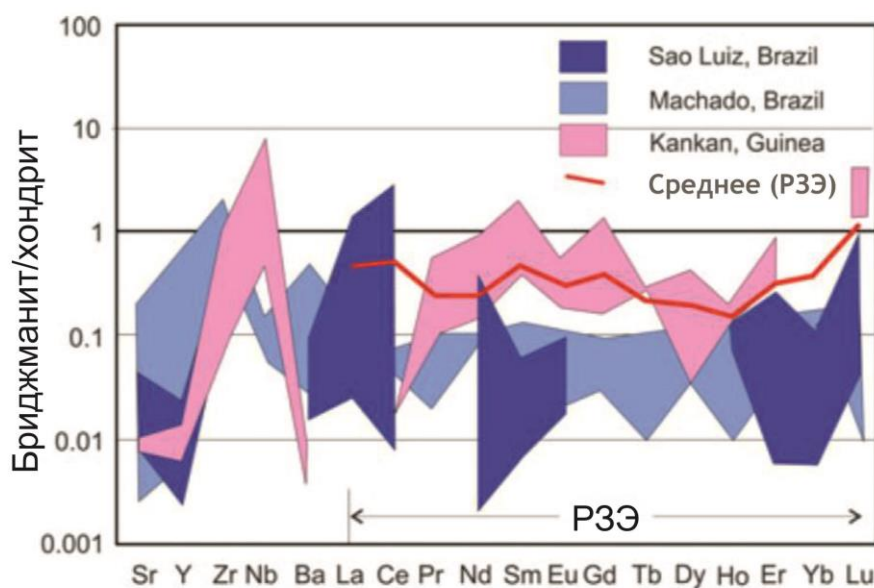


Рис. 4. Содержание микроэлементов в бриджманите, нормированное на хондриты по данным Harte et al. (1999), Stachel et al. (2000), Burnham et al. (2016), состав хондритов по McDonough and Sun (1995) [Kaminsky, 2012].

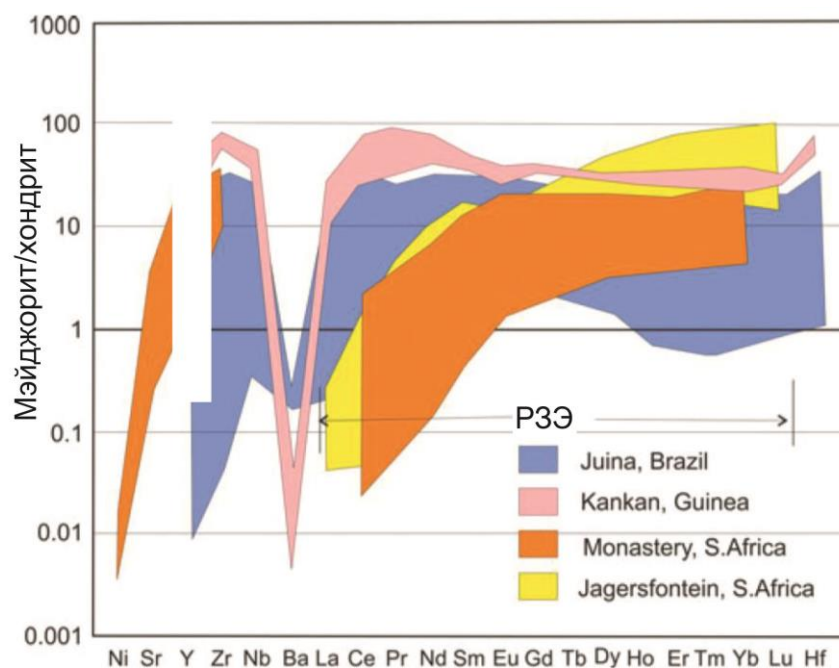


Рис. 5. Содержание редкоземельных элементов в мэйджорите, нормированное на хондрит [McDonough and Sun, 1995] по данным Moore et al. (1986), Hutchison et al. (2001), Kaminsky et al. (2001), Stachel et al. (2000), Tappert et al. (2005b), Burnham et al. (2016) [Kaminsky, 2017].

Стабильность структуры бриджманита в условиях мантии обсуждалась не одно десятилетие. Ранние высокобарные XRD исследования Knittle and Jeanloz (1987) показали стабильность бриджманита до давлений в 127 ГПа. Однако, в более поздних экспериментальных работах указывается на диссоциацию бриджманита на оксиды MgO и SiO₂ при давлениях 60-70 ГПа [Meade *et al.*, 1995], при 82 ГПа и 1140-1250 К [Saxena *et al.*, 1998], но считается, что такие выводы были сделаны ошибочно из-за некорректного учета техники эксперимента. В экспериментальной работе Serghiou *et al.*, 1998 показано, что ромбический бриджманит устойчив при давлениях 100-106 ГПа, а позднее Shim *et al.* (2001) предположили, что ромбическая *Pbnm* структура MgSiO₃ при высоких давлениях и температурах (выше 83 ГПа и 1700 К) испытывает реконструктивный фазовый переход II рода со сменой взаимного расположения полиэдров, но без изменения координационных чисел, что сопровождается изменением пространственной группы (пр. гр.) симметрии на одну из трех возможных: *P2₁/m*, *Pmmn* или *P4₂/nmc* выше, однако, эти данные не были подтверждены более поздними исследованиями. Полиморфный переход перовскита в постперовскит, который кристаллизуется в структурном типе CaIrO₃ в пр.гр. *Cmcm* (соответствующий условиям границы D'') был впервые зафиксирован в 2004 году при 113-125 ГПа и 2200-2500 К с использованием LHDAC in situ XRD [Oganov and Ono, 2004; Murakami *et al.*, 2004a, 2005; Tsuchiya *et al.*, 2004b]. В отличие от бриджманита постперовскит имеет «слоистую» структуру, в которой слои из AlO₆ октаэдров чередуются с MgO₈ полиэдрами вдоль оси *y* (рис. 6).

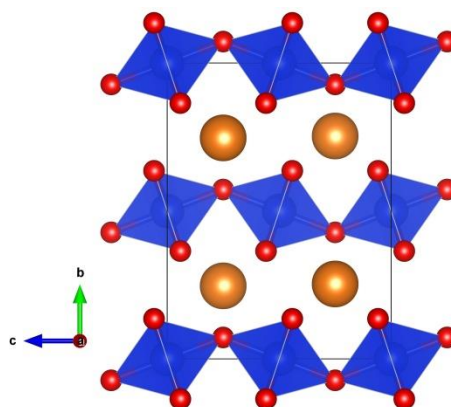


Рис. 6. Слоистая структура постперовскита согласно структурным данным [Oganov and Ono, 2004].

Стоит отметить, что потенциальной фазой-концентратором магния и алюминия наряду с MgSiO₃ в мантии может являться MgAl₂O₄. Однако, по экспериментальным данным [Akaogi *et al.*, 1999] шпинель MgAl₂O₄ диссоциирует на оксиды MgO и Al₂O₃ при 15–16 ГПа и 1200–1600°C, затем при 26.5 ГПа и 1600°C стабильным становится со структурным

типом Са-феррита с последующим переходом в структурный тип титаната кальция при 40 ГПа [Funamori *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2003a], который рассматривается как наиболее вероятный для MgAl_2O_4 в условиях нижней мантии. Структура CaAl_2O_4 остается стабильной в этом диапазоне давлений и температур, диссоциации на оксиды не происходит, что позволяет рассматривать её как одну из главных собственных фаз алюминия в мантии.

Вторым по распространенности минералом мантии Земли является ферропериклаз $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ (16–20 мас.% нижней мантии [Irifune, 1994; Fei and Bertka, 1999; Wood, 2000; Irifune *et al.*, 2010]). Наиболее распространенные примесные элементы в ферропериклазе - это Ni, Cr, Mn и Na, содержания которых по различным оценкам могут достигать максимальных значений от 1 до 2.5 мас.%.

MgO-FeO образуют непрерывный твердый раствор периклаз-вюстит с кубической структурой типа NaCl. Крайние члены твердого раствора заметно различаются в параметрах элементарной ячейки: $a=4.201\text{--}4.212 \text{ \AA}$ для периклаза и $4.296 \text{ \AA}$ для вюстита. Кубическая структура периклаза является стабильной в широком диапазоне давлений вплоть до 227-250 ГПа [Duffy *et al.*, 1995; Dorfman *et al.*, 2012]. Переход от структурного типа NaCl (B1) к CsCl структурному типу возможен при сверхвысоких давлениях в 600 ГПа (B2 фаза), что было показано в работе [Coppari *et al.*, 2013]. Эта B2 фаза остается стабильной вплоть до давлений в 900 ГПа. Теоретические расчеты методом эволюционного моделирования показали, что при давлении 116 ГПа становится стабильной тетрагональная структура пероксида магния MgO_2 (пр. гр. $I4/mcm$) [Zhu *et al.*, 2013], что несколько позднее было подтверждено экспериментально [Lobanov *et al.*, 2015]. Очевидно, что образование пероксида магния в мантии возможно при высокой фуггитивности кислорода.

В отличие от кубического периклаза фазовая диаграмма вюстита более богата. Все полиморфные модификации вюстита можно разделить на ромбоэдрическую ($R\bar{3}m$), кубические и гексагональные (рис. 7).

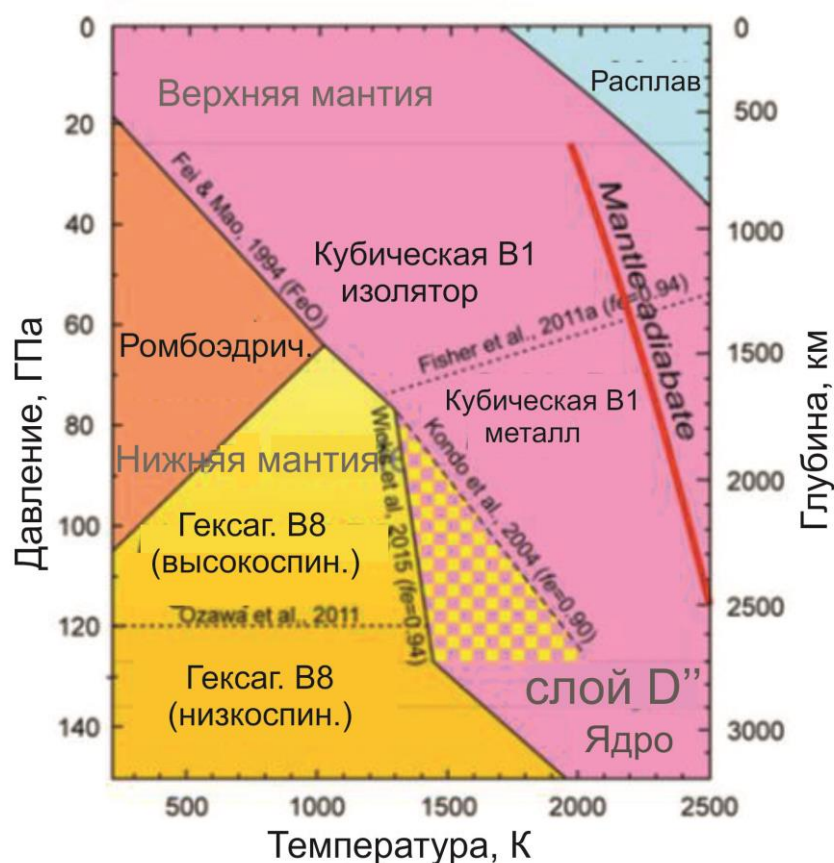


Рис. 7. Фазовая диаграмма для вюститита по данным Fei and Mao (1994), Mao et al. (1996), Kondo et al. (2004), Fischer and Campbell (2010), Fischer et al. (2011a, b), Ozawa et al. (2010), Ohta et al. (2014), Wicks et al. (2015). Мантийная адиабата по Katsura et al. (2010) [Kaminsky, 2017].

Недавние теоретические расчеты с учетом широкого диапазона летучести кислорода и различных спиновых и валентные состояний железа в нижнемантийном пиролите показали, что содержание Fe^{3+} в ферропериклазе и бриджманите уменьшается с глубиной. В нижней части нижней мантии содержание Fe^{3+} в ферропериклазе и бриджманите становится незначительным [Xu et al., 2017]. Стоит отметить также, что общее содержание железа в ферропериклазе и бриджманите увеличивается с глубиной (давлением), отражая увеличение количества железа в нижней части нижней мантии по отношению к другимантийным геосферам. Содержание примесных микроэлементов в ферропериклазе достигает небольших значений и имеет тенденцию к обогащению тяжелыми РЗЭ (на уровне хондрита).

CaSiO_3 перовскит считается третьим наиболее распространенным минералом в нижней мантии, его содержание оценивается в 5-10 мас.% по пиролитовой модели [Akaogi, 2007; Irifune et al., 2010; Tsuchiya and Kawai, 2013]. Катионы кальция имеют

гораздо больший радиус по сравнению с Mg и Fe, поэтому вхождение их в структуру бриджманита не представляется возможным.

При нормальных условиях стабильной модификацией CaSiO_3 является минерал волластонит. При повышении давления волластонит трансформируется в вальстромит и далее в ларнит Ca_2SiO_4 . При дальнейшем повышении температуры и давления происходит распад этих относительно низкобарных модификаций на фазу состава CaSi_2O_5 со структурой титанита (сфена) [Swamy and Dubrovinsky, 1997] и CaO. При давлении 10-20 ГПа и температуре 1100 К становится возможным образование фазы CaSiO_3 со структурой кубического перовскита (Ca-Pv). Общеизвестно, что во всем диапазоне P-T условий мантии $Pm\bar{3}m$ структура является стабильной [Shim et al., 2000a]. В глубинных алмазных включениях CaSiO_3 находится в ассоциации с бриджманитом, ферропериклазом и коэситом, а также с CaTiO_3 , джефбенитом, мервинитом, мэйджоритом, фазами со структурой оливина и никелем [Kaminsky, 2012; Zedgenizov et al., 2016]. Во включениях, которые испытали декомпрессию, CaSiO_3 приобретает ретроградные структуры в виде ларнита и вальстромита [Gasparik et al., 1994; Joswig et al., 1999].

Несмотря на общепринятую точку зрения о стабильности кубической структуры Ca-перовскита в мантийном диапазоне давлений и температур, фазовая диаграмма CaSiO_3 постоянно подвергается уточнению. Так, на сегодняшний день известно 7 теоретических высокобарных гипотетических модификаций CaSiO_3 (рис. 8) [Caracas et al., 2005], которые получаются при понижении симметрии от кубической $Pm\bar{3}m$ за счет дисторсии и качания октаэдров SiO_6 . Условно модификации можно разделить по симметрии на кубические ($Pm\bar{3}m$, $Pm\bar{3}$), тетрагональные ($P4/mcm$, $P4/mbm$, $P4_2/nmc$, $P4/mmm$) и ромбические ($Pnma$, $Imma$).

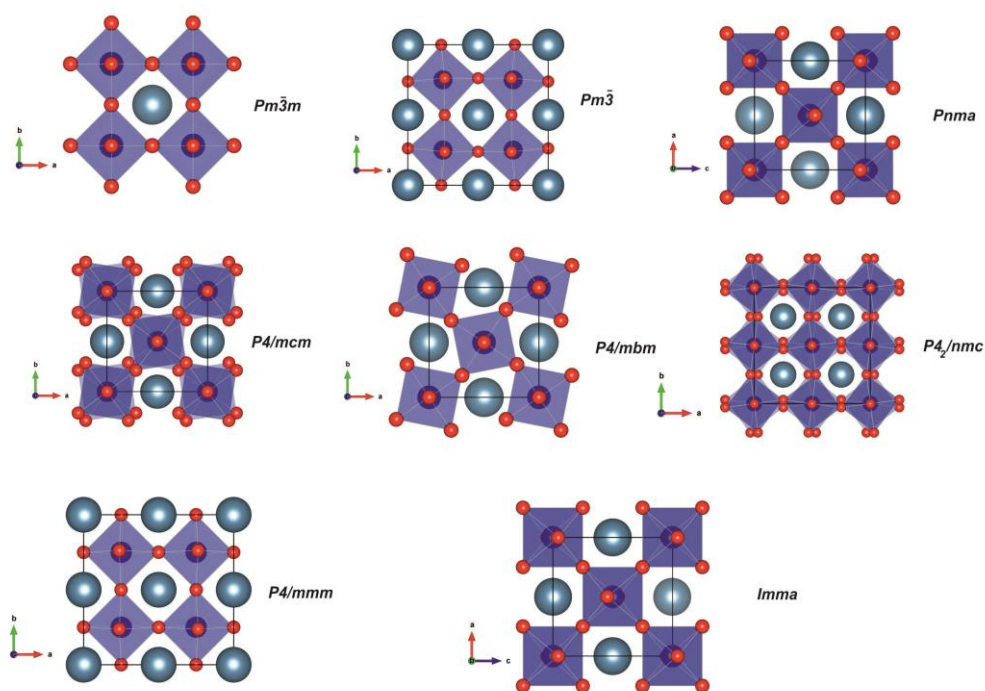


Рис. 8. Высокобарные гипотетические перовскитные фазы пониженной симметрии от $Pm\bar{3}m$ для CaSiO_3 . В полиэдрическом виде показаны октаэдры SiO_6 , серыми шарами – атомы кальция согласно [Caracas et al., 2005].

В таблице 1 обобщены данные по исследованию стабильности фаз CaSiO_3 как теоретическими, так и экспериментальными методами. При низких давлениях (до 30 ГПа) наиболее энергетически выгодной является ромбическая модификация, которая при дальнейшем повышении давления переходит в тетрагональную и кубическую (рис. 9).

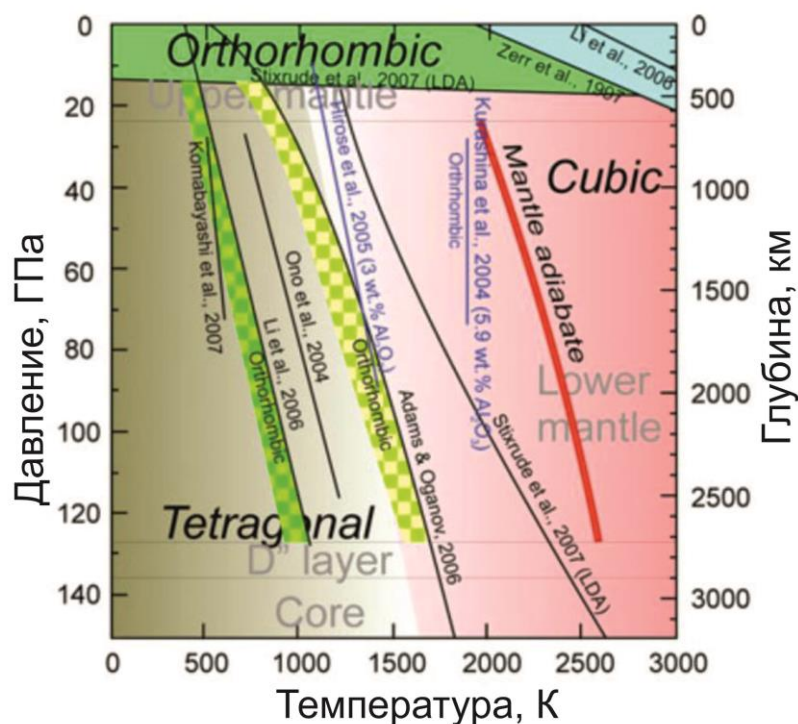


Рис. 9. Фазовая диаграмма CaSiO_3 по данным Zerr et al. (1997), Kurashina et al. (2004), Ono et al. (2004), Hirose et al. (2005), Adams and Oganov (2006); Komabayashi et al. (2007), Stixrude et al. (2007), Katsura et al. (2010) (адиабата мантии) согласно [Kaminsky, 2017]. Черным показаны линии чистого CaSiO_3 , синим - CaSiO_3 с примесью Al.

Так, например, по данным теоретических расчетов с использованием DFT методов показано, что при давлениях 30-106 ГПа вплоть до температуры 2600 К стабильной является кубическая модификация, поскольку P - T параметры перехода от тетрагональной модификации к кубической находятся ниже мантийной геотермы [Adams and Oganov, 2006; Li et al., 2006]. В работе [Komabayashi et al., 2007] показано, что переход к кубической структуре происходит при повышении температуры и практически не зависит от давления ($dT/dP = 1.1 (\pm 1.3)$ К/ГПа – линия со слабо положительным наклоном). Также стоит отметить, что примесь алюминия (до 5.6 мас.% Al_2O_3) повышает температуру перехода между тетрагональной и кубической модификациями с 990 до 1600 К при давлении 60 ГПа [Kurashina et al., 2004]. По другим данным этот фазовый переход осуществляется при 1200 К и 50 ГПа [Hirose et al., 2005] при содержании примеси Al_2O_3 в количестве 3 мас.%. Однако, такой фазовый переход с участием примеси алюминия, вероятно, не осуществляется в мантии, поскольку содержания Al_2O_3 в природных образцах мантийного CaSiO_3 незначительны, чтобы иметь геофизическое значение и варьируются от 0.01 до 0.66 мас.% [Kaminsky, 2012], следовательно, температура фазового

перехода тетрагональной структуры в кубическую будет находиться ниже мантийной геотермы.

Таблица 1. Обобщенные данные по исследованию мантийных фаз CaSiO_3 .

Источник информации	Результат	Метод исследования
[Ono et al., 2004]; [Kurashina et al., 2004] [Hirose et al., 2005]	Стабильна тетрагональная модификация (при низких T), при высоких - кубическая	Эксперимент
[Li et al., 2006]	Переход: от ромбической в тетрагональную и кубическую (при повышении температуры)	MD ¹
[Jung and Oganov, 2005]	Переход от ромбической фазе к тетрагональной (при 14.2 ГПа)	DFT ²
[Adams and Oganov, 2006]	Переход от ромбической к тетрагональной и кубической (при повышении температуры)	MD ¹
[Shim et al., 2002]	Стабильна тетрагональная модификация	Эксперимент
[Magyari-Kope, 2002]	Стабильна ромбическая модификация	LDA ³
[Stixrude et al., 2007]	Тетрагональная переходит в кубическую при повышении температуры. При низких давлениях стабильна ромбическая.	DFT ²
[Akber-Knutson et al., 2002]	Ромбическая	DFT ²
[Shim et al., 2000b]	Кубическая искажается до тетрагональной при $c/a < 0.7\%$	Эксперимент
[Warren et al., 1998]	Кубическая	LDA ³
[Stixrude et al., 1996]	Тетрагональная стабильна, кубическая нестабильна во всем диапазоне давлений	LDA ³
[Chizmeshya et al., 1996]	Тетрагональная стабильна, кубическая нестабильна в нижней мантии	LDA ³
[Wentzcovitch et al., 1995]	Стабильна кубическая, тетрагональная нестабильна	LDA ³
[Caracas et al., 2005]	Тетрагональная	DFT ²

[Murakami et al., 2005]	Кубическая при высоких P - T параметрах	Эксперимент
[Komabayashi et al., 2007]	При низких температурах тетрагональная, при высоких - кубическая	Эксперимент
[Sun et al., 2016]	При низких температурах стабильна тетрагональная, при высоких - кубическая	Эксперимент

¹ – расчеты из первых принципов методом молекулярной динамики; ² – расчеты из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности; ³ – расчеты из первых принципов в приближении локальной электронной плотности.

Основными примесями в CaSiO_3 являются Ti и Al . Большинство природных образцов имеют низкие концентрации этих элементов (менее 0.7 мас.% Al_2O_3 и менее 0.6 мас.% TiO_2), однако, в некоторых Са-перовскитах содержание Ti заметно выше и составляет 2.13-6.65 мас.%, в то время как количество Al остается прежним. Данные экспериментальных исследований [Kubo et al., 1997] показывают несмесимость CaSiO_3 и CaTiO_3 при низких давлениях (до 9 ГПа).

Схема вхождения атомов Al в структуру в структуру CaSiO_3 аналогична ССМ механизму в бриджманите. Однако, из-за большей разницы в радиусах ионов Са и Al , чем Mg и Al возможное максимальное количество примесного алюминия оценивается в 6 мол.% [Takafuji et al., 2002].

Экспериментальные исследования коэффициентов распределения для редкоземельных элементов CaSiO_3 /расплав показали, что они на несколько порядков выше, чем для бриджманита [Richter et al., 2014] и достигают значений в 10^2 - 10^3 (рис. 10). В отличие от бриджманита и ферропериклаза-магнезиовюститита, CaSiO_3 более обогащен легкими редкоземельными элементами (LREE), чем тяжелыми (HREE), причем полагается, что коэффициент распределения кристалл/расплав возрастает с давлением для LREE по сравнению с HREE [Wang et al., 2000], что делает возможным использование обогащения CaSiO_3 по LREE в качестве геобарометра.

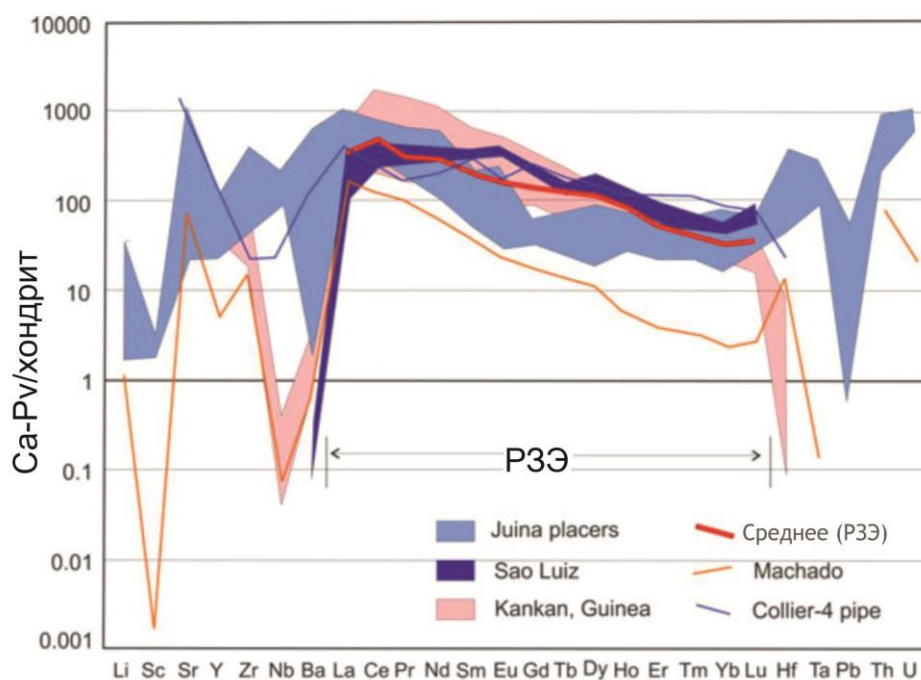


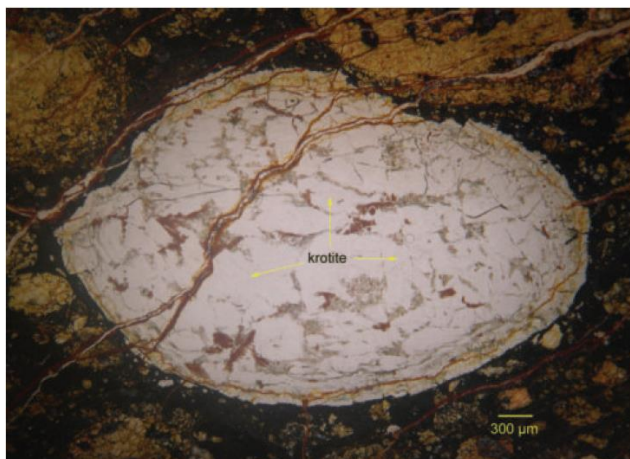
Рис. 10. Содержания микроэлементов и редкоземельных элементов в природных образцах CaSiO_3 , нормированные на состав хондритов по McDonough and Sun (1995) согласно данным Wang et al. (2000), Kaminsky et al. (2001), Stachel et al. (2000), Bulanova et al. (2010), Harte et al. (1999), Burnham et al. (2016) [Kaminsky, 2017].

Помимо того, что CaSiO_3 потенциально может являться резервуаром для редкоземельных элементов [Corgne et al., 2005], в недавней теоретической работе Perry et al. (2017) с использованием расчетов на основе теории функционала плотности (DFT) показано, что Ca-Pv может быть концентратором в нижней мантии ещё и таких элементов, как U и Th.

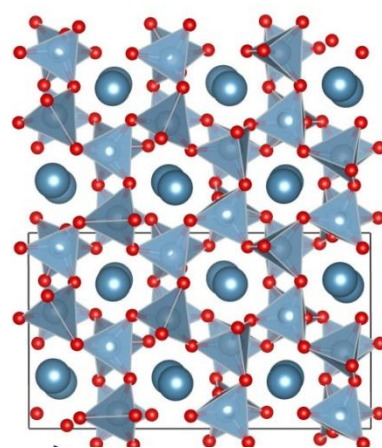
Таким образом, согласно доминирующей на сегодняшний день точке зрения алюминий как примесный элемент сконцентрирован преимущественно в MgSiO_3 , изоморфная емкость CaSiO_3 изучена слабо, однако считается, что Ca-Pv может концентрировать лишь незначительные количества Al с существенной потерей энергии структуры и плотности.

1.2 Собственные фазы алюминия в нижней мантии.

Вопрос существования собственных фаз алюминия в мантии Земли до настоящего времени остается открытым и дискуссионным (см. например [Eremin *et al.*, 2016]). Известные полиморфные модификации CaAl_2O_4 можно разделить на структуры низкого давления, в которых атомы алюминия находятся в тетраэдрической координации атомов кислорода, и фазы высокого давления с алюминием в более высокой кислородной координации. Так, при атмосферном давлении и температуре стабильна моноклинная модификация с пространственной группой $P2_1/n$ [Ito *et al.*, 1980], при этом ее каркас из AlO_4 -тетраэдров топологически эквивалентен каркасу тридимита (SiO_2). Пустоты каркаса заняты атомами Ca, имеющими три независимых кристаллографических позиции и различные координационные числа: Ca1 – 6, Ca2 – 6, и Ca3 – 9. Эта модификация впервые наблюдалась в метеоритном веществе и была утверждена под минеральным названием «кротит» [Ma *et al.*, 2011], который был обнаружен как преобладающая фаза во включении в метеорите NWA 1934 CV3 [Chi *et al.*, 2011] (рис.11 а, б).



(а)



(б)

Рис. 11. Включение кротита в метеорите NWA 1934 CV3 [Chi *et al.*, 2011] (а). Структура кротита в плоскости *ac* (б). В полиэдрическом виде представлены AlO_4 – тетраэдры, крупные шарики – атомы Ca.

Схожей структурой обладает ещё одна моноклинная модификация CaAl_2O_4 с пространственной группой $P2_1/c$, кристаллизующаяся в структурном типе *m*- CaGa_2O_4 [Ito *et al.*, 1980]. Эта полиморфная модификация была обнаружена во включениях метеорита NWA 470 CH3, найденного в северо-западной части Африки [Mikouchi *et al.*, 2009]. AlO_4 -тетраэдры образуют трехмерный каркас с шестичленными кольцами, а атомы Ca находятся в кислородных семивершинниках. Эта фаза также была обнаружена в метеоритах и получила название «дмитрийивановит» [Mikouchi *et al.*, 2009]. Плотность $P2_1/c$ модификации незначительно выше, чем у $P2_1/n$, что обуславливает полиморфный

переход из $P2_1/n$ в $P2_1/c$ по данным работы [Ito et al., 1980] при $P=1$ ГПа и $T=700^\circ\text{C}$. При $P=2$ ГПа температура перехода составляет 1300°C .

Среди других тетраэдрических модификаций CaAl_2O_4 по литературным данным можно также встретить упоминание о кристаллической структуре с пространственной группой $P6_3$ [Janakova et al., 2007], однако сами авторы работы ставят под сомнение корректность структурной расшифровки в связи с большим значением фактора достоверности структурной расшифровки и искаженными «неправдоподобными» расстояниями. Предполагается, что эта фаза метастабильна в области низких давлений и не имеет поля устойчивости на фазовой диаграмме.

При дальнейшем повышении P - T параметров тетраэдрическая координация атомов Al закономерно сменяются на октаэдрическую. Из октаэдрических структур со стехиометрией AB_2O_4 наиболее известна модификация, впервые описанная еще в 1957 году [Becker and Kasper, 1957], кристаллизующаяся в структурном типе CaFe_2O_4 (пр. гр. $Pnam$). В каналах структуры, образованных сдвоенными цепочками AlO_6 -октаэдров, располагаются катионы Ca (рис. 12а).

Неоднократно отмечалось, например, [Yamanaka et al., 2008], что такие изоструктурные соединения как CaMn_2O_4 , CaTi_2O_4 и CaFe_2O_4 могут находиться в нижней мантии Земли, как ведущие постшпинелевые фазы. Так, CaMn_2O_4 переходит в структурный тип марокита при давлении около 30 ГПа, а CaTi_2O_4 – при 39 ГПа. Отметим, что в многочисленных работах, посвященных структурным исследованиям сходных с марокитом ферритов, галлатов и титанатов структурные данные часто приводятся в нестандартных установках, что нередко приводит к значительной путанице в интерпретации результатов. Так, группа $Smcm$ может обозначаться как $Bbmm$, группа $Pbcm$ эквивалентна группе $Pmab$ в другой установке, и т.д. Принципиальным является то, что внутри этого семейства родственных по топологии структур с «марокитовым» каналом, образованным шестью октаэдрами выделяются структуры как с центрированной ячейкой, так и с примитивной. Оба случая топологически эквивалентны. Разница заключается лишь в том, что если в примитивной ячейке позиции атомов Ca слегка «гофрированы» в направлении соседних каналов, то в центрированной ячейке они находятся строго на одной линии (рис. 12 а, б).

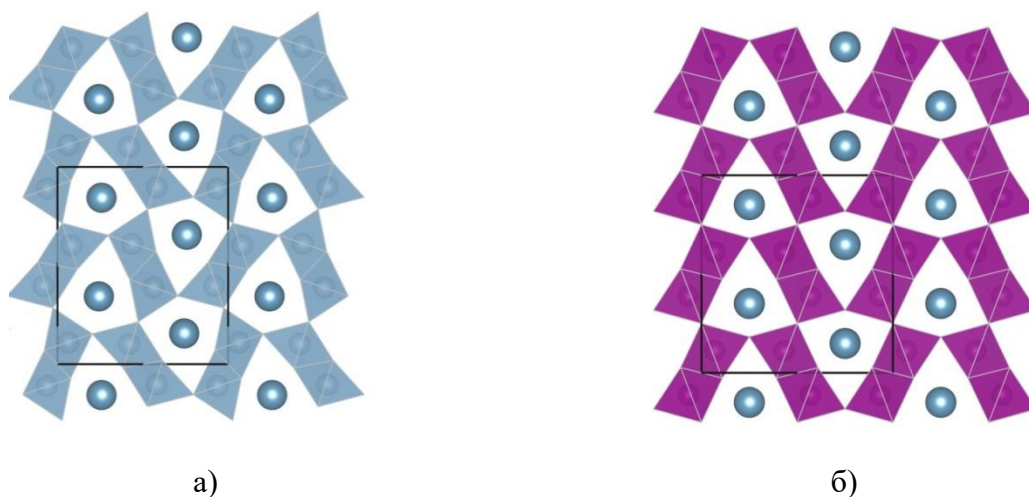


Рис. 12. а) Кристаллическая структура $Pnam$ модификации CaAl_2O_4 ; октаэдры AlO_6 показаны в полиэдрическом виде; б) кристаллическая структура марокита CaMn_2O_4 ; октаэдры MnO_6 показаны в полиэдрическом виде. Проекция в плоскости ab .

В работе [Lazic *et al.*, 2006] была синтезирована несколько менее плотная моноклинная $P2_1/m$ модификация CaAl_2O_4 со «слоистой» структурой. «Слои» октаэдров AlO_6 связаны между собой катионами Ca , которые находятся в межслоевом пространстве (рис. 13). Переход $P2_1/m \rightarrow Pnam$ фиксировался авторами при $P = 4\text{--}8$ ГПа. Обобщенные данные об известных на сегодняшний день кристаллических структурах CaAl_2O_4 приведены в таблице 2.

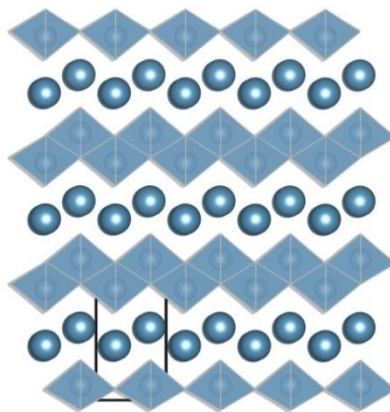


Рис. 13. Структура $P2_1/m$ модификации CaAl_2O_4 в проекции на плоскость bc . В полиэдрическом виде показаны октаэдры AlO_6 , крупные шары – атомы Ca .

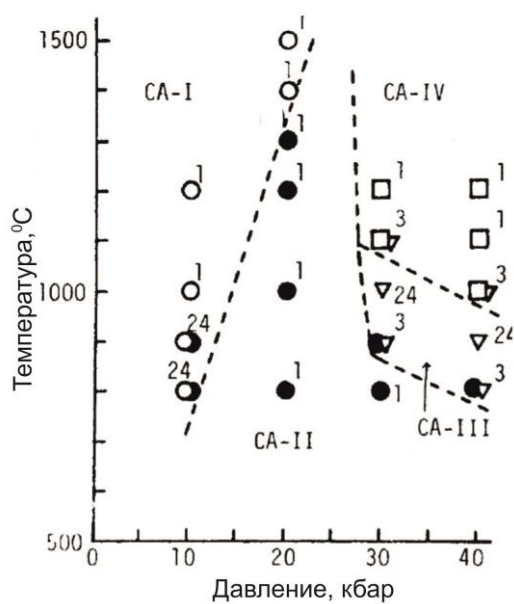
В экспериментальной работе [Ito *et al.*, 1980] в системе CaAl_2O_4 наблюдались четыре кристаллические фазы: «СА-I», «СА-II», «СА-III» и «СА-IV», как показано на рисунке (рис. 14а). Эксперименты проводились при температурах $600\text{--}1500$ °С и давлениях $10\text{--}40$ кбар. «СА-I» тип – моноклинная фаза со структурным типом кротита, стабильная при атмосферном давлении. Данные о параметрах элементарной ячейки

(табл. 3) согласуются с данными работы [Horkner et al, 1976]. «СА-II» тип кристаллизуется в структурном типе m-CaGa₂O₄, а «СА-IV» – в структурном типе CaFe₂O₄, что подтверждает данные [Reid and Ringwood, 1969].

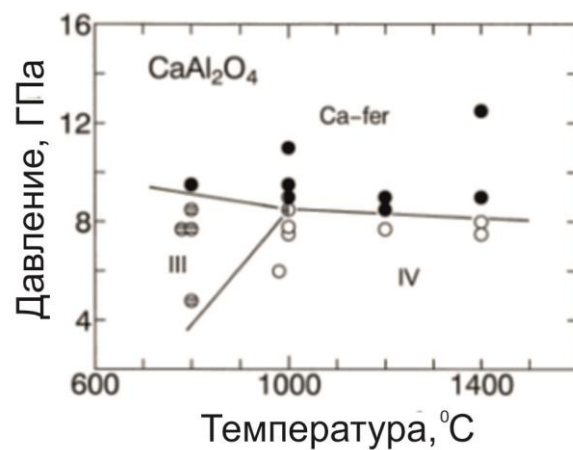
Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и геометрические характеристики фаз CaAl₂O₄ согласно [Ito et al., 1980].

Модификации	Структурный тип	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	β	V, Å ³	Z	плотность, г/см ³
СА-I	CaAl ₂ O ₄	монокл.	8.7	8.09	15.21	90.14	1070	12	2.94
СА-II	m-CaGa ₂ O ₄	монокл.	7.95	8.62	10.25	93.1	702	8	2.99
СА-III	неизвестный	ромбич.	4.39	5.07	6.96		155	(2)	3.39
СА-IV	CaFe ₂ O ₄	ромбич.	8.89	10.3	2.87		263	4	3.58

Отметим, что в экспериментальной работе по изучению системы CaAl₂O₄-CaGa₂O₄ [Ito et al., 1980] обнаружена и исследована рентгеновскими методами еще одна модификация CaAl₂O₄, так называемая «СА-III» фаза, поле устойчивости которой находится в диапазоне давлений 3-8 ГПа. В работе указано, что эта структура кристаллизуется в ромбической сингонии с предположительными параметрами элементарной ячейки ($a=4.39$ Å, $b=5.07$ Å, $c=6.96$ Å). Авторы работы предположили, что атомы Al в этой до конца не расшифрованной структуре находятся в кислородных октаэдрах. Аналогичная фаза была синтезирована и в более поздней работе [Akaogi et al., 1999] (рис. 14б). При повышении температуры [Ito et al., 1980] наблюдался последовательный полиморфный переход от «СА- II» к ромбической «СА- III» - фазе и далее к еще более плотной ромбической «СА- IV» (пр. группа *Pnam*) при P=3 ГПа и T=1000 °C, тогда как в работе [Reid, Ringwood, 1969] при значительно более высоком давлении в 10 ГПа (900 °C). В работе [Akaogi and Hamada, 1999] при давлении 4-8 ГПа (780 °C–1400 °C) «СА- III» трансформируется в «СА-IV» фазу.



а)



б)

Рис. 14. Полиморфные модификации CaAl_2O_4 согласно экспериментальным данным [Ito et al., 1980] (а) и [Akaogi et al., 1999] (б).

Таблица 3. Экспериментально изученные полиморфные модификации CaAl_2O_4 по литературным данным.

Структурный тип	Пр. гр. симметрии	Плотность, г/см^3	Параметры элементарной ячейки a, b и $c, \text{\AA}; \beta, ^\circ$	Z	Длины связей в полиэдрах $\text{CaO}_n, \text{\AA}$	Длины связей в полиэдрах $\text{AlO}_n, \text{\AA}$
Кротит [Ito et al., 1980; Ma et al., 2011].	$P2_1/n$	2.94	$a=8.6996$ $b=8.0994$ $c=15.217$ $\beta=90.188$	12	$\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 2.31-2.68 $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 2.28-2.71 $\text{Ca}(3)\text{O}_9$ 2.35-3.18	AlO_4 1.74-1.77

Дмитрийивановит (m-CaGa ₂ O ₄ тип) [Ito et al., 1980; Mikouchi et al., 2009]	P2 ₁ /c	2.99	a=7.95 b=8.62 c=10.25 β=93.10	8	Ca(1)O ₇ 2.21-3.05 Ca(2)O ₇ 2.28-2.95	AlO ₄ 1.77-1.85
P6 ₃ (метастабильная модификация) [Janakova et al., 2007]	P6 ₃	2.94	a=8.7402 b= - c=8.0904	6	Ca(1)O ₆ 2.47-2.67 Ca(2)O ₆ 1.98-2.58 Ca(3)O ₆ 2.48-2.88	AlO ₄ 1.51-2.21 1.53-2.41
CaFe ₂ O ₄ тип [Becker and Kasper, 1957; Lazic et al., 2006]	Pnam	3.97	a=8.92004 b=10.3155 c=2.8713	4	CaO ₈ 2.31-2.48	AlO ₆ 1.87-1.98 1.91-1.99
P2 ₁ /m («слоистая» модификация) [Lazic et al., 2006]	P2 ₁ /m	3.63	a=5.556 b=3.7627 c=7.056 β=101.36	2	CaO ₇ 2.35-2.49	AlO ₆ 1.86-2.01 1.87-1.93

Таким образом, на основании анализа экспериментальной и теоретической информации можно сделать вывод, что при *P-T* условиях, соответствующих мантии Земли из описанных собственных фаз алюминия в мантии Земли проявляются лишь две модификации CaAl₂O₄: моноклинная *P2₁/m* и ромбическая *Pnam* с октаэдрическими координациями атомов Al, причем поле устойчивости второй из них покрывает практически весь *P-T* мантийный диапазон.

Помимо структурных модификаций CaAl₂O₄ в литературе описаны фазы с другим стехиометрическими соотношениями с тетраэдрической координацией атомов алюминия

по кислороду ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [Buessem *et al.*, 1936], CaAl_4O_7 [Boyko and Wisnyi, 1958], $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [Mondal and Jeffery, 1975], $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ [Vincent and Jeffery, 1978], $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ [Ponomarev *et al.*, 1970]), октаэдрической ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [Steele and Davey, 1929]) и смешанной $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (алюминий в тетраэдрах и октаэдрах [Kahlenberg *et al.*, 2000], [Lazic *et al.*, 2008]); $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ [Kahlenberg *et al.*, 2000] (алюминий в тетраэдрах, октаэдрах и тригональных бипирамидах); $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (алюминий в октаэдрах и тригональных бипирамидах) [Kato and Saalfeld, 1968]. Однако, в работах [Ito *et al.*, 1980; Irifune and Tsuchiya, 2007; Eremin *et al.*, 2016] неоднократно показывалось, что в условиях мантии Земли тетраэдрическая координация атомов алюминия неустойчива начиная уже с давлений 2-8 ГПа, поэтому эти структуры не представляют непосредственного интереса для задач настоящей работы.

1.3 Фазы-концентраторы хрома в мантии

В верхней мантии Земли основными фазами-концентраторами хрома являются: хромшпинель, хромсодержащий пироксен и кноррингитовый гранат. В переходной зоне такими фазами выступают кноррингит-мэйджоритовый гранат [Zou and Irifune, 2012], MgCr_2O_4 со структурой титаната кальция [Yamamoto *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2003] и вадслеит с рингвудитом $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Экспериментальные данные [например, Ito and Navrotsky, 1985; Gasparik, 1990] указывают также на то, что в переходной зоне присутствует акимотоит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ со структурой ильменита. При давлениях нижней мантии рингвудит распадается на ферропериклаз и бриджманит [Ito and Takahashi, 1989; Liu, 1976a; Fei *et al.*, 2004], следовательно, эти фазы могут являться с концентраторами хрома. CaSiO_3 также может являться потенциальным концентратором хрома в условиях нижней мантии.

Самой обогащенной хромом фазой мантии является MgCr_2O_4 . До давлений в 20 ГПа MgCr_2O_4 представлен магнезиохромитом со структурным типом шпинели, который переходит в структурный тип титаната кальция при дальнейшем повышении давления. Для шпинелей из верхнемантийных алмазных включений характерное содержание магнезиохромита более 80 мол.% [например, Meyer and Boyd, 1972]. Интересно отметить, что в хромшпинелях наблюдается обратная зависимость между содержанием хрома и алюминия. Средние содержания Cr_2O_3 в хромшпинелях по данным анализа природных образцов составляют 63-68 мас.%, а Al_2O_3 4-8 мас.%. Хромшпинель из трубок Пандреа и Джуина (Бразилия) [Kaminsky *et al.*, 2009a] была описана в ассоциации с MgSiO_3 -перовскитом и ферропериклазом. По отношению к верхнементийным хромшпинелям образцы характеризуются низким содержанием хрома (35-55 мас.% Cr_2O_3), высокими содержаниями железа (33-34 мас.% FeO) и титана (10-11 мас.% TiO_2).

Оксиды Mg-Cr-Fe и Ca-Cr с постшпинелевыми структурами были обнаружены в составе включения в алмазе Рио Сорисо (Бразилия) [Kaminsky et al., 2015]. Предполагается, что такая ассоциация сформировалась в условиях нижней мантии.

Еще одной фазой мантии с существенным содержанием хрома являются твердые растворы гранатов кноррингит-мэйджоритового состава. Общая формула таких гранатов записывается как $X_3Y_2[SiO_4]_3$, где в качестве двухвалентных катионов X в крупной позиции (координационный многогранник – томсоновский куб) выступают Mg, Ca, Fe, Mn, а в октаэдрической позиции Y находятся трехвалентные Al, Cr, Fe. С увеличением давления наблюдается обеднение таких гранатов по алюминию и хромю и обогащение кремнием за счет растворения в нем пироксеновых компонентов. Такие гранаты относятся к мэйджоритовому типу, если содержание в них кремния больше 3.03 ф.е. (формульных единиц) [Gasparik, 2002].

Мэйджорит [Ringwood and Major, 1971] представляет собой минерал состава $MgSiO_3$ со структурой граната. Впервые мэйджоритовые гранаты были обнаружены в природных образцах в виде включений в алмазах из трубки Монастери (Южная Африка) [Moore and Gurney, 1985], а позднее диагностированы и с других алмазных включениях из трубок (Якутия, Канада, Китай, Бразилия) [Stachel, 2001]. Самые большие содержания кремния в мэйджоритовых гранатах варьируют в пределах 3.508-3.534 ф.е. [Mc Kenna et al., 2004]. Существенно хромистые (до нескольких мас.% Cr_2O_3) гранаты получили название кноррингитов [Nixon and Hornung, 1968].

Достаточно высокие содержания хрома отмечены в мантийных клинопироксенах - хромдиопсидах (до 3.2 мас.% Cr_2O_3) [Соболев, 1974]. Содержание хрома в оливинах может достигать значений в 1.1 мас.% в ассоциации с хромитом [Phillips et al., 2004]. Стоит отметить, что доказательство глубинности происхождения таких оливинов является довольно проблематичным и спорным в связи с декомпрессионными структурными перестройками (рингвудит-вадслеит-форстерит). Минеральная фаза с составом оливина и находящаяся в ассоциации с ферропериклазом и бриджманитом была диагностирована в алмазах из россыпей Джуина (Бразилия) [Kaminsky et al., 2001]. Содержания алюминия в ортопироксенах верхней мантии достигает 3.5 мас.%, хрома – 1 мас.% [Похиленко, 1974], что как и в случае с оливинами не является сильно значимым. Установлено, что хром может входить в структуру магнезимального пироксена по «жадеитовой» схеме $2Mg^{2+}=Na^{+}+(Al,Cr)^{3+}$ [Буланова и др., 1993]. Хром в хромсодержащие пироксены может входить также в виде аналога молекулы Чермака ($MgCrAlSiO_6$) по схеме $Mg^{2+}+Si^{4+}=Cr^{3+}+Al^{3+}$ или по схеме $Mg^{2+}+Si^{4+}=Cr^{3+}+Cr^{3+}$, где хром входит как в магниевую, так и кремниевую позиции [Berman and Aranovich, 1996].

Максимальное содержание хрома в мантийных бриджманитах по данным из алмазных включений оценивается в 1-2 мас.%, а предельные концентрации Cr_2O_3 для бриджманита превышают 11 мас.% по экспериментальным данным. Для периклаза установлены более существенные содержания хрома (более 22 мас.% Cr_2O_3) [Сироткина, Бобров, 2017]. Кроме того, установлено, что в условиях нижней мантии Земли $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ распадается на безжелезистый MgSiO_3 и оксиды FeO и SiO_2 [Stachel et al., 2000], что объясняет наличие в нижней мантии высокомагнезиальных перовскитов и богатых железом ферропериклазов. Хром относится к числу главных примесных элементов (до 2.56 мас.%) в составе ферропериклаза (наряду с Ni, Mn и Na) [Harte et al., 1999; Wilding, 1990]. Следует отметить также единственную находку эсколаита в природных включениях алмаза из трубки Удачная (Якутия) [Logvinova et al., 2008]. Считается, что в нижней мантии Земли главными фазами-концентраторами хрома выступают ферропериклаз и бриджманит.

Таким образом, обобщая литературные данные по анализу природных образцов, экспериментальных и теоретических исследований и принимая во внимание общепринятые концепции относительно строения глубинных оболочек Земли, главными фазами нижней мантии являются сложные оксиды: бриджманит MgSiO_3 , ферропериклаз $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ и CaSiO_3 со структурой перовскита. Бриджманит является самым распространенным минералом в нижней мантии Земли. Содержание алюминия в бриджманите может достигать порядка 12 мас.% Al_2O_3 , однако, влияние этой примеси на физические и термодинамические свойства незначительно, следовательно, не является существенным при интерпретации геофизических данных. В противопоставление, вхождение ионов железа в бриджманит приводит к возрастанию плотности, модуля всестороннего сжатия и скоростей прохождения сейсмических волн. С увеличением глубины содержание железа в ферропериклазе и бриджманите увеличивается, что отражает тенденцию к увеличению концентрации железа в глубоких частях нижней мантии. Потенциальными фазами-концентраторами хрома в нижней мантии Земли считаются бриджманит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ и CaSiO_3 со структурами ромбического и кубического перовскитов. Стоит отметить, что большинство экспериментальных исследований посвящено изучению вхождения хрома в бриджманит, тогда как данные для CaSiO_3 практически не представлены в литературе.

В дополнение к трем основным фазам нижней мантии можно отметить кремнезем, количество которого варьируется в пределах 2.1 – 15.0 мас.%. В пределах верхней мантии кремнезем кристаллизуется в структурном типе стишовита, на глубинах 1600-1800 км наблюдается полиморфный переход в структурный тип CaCl_2 , и далее, на границе D'', в

структурный тип $\alpha\text{-PbO}_2$ с увеличением плотности на 1.5 %. Безусловно, основным индикатором слоя D'' является структурный переход ромбического бриджманита в постперовскит при давлении 124-125 ГПа и температуре 2500 К с увеличением плотности этой фазы в среднем на 1.5 %.

Стоит отметить, что механизмы вхождения щелочных элементов в мантийные фазы со структурой перовскита изучены слабо. Предполагается, что при невысоких валовых концентрациях натрия (0.4 мас.% Na_2O) и калия (0.03 мас.% K_2O) в мантийном веществе, эти элементы вряд ли окажутся способными образовывать собственные фазы, а будут растворены в главных нижнемантийных минералах. Данное предположение подтверждается результатами опытов при высоких P - T параметрах [Corgne A., Wood, 2005; Bindi et al., 2016].

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

2.1 Современные методы полуэмпирического, квантово-химического моделирования и эволюционного предсказания кристаллических структур, используемые при расчетах

Предсказательный потенциал методов компьютерного моделирования играет важную роль при воссоздании реалистичной картины минерального строения и физических свойств глубинных недр нашей планеты, которые не могут наблюдаться прямыми методами.

В современных расчетах кристаллических структур методом полуэмпирических межатомных потенциалов атомы чаще всего наделяются эффективными зарядами, отличными от формальных значений. Величины этих зарядов зависят от степени ионности - ковалентности химических связей в конкретном соединении. Кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов в кристалле между собой, в короткодействующих потенциалах межатомного взаимодействия учитывается отталкивание электронных оболочек атомов и дисперсионные взаимодействия между атомами. Наибольшее распространение для моделирования неорганических соединений с промежуточными степенями ионности получил парный потенциал вида Букингема:

$$V(r) = A \cdot \exp(-r / \rho) - C \cdot r^{-6} + D \cdot r^{-12}, \quad (1)$$

где r – расстояние между двумя атомами (Å), A – предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего межатомное отталкивание (эВ), ρ – параметр жесткости связи (Å), C и D – силовые параметры Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (эВ·Å⁶) и (эВ·Å¹²), соответственно.

Часто альтернативой ему (особенно для соединений с высокой долей ковалентности химической связи) используют потенциал вида Морзе:

$$V(r) = D_i \cdot [\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))], \quad (2)$$

где три варьируемых параметра потенциала D_i (эВ), α (Å⁻¹) и r_0 (Å) имеют стартовый физический смысл энергии диссоциации связи между атомами, параметра «мягкости» химической связи и значения оптимальной длины парного межатомного контакта, соответственно.

Для решения таких расчетных задач, как моделирование структур переменного состава, оценка изо- и гетеро-валентных изоморфных замещений в кристалле, желательно использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть применен для любого соединения изучаемой серии, в том числе переменного состава. Согласованность модели обеспечивается аналогичной формой потенциалов для изоморфно замещающих друг друга атомов и фиксацией параметров общих потенциалов

взаимодействия во всех структурах (например, Р-О и О-О для фосфатов разного состава). Кроме того, атомы одной формальной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться. При этом кристаллические структуры всех соединений должны моделироваться этим общим набором с хорошей точностью.

В работах [Еремин и др., 2017; Eremín et al., 2019] был проведен критический анализ существующих полуэмпирических моделей для структурного моделирования фосфатов, который показал, что кристаллические структуры монацитов и ксенотимов моделировались методом межатомных потенциалов ранее достаточно редко и не всегда успешно, что чаще всего было связано с завышенными значениями зарядов на атомах, в первую очередь на фосфоре, в используемых моделях. Таким образом, для решения задач настоящей работы согласованная модель потенциалов разрабатывалась самостоятельно.

Поскольку для целей настоящей работы необходимо было создать качественную трансферабельную модель потенциалов для взаимодействий TR-О (TR-лантаноид), для моделирования вхождения редкоземельных элементов в перовскитовые фазы нижней мантии Земли, в качестве модельной системы использовались кристаллические структуры природных фосфатов: монацита, ксенотима и рабдофана.

Оценка степеней ионности связей Р-О и TR-О по ряду эмпирических формул (Полинга, Урусова, Филлипса; см., например, [Phillips, 1970]) приводит к следующим оценочным интервалам зарядов атомов: $q(\text{P})$ принадлежит интервалу от +1.0 до +1.5e, а $q(\text{TR})$ – интервалу от +1.5 до +2.1e. Учитывая это обстоятельство в разработанной в [Еремин и др., 2017; Уланова и др., 2018] модели потенциалов величины зарядов на катионах были зафиксированы на следующих значениях: $q(\text{TR}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P}) = 1.2 e_0$. Тогда из условия электронейтральности элементарной ячейки $q(\text{O}) = -0.7 e_0$. Тестовые расчеты показали преимущества потенциала типа Морзе над букингемовской формой для данного класса соединений. Параметры D_M , α и r_0 потенциалов Морзе (TR-О, О-О и Р-О) оптимизировались с привлечением 22 экспериментальных структурных значений соответствующих монацитов (4 варьируемых параметра ячейки и 18 координат) из работы [Ni et al, 2005] уже с этими значениями атомных зарядов. Для расчетов согласованных потенциалов TR-О тяжелых редких земель дополнительно проводилась оптимизация параметров потенциалов Морзе D_M , α и r_0 с привлечением структурной информации по ксенотимам из работы [Ni et al, 2005] (2 варьируемых параметра ячейки и 2 свободные координаты). Оптимизированные параметры короткодействующих потенциалов для разработанной модели приведены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры парных потенциалов вида Морзе, используемые при расчетах
[Еремин и др., 2017, Eremin et al., 2019].

Парный потенциал	D_M , эВ	α , Å ⁻²	r_0 , Å	$R_{\max}$, Å
O-O	0.018716	1.374805	3.645169	15.0
P-O	0.446152	3.263861	1.609157	15.0
La-O	0.099973	3.456018	2.662300	15.0
Ce-O	0.117341	3.335213	2.631052	15.0
Pr-O	0.133622	3.278962	2.607182	15.0
Nd-O	0.173034	3.563096	2.562213	15.0
Sm-O	0.190876	3.737843	2.518803	15.0
Eu-O	0.193661	3.399594	2.518195	15.0
Gd-O	0.198682	3.172605	2.515892	15.0
Pu-O	0.119590	3.701095	2.596788	15.0
Y-O	0.318939	1.908249	2.540487	15.0
Tb-O	0.231571	2.008679	2.572061	15.0
Dy-O	0.306464	1.898378	2.552877	15.0
Ho-O	0.356088	1.837013	2.539438	15.0
Er-O	0.402338	1.792183	2.526532	15.0
Tm-O	0.441546	1.758439	2.517015	15.0
Yb-O	0.472769	1.729378	2.509278	15.0
Lu-O	0.505421	1.700125	2.501459	15.0

Преимущества атомистических методов связаны с тем, что межатомные взаимодействия, ответственные за пространственное размещение атомов в элементарной ячейке, на много порядков слабее внутриатомных, которые с самого начала не включаются в потенциалы межатомных взаимодействий. Кроме того, полуэмпирические потенциалы часто используют традиционные кристаллохимические понятия и свойства (радиусы атомов, их поляризуемости, заряды атомов и т.д.). Следовательно, для правильного предсказания энергии межатомного взаимодействия кристаллической структуры и функционально связанных с ней всех важнейших производных от сил связи свойств кристалла (упругих, механических, диэлектрических, термодинамических и т.д.) требуется гораздо меньшая мощность вычислительных средств, чем при *ab-initio* методах моделирования. Важно также, что такие потенциалы обладают трансферабельностью и

могут использоваться для целого семейства родственных соединений практически без изменений. С другой стороны, ряд свойств, которые зависят от электронной структуры вещества, не могут быть рассчитаны с помощью атомистического подхода. Квантово-механические расчеты в ряде случаев помогают правильно выбрать или исправить некоторые параметры полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия.

Таким образом, атомистическое моделирование, в силу своей меньшей трудоемкости, должно служить подготовительным этапом для выбора наиболее вероятной стартовой геометрии структуры, которая станет предметом уточнения с помощью методов *ab-initio*.

На настоящий момент существует множество программ, основанных на квантовохимическом подходе. Среди некоммерческих программ, находящихся в свободном доступе можно выделить Quantum Espresso (opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [Giannozzi *et al.*, 2009]. Программа основана на теории функционала плотности, расчеты проводятся на базисе плоских волн с использованием сепарабельных сохраняющих норму (Гаманн-Шлютер-Чинг, Труллер-Мартинс и др. типов) или ультрамягких псевдопотенциалов, а также метода PAW. Для работы с QE существует обширная библиотека псевдопотенциалов различных атомов. Кроме того, псевдопотенциалы с необходимыми параметрами могут быть получены с использованием входящей в состав пакета программы *ld1* [Giannozzi *et al.*, 2009]. Можно выделить следующие ключевые возможности программного пакета QE:

решение уравнений Кона-Шема и определение полной энергии многоэлектронных систем; расчет распределения электронной плотности; вычисление полной и парциальных плотностей состояний; расчет межатомных сил, тензора напряжений и структурная оптимизация; исследование эволюции многоатомных систем методом молекулярной динамики и т.д.

«Традиционные» методы квантовой химии, основанные на методе Хартри-Фока в качестве отправной точки и использующие представление о волновой функции как характеристики состоянию квантовой системы, в принципе могут дать точный ответ о строении, энергии и химических свойствах исследуемого соединения.

Уравнение Шрёдингера не может быть решено в аналитическом виде для атомов, содержащих более одного электрона. В связи с этим рассматривают приближённые методы. Теория функционала электронной плотности (DFT - density functional theory) является одним из наиболее эффективных. Основная цель DFT — заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция

зависит от $3N$ переменных, т.е. по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат. Теория вычисляет энергию как функционал только электронной плотности и фиксированных ядерных координат [Burke et al., 2005].

Теория функционала электронной плотности *DFT* широко используется для расчётов с 1970-х годов. В настоящее время этот метод является одним из главных из используемых методов, для теоретических *ab-initio* расчётов и хорошо подходит для: описания широкого класса веществ — металлов, соединений переходных элементов, органических и неорганических молекул; описания структурных, энергетических, колебательных, оптических и магнитных свойств исследуемых соединений; а также их электронной структуры. Сложности с расчётом дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности еще десятилетие назад делали этот метод малоприменимым для систем, в которых дисперсионные преобладают (например, при рассмотрении взаимодействия между атомами благородных газов) или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия (например, в органических молекулах), но с появлением ван-дер-ваальсовых функционалов плотности данная проблема была решена.

Как правило, метод теории функционала электронной плотности используется совместно с формализмом Кона-Шэма [Kohn and Sham, 1965], в рамках которого осуществляется переход от трудноразрешимой многочастичной задачи (с многоэлектронным гамильтонианом) к вспомогательной одночастичной задаче, которая имеет ту же самую энергию основного состояния, а все многочастичные эффекты учитываются через обменно-корреляционный функционал $V_{xc}[n]$. Таким образом, точность нахождения плотности заряда и полной энергии основного состояния определяются только выбором $V_{xc}[n]$. Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов [Burke et al., 2005].

Одним из наиболее часто используемых является приближение локальной плотности (LDA — local density approximation), в котором условно принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(r)d^3r. \quad (2.1.1)$$

Приближение локальной спиновой плотности (LSDA - local spin-density approximation) непосредственно является модифицированным LDA, учитывающим спин электрона:

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(r) d^3r \quad (2.1.2)$$

Метод обобщённого градиентного приближения (GGA - generalized gradient approximations) также является локальным, но, в отличие от метода локальной плотности, учитывает градиент плотности в точке:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) n(r) d^3r \quad (2.1.3)$$

В данном случае корреляционный и обменный потенциалы, образующие функционал, связаны не только с электронной плотностью, но и с первой и второй производной от нее. GGA, как и LDA, обладает немного видоизменёнными приближениями. Наиболее известными и часто используемыми для теоретических расчётов являются PW91 (Perdew-Wang) и PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Метод обобщённого градиентного приближения даёт корректные результаты при расчёте геометрии структуры и её полной энергии [Perdew *et al.*, 1996]. Помимо программного пакета QE ряд расчетов был осуществлен в программном пакете VASP [Kresse G. and Furthmüller J., 1996].

Одним из наиболее распространенных и точных на сегодняшний день алгоритмов по эволюционному моделированию кристаллических структур является USPEX [Oganov and Glass, 2006; Oganov *et al.*, 2011; Lyakhov *et al.*, 2013]. Он позволяет предсказывать стабильную кристаллическую структуру для данного химического состава (набора химических элементов) путем глобальной минимизации энергии. Алгоритм USPEX основан на эволюционном подходе в совокупности с квантово-химическими и полуэмпирическими расчетами. Поскольку скорость расчетов квантово-химическими методами ограничена числом атомов в системе и нулевыми температурами, то они могут служить уточняющими к расчетам в рамках полуэмпирических моделей потенциалов межатомного взаимодействия. Для полуэмпирического моделирования использовалась программа GULP [Gale and Rohl, 2003].

2.2. Разработка собственной модели межатомных потенциалов для моделирования вхождения редкоземельных элементов в структуры мантийных перовскитов в рамках полуэмпирического подхода на примере твердых растворов монацита, ксенотима и рабдофана.

В последние десятилетия активно исследуются разнообразные керамические материалы, в том числе и на основе природных минералов из различных классов (оксидов,

фосфатов, силикатов и т.д.), которые проявляют в природных условиях повышенную радиационную устойчивость. В частности, объектами такого повышенного внимания являются существующие в природе ортофосфаты $TRPO_4$ со структурой монацита и ксенотима и их многочисленные синтетические аналоги. Интерес к ним вызван тем обстоятельством, что в природе эти соединения очень редко находятся в метамиктном состоянии, несмотря на значительное присутствие в их структуре изоморфных примесей тория и урана, что говорит в пользу их высокой химической устойчивости к радиоактивному распаду [Meldrum et al, 1997]. Поэтому при создании трансферабельной модели потенциалов для описания взаимодействия TR-O были выбраны природные фосфаты со структурой монацита, ксенотима и рабдофана.

Монацит и ксенотим являются наиболее известными и распространенными природными ортофосфатами с общей формулой $TRPO_4$. Ортофосфаты, содержащие легкие и относительно более крупные редкоземельные элементы (La-Gd), характеризуются моноклинной монацитовой структурой (рис. 15). Монацит - один из источников промышленного получения лёгких лантаноидов и тория. В структурном типе монацита (рис. 16a) изолированные тетраэдры PO_4 с расстояниями P-O $\approx$ 1.52-1.54 Å связаны между собой девятивершинниками TRO_9 , объемом от 29 до 33 Å³ с расстояниями TR-O $\approx$ от 2.40 до 2.80 Å. Эти TRO_9 полиэдры являются резервуарами для изоморфного внедрения актиноидов. Все атомы находятся в общих позициях кристаллической структуры, число формульных единиц на ячейку $Z=4$ [Ni et al., 2005].

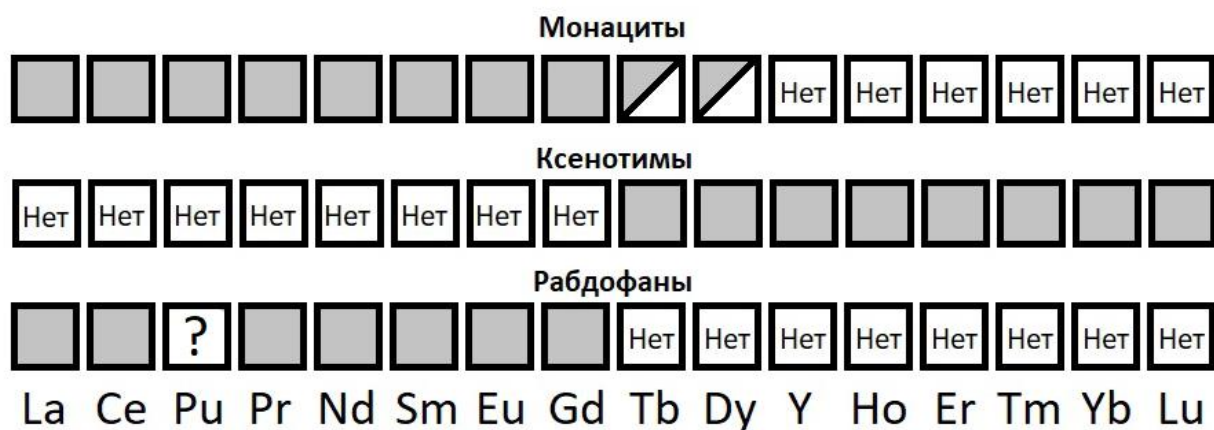


Рис. 15. Полиморфные модификации $TRPO_4$ фосфатов. Существующие в природе и синтезированные кристаллические структуры выделены темным цветом.

С закономерным уменьшением радиуса редкоземельного элемента структурный тип монацита сменяется на родственный ему структурный тип ксенотима - циркона (рис.

16б). В этом структурном типе кристаллизуются фосфаты тяжелых редкоземельных элементов (Tb-Lu) а также Y (рис. 15). В этом структурном типе изолированные тетраэдры PO_4 с четырьмя структурно-эквивалентными расстояниями P-O $\approx 1.54 \text{ \AA}$ связаны между собой додекаэдрами Сиамеса TRO_8 существенно меньшего, чем в монацитах, объема: $\approx$ от 21 до $24 \text{ \AA}^3$. В структуре наблюдаются две серии межатомных расстояний TR-O: $4 \times \text{TR-O}(1)$ и $4 \times \text{TR-O}(2) \approx$ от 2.30 до 2.39 $\text{ \AA}$. Все атомы находятся в частных позициях кристаллической структуры, $Z=4$. Природный ксенотим является сырьём для получения иттрия и тяжёлых лантаноидов. Заметим, что соединения тербия и диспрозия являются диморфными (рис. 15): в определенных условиях синтеза их можно получить, согласно данным [Boakye et al., 2008] и в структурном типе монацита. Соединение PuPO_4 было синтезировано в работе [Thiriet et al., 2005a] в монацитовый модификации.

Проведенные в [Meldrum et al., 1997, 1999] экспериментальные исследования по изучению радиационной устойчивости этих соединений показали, что фосфаты легких редкоземельных элементов со структурой монацита характеризуются большей радиационной устойчивостью, чем фосфаты тяжелых редкоземельных элементов со структурой ксенотима. При этом в соединения со структурой монацита можно иммобилизовать трех- и четырехвалентные актиноиды, а в соединения со структурой ксенотима – только четырехвалентные актиноиды.

В кристаллической структуре относительно недавно расшифрованной еще одной модификации TRPO_4 - рабдофана с усреднённой кристаллохимической формулой $\text{TRPO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. C2, [Mesbah et al., 2014]) изолированные тетраэдры PO_4 с расстояниями P-O $\approx 1.55 \text{ \AA}$ связаны между собой восьмивершинниками TRO_8 (расстояния TR-O $\approx$ от 2.36 до 2.70 $\text{ \AA}$, объём $\approx 26 \text{ \AA}^3$). Молекулы воды локализуются в псевдогексагональных каналах структуры упорядоченно, что и определяет понижение симметрии этой псевдогексагональной структуры до моноклинной. При температуре $\sim 150^\circ$ происходит переход гидратированной фазы в безводную с сохранением пространственной группы C2. Рабдофановые модификации характерны, согласно [Mesbah et al., 2014] лишь для легких лантаноидов (рис. 15).

Сравнивая характеристики координационных полиэдров в гидратированных и безводных рабдофанах, стоит отметить, что расстояния P-O в изолированных тетраэдрах PO_4 безводной фазы незначительно укорачиваются до $\sim 1.54 \text{ \AA}$, а полиэдры, связывающие данные тетраэдры представлены, наоборот, более крупными, чем в водной фазе восьмивершинниками TRO_8 (расстояния TR-O $\approx$ от 2.39 до 2.77 $\text{ \AA}$, объём $\approx 29 \text{ \AA}^3$).

Необходимо заметить, что подавляющая часть природных минералов представляет собой не чистые стехиометрические соединения, а твердые растворы. Это особенно

актуально для изучаемых фосфатов: например, в природных образцах монацита наблюдаются практически все легкие лантаноиды в переменном количестве, а также существенные примеси радиоактивных актиноидов. Определенная сложность экспериментальных исследований с такими объектами, содержащими радиоактивные элементами, вынуждает использовать различные математические эксперименты, дополняющие и заменяющие физические. Так, достаточно достоверную информацию о ряде физических свойств соединений можно получить теоретически с помощью квантово-химических расчетов или с помощью полуэмпирического структурного моделирования.

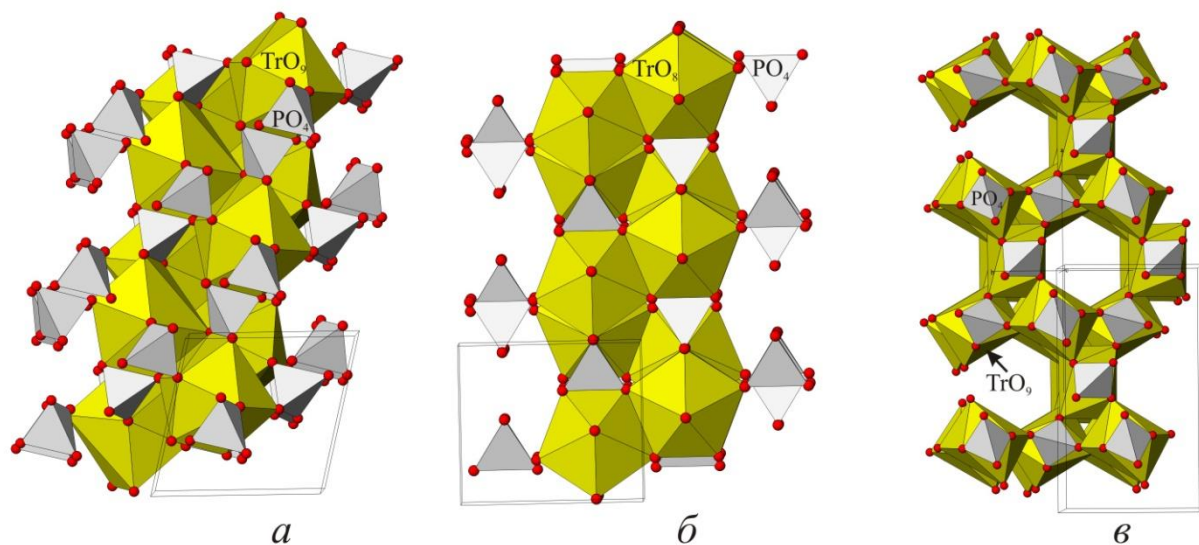


Рис. 16. Кристаллические структуры полиморфных модификаций TRPO_4 фосфатов: а) вид в плоскости ac структуры монацита (пр. гр. $P2_1/n$); б) вид в плоскости ac структуры ксенотима (пр. гр. $I4_1/amd$); в) вид в плоскости ab структуры безводного рабдофана ($C2$) Выделены элементарные ячейки.

Результаты моделирования кристаллических структур монацитов и ксенотимов представлены в таблицах 5 и 6. Как видно из таблиц, набор обеспечивает одновременно отличное описание кристаллических структур монацитов и ксенотимов и в отличие от других известных наборов потенциалов для моделирования фосфатов одновременно с хорошей точностью воспроизводит упругие и некоторые термодинамические свойства этих кристаллов.

Дополнительным критерием качества разработанного набора является его предсказательная возможность. Используя принцип трансферабельности параметров межатомных потенциалов было осуществлено предсказание кристаллических структур безводных рабдофанов ряда La-Gd а также плутония. Результаты расчетов представлены в таблице 7. Как видно согласие структурных параметров предсказанного и

синтезированного соединения с формулой SmPO_4 весьма хорошее – отклонения рассчитанных параметров элементарных ячеек от экспериментальных значений не превышают 1%.

Таблица 5. Результаты моделирования кристаллических структур монацитов в сравнении с экспериментальными данными. Для сопоставления использованы структурные данные из работ [Ni *et al.*, 2005; Thiriet *et al.*, 2005a], модули упругости LaPO₄ – из [Morgan and Marshall, 1995], а величины S_{298} – из [Thiriet *et al.*, 2005b].

Параметр	LaPO ₄		CePO ₄		PuPO ₄		PrPO ₄		NdPO ₄		SmPO ₄		EuPO ₄		GdPO ₄	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
$a, \text{\AA}$	6.831	6.809	6.788	6.764	6.764	6.743	6.760	6.732	6.735	6.703	6.682	6.652	6.661	6.630	6.644	6.611
$b, \text{\AA}$	7.071	7.082	7.016	7.029	6.998	7.004	6.981	6.994	6.950	6.966	6.888	6.903	6.862	6.878	6.841	6.855
$c, \text{\AA}$	6.503	6.514	6.465	6.476	6.454	6.462	6.434	6.448	6.405	6.409	6.365	6.376	6.349	6.362	6.328	6.350
$\beta, ^\circ$	103.27	103.27	103.43	103.43	103.64	103.64	103.53	103.53	103.68	103.68	103.97	103.97	103.96	103.96	103.97	103.97
TR x	0.2815	0.2747	0.2818	0.2746	0.2816	0.2742	0.2818	0.2746	0.2818	0.2745	0.2815	0.2740	0.2815	0.2742	0.2815	0.0072
y	0.1603	0.1552	0.1591	0.1549	0.1571	0.1538	0.1586	0.1547	0.1581	0.1537	0.1564	0.1526	0.1560	0.1530	0.1553	0.0070
z	0.1007	0.0985	0.1001	0.0982	0.0987	0.0964	0.0999	0.0982	0.0995	0.0983	0.0981	0.0962	0.0976	0.0967	0.0970	0.0037
P x	0.3047	0.3041	0.3047	0.3036	0.3035	0.3030	0.3040	0.3033	0.3037	0.3035	0.3034	0.3025	0.3029	0.3023	0.3031	0.0027
y	0.1639	0.1645	0.1635	0.1642	0.1621	0.1634	0.1630	0.1640	0.1626	0.1643	0.1618	0.1632	0.1615	0.1631	0.1612	0.0008
z	0.6121	0.6114	0.6124	0.6116	0.6129	0.6111	0.6127	0.6117	0.6127	0.6112	0.6130	0.6110	0.6130	0.6115	0.6131	0.0002
O1 x	0.2503	0.2530	0.2504	0.2534	0.2500	0.3537	0.2498	0.2531	0.2501	0.2530	0.2499	0.2539	0.2513	0.2538	0.2539	0.0034
y	0.0077	0.0076	0.0055	0.0068	0.0030	0.0060	0.0051	0.0062	0.0046	0.0049	0.0020	0.0038	0.0012	0.0038	0.0013	0.0040
z	0.4477	0.4446	0.4458	0.4427	0.4415	0.4407	0.4441	0.4416	0.4430	0.4415	0.4405	0.4380	0.4409	0.4373	0.4385	0.0111
O2 x	0.3799	0.3854	0.3811	0.3860	0.3819	0.3870	0.3816	0.3865	0.3815	0.3873	0.3822	0.3887	0.3833	0.3887	0.3837	0.0088
y	0.3315	0.3297	0.3320	0.3307	0.3337	0.3309	0.3327	0.3313	0.3331	0.3306	0.3341	0.3319	0.3350	0.3329	0.3346	0.0022
z	0.4964	0.4967	0.4982	0.4979	0.4999	0.4992	0.4990	0.4982	0.4987	0.4947	0.5008	0.4980	0.5017	0.4996	0.5024	0.0043
O3 x	0.4748	0.4722	0.4745	0.4724	0.4748	0.4710	0.4744	0.4727	0.4747	0.4730	0.4748	0.4717	0.4743	0.4725	0.4729	0.0017
y	0.1071	0.1117	0.1054	0.1109	0.1031	0.1095	0.1046	0.1107	0.1040	0.1117	0.1025	0.1096	0.1022	0.1094	0.1016	0.0022
z	0.8018	0.8048	0.8042	0.8068	0.8090	0.8084	0.8057	0.8082	0.8073	0.8101	0.8102	0.8128	0.8116	0.8133	0.8126	0.0119

O4 x	0.1277	0.1278	0.1268	0.1263	0.1230	0.1248	0.1260	0.1256	0.1249	0.1256	0.1217	0.1229	0.1204	0.1224	0.1187	0.0058
y	0.2168	0.2146	0.2164	0.2138	0.2136	0.2127	0.2150	0.2136	0.2153	0.2147	0.2125	0.2128	0.2135	0.2126	0.2138	0.0044
z	0.7101	0.7100	0.7108	0.7110	0.7119	0.7100	0.7120	0.7118	0.7127	0.7118	0.7113	0.7118	0.7119	0.7131	0.7131	0.0041
K , ГПа	99	109.74	-	112.58	-	119.28	-	115.64	-	128.90	-	134.63	-	131.33	-	128.45
G , ГПа	53	53.98	-	55.73	-	59.27	-	57.33	-	63.16	-	67.07	-	65.33	-	64.06
S_{298} , Дж/ (моль·К)	108.7	111.02	119.97	110.46	-	113.65	123.24	109.58	125.53	104.26	122.49	101.82	117.21	104.78	124.57	111.02

Таблица 6. Результаты моделирования кристаллических структур ксенотимов в сравнении с экспериментальными данными [*Ni et al.*, 2005; *Gavrichiev et al.*, 2006, 2010, 2013; *Jardin et al.*, 2008].

Параметр	TbPO ₄		DyPO ₄		YPO ₄		HoPO ₄		ErPO ₄		TmPO ₄		YbPO ₄		LuPO ₄	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
a , Å	6.9319	6.9320	6.9051	6.9048	6.8947	6.8949	6.8772	6.8776	6.8508	6.8514	6.8294	6.8302	6.8093	6.8089	6.7828	6.7855
c , Å	6.0606	6.0606	6.0384	6.0384	6.0276	6.0276	6.0176	6.0175	5.9968	5.9967	5.9798	5.9796	5.9639	5.9637	5.9467	5.9465
O_y	0.0764	0.0757	0.0760	0.0752	0.0753	0.0751	0.0757	0.0747	0.0743	0.0743	0.0720	0.0739	0.0740	0.0735	0.0735	0.0731
z	0.2175	0.2157	0.2162	0.2160	0.2158	0.2156	0.2165	0.2159	0.2160	0.2159	0.2130	0.2159	0.2150	0.2158	0.2138	0.2159
K , ГПа	-	109.53	-	114.04	-	116.29	-	117.25	-	120.60	-	123.46	-	125.67	-	128.01
G , ГПа	-	39.32	-	35.70	-	36.51	-	32.79	-	29.45	-	25.48	-	21.61	-	16.43
S_{298} , Дж/ (моль·К)	125.92	118.63	-	118.15	93.86	110.34	-	117.95	-	117.85	-	118.14	-	119.54	99.74	109.57

Таблица 7. Результаты моделирования кристаллических структур безводных рабдофанов.

Параметры		LaPO ₄	CePO ₄	PuPO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄ расчет	SmPO ₄ (эксп. [Mesbah et al., 2014])	EuPO ₄	GdPO ₄
$V_{\text{яч}}, \text{\AA}^3$		594.05	580.70	573.78	571.41	562.57	545.70	540.97	539.80	534.56
$a, \text{\AA}$		12.6454	12.5428	12.4998	12.4710	12.4169	12.2862	12.1443	12.2275	12.1754
$b, \text{\AA}$		7.3008	7.2416	7.2167	7.2001	7.1689	7.0935	7.0178	7.0596	7.0295
$c, \text{\AA}$		6.4346	6.3933	6.3607	6.3637	6.3199	6.2614	6.3476	6.2534	6.2459
TR1	x	0.2500	0.2502	0.2516	0.2522	0.2546	0.2443		0.2557	0.2558
	y	0.1570	0.1570	0.1570	0.1570	0.1570	0.1570		0.1570	0.1570
	z	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667		0.6667	0.6667
TR2	y	0.4070	0.4064	0.4022	0.4003	0.3933	0.4241		0.3898	0.3897
P1	x	0.2500	0.2505	0.2534	0.2548	0.2600	0.2370		0.2632	0.2634
	y	0.1570	0.1572	0.1588	0.1596	0.1625	0.1497		0.1644	0.1646
	z	0.1667	0.1667	0.1667	0.1667	0.1667	0.1667		0.1667	0.1667
P2	y	0.4070	0.4059	0.3986	0.3951	0.3824	0.4386		0.3749	0.3745
O1	x	0.0671	0.0674	0.0677	0.0681	0.0688	0.0663		0.0698	0.0701
	y	0.5254	0.5252	0.5185	0.5156	0.5037	0.5581		0.4983	0.4984
	z	0.3528	0.3518	0.3517	0.3523	0.3526	0.3435		0.3519	0.3519
O2	x	0.0671	0.0673	0.0670	0.0670	0.0664	0.0695		0.0664	0.0666
	y	0.2886	0.2867	0.2795	0.2758	0.2635	0.3159		0.2548	0.2538
	z	0.6473	0.6485	0.6504	0.6506	0.6537	0.6481		0.6567	0.6569
O3	x	0.1573	0.1571	0.1596	0.1606	0.1650	0.1442		0.1666	0.1664
	y	0.1984	0.1987	0.2005	0.2015	0.2050	0.1894		0.2074	0.2078
	z	0.0194	0.0185	0.0183	0.0190	0.0193	0.0102		0.0185	0.0186

O4	x	0.2244	0.2245	0.2273	0.2287	0.2338	0.2104		0.2364	0.2365
	y	0.9972	0.9965	0.9973	0.9973	0.9987	0.9906		0.9981	0.9976
	z	0.3139	0.3148	0.3150	0.3143	0.3141	0.3232		0.3149	0.3148
O5	x	0.2757	0.2764	0.2795	0.2810	0.2863	0.2637		0.2900	0.2904
	y	0.3168	0.3178	0.3188	0.3197	0.3215	0.3153		0.3241	0.3248
	z	0.3139	0.3151	0.3170	0.3172	0.3204	0.3148		0.3234	0.3235
O6	x	0.3427	0.3437	0.3465	0.3480	0.3527	0.3331		0.3564	0.3570
	y	0.1156	0.1159	0.1179	0.1188	0.1224	0.1069		0.1248	0.1251
	z	0.0194	0.0182	0.0163	0.0161	0.0130	0.0185		0.0100	0.0098
K, ГПа		94.58	93.01	39.26	39.86	46.17	52.69		50.98	50.01
G, ГПа		41.94	43.29	45.38	44.05	47.50	50.82		49.83	49.18
S_{298} , Дж/ (моль·К)		116.26	116.04	118.57	115.30	109.12	106.36		109.96	112.83

Таблица 8. Параметры взаимодействия бинарных твердых растворов TR-Pu со структурами монацита, ксенотима и безводного высокотемпературного (Ht) рабдофана, оцененные в пределе бесконечного разбавления (кДж). Параметр асимметрии η приведен в скобках.

Соединение Структура	LaPO ₄	CePO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄	EuPO ₄	GdPO ₄	TbPO ₄	DyPO ₄	YPO ₄	HoPO ₄	ErPO ₄	TmPO ₄	YbPO ₄	LuPO ₄
Монацит Q1	1,06	0,10	0,04	0,46	2,21	3,28	4,38	10,42*	17,55	19,55	24,01	31,11	37,76	44,17	51,71
Q2	1,06	0,12	0,05	0,46	2,15	3,13	4,16	10,08	16,00	17,71	21,36	27,18	32,58	37,71	43,66
(η)	(1,00)	(0,91)	(0,89)	(1,00)	(1,03)	(1,05)	(1,05)	(1,03)	(1,10)	(1,10)	(1,12)	(1,14)	(1,16)	(1,17)	(1,18)
ксенотим Q1	1,47	0,11	0,06	0,31	2,51	4,41	6,55	24,74	32,15	34,48	39,72	47,90	55,35	63,04	72,13
Q2	1,44	0,11	0,06	0,31	2,46	4,19	6,04	18,79	23,98	25,76	29,19	34,78	39,81	44,90	50,82
η	(1,02)	(1,00)	(1,04)	(1,00)	(1,02)	(1,05)	(1,08)	(1,32)	(1,34)	(1,34)	(1,36)	(1,38)	(1,39)	(1,40)	(1,42)
Ht-рабдофан Q1	0,964	0,097	0,039	0,264	1,767	2,687	3,624	11,753	16,651	17,897	21,502	26,933	32,149	37,361	43,553
Q2	0,987	0,101	0,039	0,263	1,745	2,742	3,856	12,655	16,288	17,609	20,299	24,833	29,092	33,343	38,344
η	(0,98)	(0,96)	(1,00)	(1,00)	(1,01)	(0,98)	(0,94)	(0,93)	(1,02)	(1,02)	(1,06)	(1,08)	(1,11)	(1,12)	(1,14)

В [Eremin et al., 2019] с помощью предложенной модели были проведены расчеты свойств смешения в бинарных твердых растворах монацитов, в том числе обогащенных радиоактивным плутонием.

Для расчетов были выбраны сверхъячейки монацита $4 \times 4 \times 4$ (256 атомов Me). Внутри такой сверхъячейки были выбраны наиболее разупорядоченные атомные конфигурации (рис. 17). Проблемы, связанные с выбором такой неупорядоченной репрезентативной конфигурации, и методы их решения подробно описаны в [Eremin и др., 2008]. Минимизация структурной энергии была выполнена для каждой выбранной атомной конфигурации. После нахождения оптимальных положений атомов, соответствующих минимуму энергии для каждой композиции бинарной или тройной системы, были рассчитаны значения энтальпии, энтропии и энергий смешения, а также отклонения метрических характеристик элементарных ячеек от правила Вегарда, объемов ячейки из правила Ретгерса и модуля всестороннего сжатия из аддитивности.

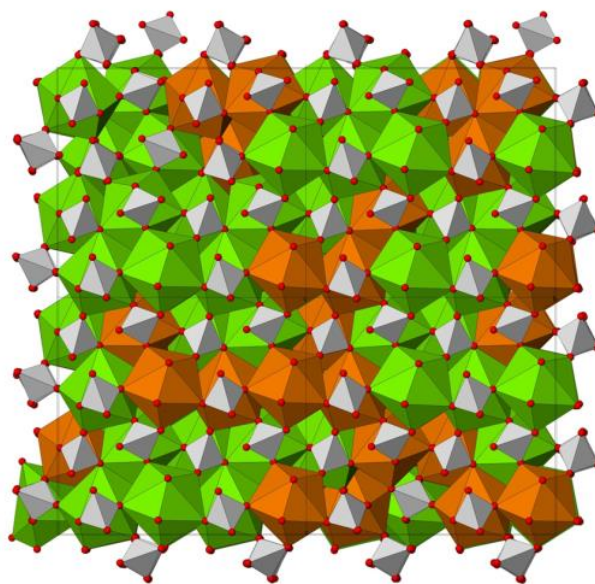


Рис. 17. Сверхъячейка $4 \times 4 \times 4$ монацита эквимольярного состава $\text{La}_{0.5}\text{Pu}_{0.5}\text{PO}_4$ с репрезентативной статистически разупорядоченной атомной конфигурацией. Серым цветом показаны тетраэдры PO_4 . Полиэдры LaO_9 и PuO_9 показаны различными цветами.

Для расчета собственных и примесных точечных дефектов в кристаллических структурах монацитов использовался распространенный формализм двух вложенных сфер (метод Мотта-Литтлтона). Как показывает практика, для корректного расчета энергии точечного дефекта достаточно использовать величину радиуса сферы области дефекта r_1 от 6 до 9 Å (150-500 атомов), а толщину экранирующего слоя ($r_2 - r_1$) около 10 Å (1500-2000 атомов).

Для каждого соединения рассчитывались энергии вакансий во всех кристаллографически неэквивалентных позициях, энергии атомов внедрения, энергии Me, P и O пар Френкеля, а также энергии дефектов замещения атомов одного редкоземельного элемента другим в приближении бесконечного разбавления. Как видно из таблицы 9, для всех монацитов энергии кислородных вакансий незначительно отличаются: наиболее энергетически выгодной является O3 вакансия, а наименее выгодной – O1 вакансия.

Проведенный кристаллохимический анализ структуры показал, что наилучшими возможными позициями для атомов внедрения являются четыре неэквивалентные позиции, фиксированные в структуре центрами инверсии $\bar{1}$: a (0.5 0.5 0.5), b (0.5 0.5 0.0), c (0.5 0.0 0.5) и d 0.0 0.5 0.5. Предварительный геометрический анализ выявил различное ближайшее атомное окружение для этих позиций и наличие во всех случаях ряда аномально коротких расстояний от центра пустоты до атомов различного типа в кристаллической структуре.

Так, для позиции a (0.5 0.5 0.5) при анализе расстояний первой координационной сферы до 3.1 Å (что больше суммы атомных либо ионных радиусов для всех пар атомов в структуре) наблюдается 10 ближайших соседей из которых можно выделить короткие расстояния до O2, которые равны 2×1.43 Å (при использовании метрических характеристик La-монацита) и до Me (2×2.18 Å). При этом ближайшие атомы фосфора находятся на значительном расстоянии (2×2.89 Å).

Для b позиции (0.5 0.5 0.0) в сферу радиусом 3.1 Å попадает 10 атомов. Можно выделить укороченные расстояния до атомов P (2×2.33 Å) и 2 коротких расстояния до O1 (2×1.81 Å).

Для позиции c (0.5 0.0 0.5) в сфере наблюдается 14 соседей; можно выделить сильно укороченные расстояния до фосфора (2×2.01 Å) и 2 коротких расстояния до O1 (2×1.65 Å). При анализе d позиции (0.0 0.5 0.5) в сферу радиусом 3.1 Å попадает 10 атомов. Наблюдаются короткие расстояния до Me (2×2.07 Å) и до кислорода 2×1.45 Å (O3).

Для атомов фосфора и кислорода в структурах всех монацитов наилучшей позицией внедрения является позиция b . Для атомов редкоземельных элементов и плутония позиции b и d заметно (на 2-3 эВ) предпочтительнее для вхождения атомов внедрения, чем a и c позиции. Как видно из рисунка 1, эти две позиции конкурируют между собой: для более крупных катионов (La, Ce, Pu, Pr, Nd) предпочтительнее является b -позиция, тогда как для более мелких катионов (Sm, Eu, Gd) - d -позиция.

Энергии пар Френкеля меняются внутри этой группы соединений незначительно: для редкоземельного катиона и плутония $E_{\text{ФР}}$ составляет ≈ 13 -14 эВ (на пару атомов), для фосфоров $E_{\text{ФР}} \approx 8$ эВ, а для кислорода $E_{\text{ФР}} \approx 6$ -7 эВ. Отметим, что $E_{\text{ФР}}$ рассчитывались как

суммы энергий вакансии и наиболее выгодных интерстиций. Учитывая, что значения E_{FP} планируются в дальнейшем использовать при анализе результатов молекулярно-динамических расчетов (при которых из положений равновесия будут смещаться все кристаллографически неэквивалентные атомы), то для оценок E_{FP} кислородов использовались усредненные величины энергий всех четырех возможных кислородных вакансий [Еремин, Уланова, Марченко, 2017].

Таблица 9. Энергии образования собственных точечных дефектов в монацитах, эВ.

Энергии вакансий						
Соединение	Me	P	O1	O2	O3	O4
LaPO ₄	18.29	17.91	4.02	3.96	3.44	3.63
CePO ₄	18.59	17.88	4.03	3.94	3.34	3.62
PuPO ₄	18.73	17.96	4.05	3.99	3.34	3.62
PrPO ₄	19.28	18.27	4.44	4.14	3.44	3.72
NdPO ₄	19.45	18.20	4.45	4.16	3.45	3.74
SmPO ₄	19.68	18.07	4.19	4.10	3.34	3.69
EuPO ₄	19.74	17.97	4.13	3.97	3.25	3.65
GdPO ₄	19.87	17.93	4.12	3.94	3.23	3.63
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>a</i> (0.5 0.5 0.5)						
Структура	Me		P		O	
LaPO ₄	-2.59		-6.97		4.14	
CePO ₄	-2.98		-6.99		4.17	
PuPO ₄	-2.86		-6.73		4.60	
PrPO ₄	-3.18		-6.99		4.23	
NdPO ₄	-3.05		-6.59		4.40	
SmPO ₄	-2.43		-6.54		4.50	
EuPO ₄	-3.84		-6.93		4.47	
GdPO ₄	-2.10		-7.04		5.25	
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>b</i> (0.5 0.5 0.0)						
Структура	Me		P		O	
LaPO ₄	-4.92		-10.06		2.61	
CePO ₄	-5.37		-10.06		2.71	
PuPO ₄	-4.99		-9.99		2.83	

PrPO ₄	-5.59	-10.05	2.78
NdPO ₄	-5.47	-9.92	2.87
SmPO ₄	-5.36	-9.85	3.05
EuPO ₄	-6.09	-9.93	3.06
GdPO ₄	-6,29	-9.99	3.06
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>c</i> (0.5 0.0 0.5)			
Структура	Me	P	O
LaPO ₄	-3.10	-8.84	3.62
CePO ₄	-3.43	-8.83	3.71
PuPO ₄	-3.33	-8.77	3.85
PrPO ₄	-3.65	-8.83	3.77
NdPO ₄	-5.44	-8.73	3.89
SmPO ₄	-3.97	-8.71	4.07
EuPO ₄	-3,2	-8.76	4.06
GdPO ₄	-4.58	-8.81	4.05
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>d</i> (0.0 0.5 0.5)			
Структура	Me	P	O
LaPO ₄	-4.51	-8.46	2.99
CePO ₄	-4.93	-8.54	3.05
PuPO ₄	-4.92	-8.53	3.11
PrPO ₄	-5.20	-8.56	3.09
NdPO ₄	-5.22	-8.36	3.12
SmPO ₄	- 5.06	-8.47	3.22
EuPO ₄	-5.99	-8.60	3.25
GdPO ₄	-6.31	-8.71	3.28
Энергии образования пары Френкеля			
Структура	Me	P	O
LaPO ₄	13.37	7.85	6.37
CePO ₄	13.22	7.82	6.44
PuPO ₄	13.74	7.97	6.58
PrPO ₄	13.69	8.22	6.72

NdPO ₄	13.98	8.28	6.82
SmPO ₄	14.32	8.22	6.88
EuPO ₄	13.98	8.04	6.81
GdPO ₄	13.68	7.94	6.79

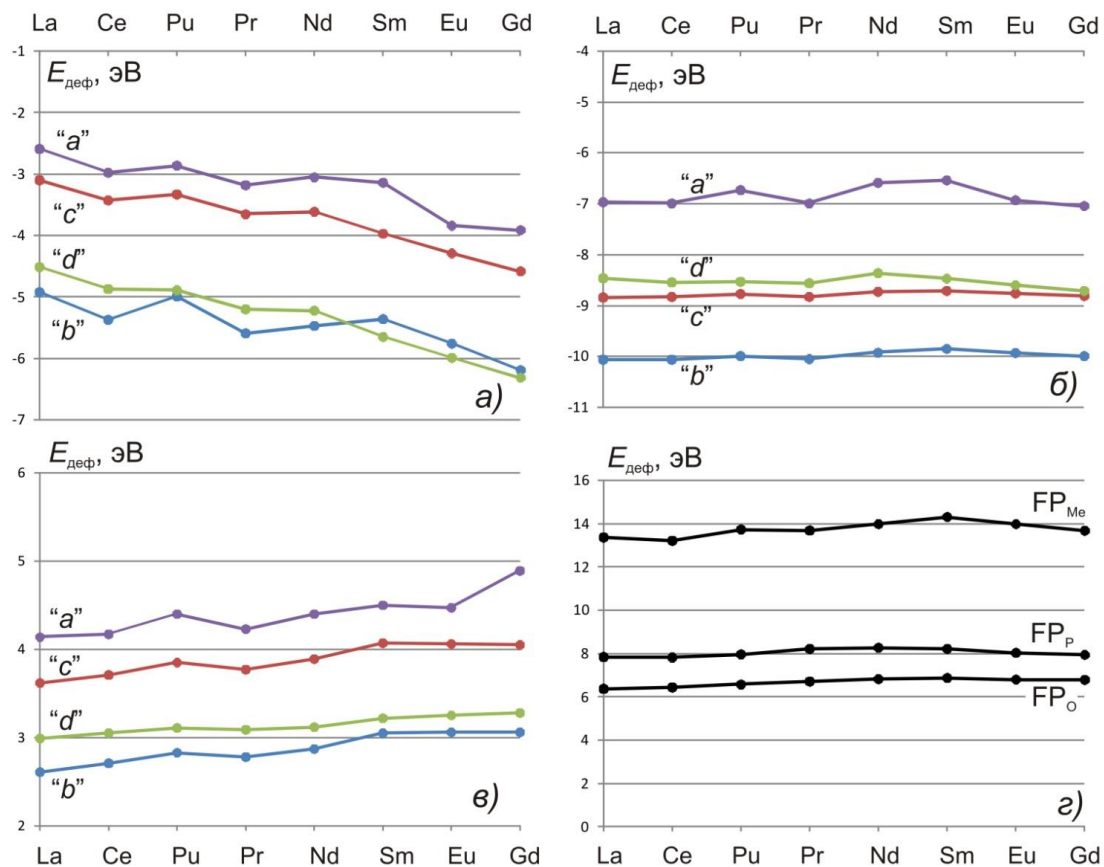


Рис. 18. Энергии вхождения атомов внедрения в различные позиции структур монацитов: а) внедрение Me, б) внедрение P, в) внедрение O, г) энергия образования пар Френкеля.

Как известно, в приближении асимметричного твердого раствора уравнение свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ может быть представлено в виде:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2) - T\Delta S_{см}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{см}$ - энтальпия образования твердого раствора (при $T=0$ K) состава x_1 мольных долей первого компонента, x_2 мольных долей второго компонента, а параметры взаимодействия Q_1 и Q_2 могут быть найдены в приближении бесконечного разбавления следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_1 &= E_{\text{дефект(Ме2 в Ме1Р04)}} + E_{\text{стр.(Ме1Р04)}} - E_{\text{стр.(Ме2Р04)}} \\ Q_2 &= E_{\text{дефект(Ме1 в Ме2Р04)}} + E_{\text{стр.(Ме2Р04)}} - E_{\text{стр.(Ме1Р04)}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $E_{\text{дефект}}$ - энергия изолированного дефекта, $E_{\text{стр.}}$ - значение структурной энергии соответствующего фосфата на одну формулу. Уравнения (3-4) также определяют параметр асимметрии $\eta = Q_1 / Q_2$.

Термодинамическая стабильность твердого раствора определяется зависимостью его функций смещения от состава, температуры и давления. В большинстве случаев $\Delta S_{\text{см}}$, по крайней мере, ее основная конфигурационная составляющая, является фактором, способствующим смесимости, а положительный знак $\Delta H_{\text{см}}$ отражает кристаллохимические факторы (в первую очередь - различие размеров), приводящие при понижении температуры к распаду смеси на две (или более) фазы.

В таблице 10 приведены параметры взаимодействия всех возможных бинарных составов твердых растворов монацитов, оцененные в пределе бесконечного разбавления. Столбцы таблицы приведены в порядке уменьшения ионного радиуса Me. Для оценки энергий вхождения в них тяжелых лантаноидов использовались энергетические характеристики специально сконструированных с помощью потенциалов из таблицы 4 «виртуальных» монацитов ряда Tb-Lu и YPO_4 , которые помечены в таблице 10 знаком «*».

В таблице 11 приведены оценочные значения энтальпии смещения $\Delta H_{\text{см}}$ эквимольных составов твердых растворов монацитов, вычисленные с помощью выражений (3-4) в предположении, что параметр взаимодействия Q зависит от состава твердого раствора линейно, что является хорошим первым приближением. В этой таблице «виртуальные» монациты также помечены знаком «*». Как видно из таблицы 10, параметр взаимодействия в зависимости от разности ионных радиусов ΔR варьирует в достаточно широких пределах: от ≈ 0.05 кДж в случае ионов, близких по размеру (например, Pu - Pr), вплоть до 56.56 кДж для пары La-Lu. Для близких по размеру пар ионов параметр асимметрии η близок к единице, но с увеличением ΔR он закономерно увеличивается и достигает величины ≈ 1.2 . Это приводит к тому, что оценочные значения $\Delta H_{\text{см}}$, приведенные в таблице 5 также сильно зависят от ΔR : диапазон варьирует от сотых кДж/моль до 15.71 кДж/моль в случае твердого раствора LaPO_4 - LuPO_4 . Как будет показано ниже, нелинейная зависимость Q от состава приводит к некоторому понижению $\Delta H_{\text{см}}$ во всех парах бинарных твердых растворов относительно значений, приведенных в таблице 11.

Таблица 10. Параметры взаимодействия бинарных твердых растворов, рассчитанные в приближении бесконечного разбавления (кДж).

Изолированные атомы-примеси указаны в строках, а атомы матрицы – в столбцах. Параметр асимметрии η показан в скобках. *- «виртуальные» составы.

матрица → примесь ↓	LaPO ₄	CePO ₄	PuPO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄	EuPO ₄	GdPO ₄	TbPO ₄ *	DyPO ₄ *	YPO ₄ *	HoPO ₄ *	ErPO ₄ *	TmPO ₄ *	YbPO ₄ *	LuPO ₄ *
La		0.50	1.06	1.43	2.99	6.37	8.10	9.78	18.06	27.37	29.87	35.52	44.31	52.40	60.12	69.09
Ce	0.49 (1.01)		0.10	0.24	0.94	3.18	4.45	6.29	12.57	20.26	22.42	27.21	34.76	41.78	48.55	56.46
Pu	1.06 (1.00)	0.12 (0.91)		0.04	0.46	2.21	3.28	4.38	10.42	17.55	19.55	24.01	31.11	37.76	44.17	51.71
Pr	1.39 (1.03)	0.24 (1.00)	0.05 (0.89)		0.17	1.63	2.60	3.60	9.29	16.00	17.88	22.12	28.88	35.23	41.38	48.62
Nd	2.90 (1.03)	0.92 (1.02)	0.46 (1.00)	0.17 (1.00)		0.65	1.18	1.80	5.52	11.33	13.01	16.72	22.81	28.61	34.27	41.01
Sm	6.10 (1.04)	3.15 (1.01)	2.15 (1.03)	1.64 (0.99)	0.66 (0.98)		0.06	0.24	1.96	6.27	7.62	10.54	15.49	20.24	24.90	30.48
Eu	7.61 (1.06)	4.28 (1.04)	3.13 (1.05)	2.52 (1.03)	1.18 (1.00)	0.07 (0.92)		0.07	1.46	5.05	6.23	8.78	13.22	17.55	21.87	27.07
Gd	9.10 (1.07)	5.37 (1.17)	4.16 (1.05)	3.45 (1.04)	1.82 (0.99)	0.29 (0.84)	0.07 (1.03)		0.95	3.94	4.97	7.19	11.14	15.08	19.05	23.87
Tb	16.73 (1.08)	11.89 (1.06)	10.08 (1.03)	8.92 (1.04)	5.82 (0.95)	2.67 (1.36)	1.84 (1.26)	1.16 (0.82)		0.51	0.85	1.69	3.51	5.53	7.78	10.67
Dy	24.14	18.25	16.00	14.55	10.75	6.39	5.01	3.85	0.51		0.04	0.35	1.34	2.68	4.30	6.51

	(1.13)	(1.11)	(1.10)	(1.10)	(1.05)	(1.37)	(1.01)	(1.02)	(0.99)							
Y	26.20 (1.14)	20.04 (1.12)	17.71 (1.10)	16.19 (1.10)	12.26 (1.06)	7.60 (1.00)	6.08 (1.02)	4.79 (1.04)	0.86 (0.99)	0.04 (1.05)		0.13	0.89	2.04	3.42	5.48
Ho	30.63 (1.16)	23.94 (1.14)	21.36 (1.12)	19.68 (1.12)	15.36 (1.09)	10.07 (1.05)	8.27 (1.06)	6.72 (1.07)	1.70 (0.99)	0.35 (0.99)	0.14 (1.04)		0.33	1.09	2.20	3.84
Er	37.54 (1.18)	30.08 (1.16)	27.18 (1.14)	25.28 (1.14)	20.63 (1.11)	14.49 (1.07)	12.07 (1.10)	10.16 (1.10)	3.50 (1.00)	1.33 (1.00)	0.90 (1.01)	0.33 (1.01)		0.22	0.83	1.92
Tm	43.84 (1.20)	35.75 (1.17)	32.58 (1.16)	30.48 (1.16)	25.26 (1.11)	18.31 (1.11)	15.76 (1.11)	13.54 (1.11)	5.51 (1.00)	2.66 (1.01)	2.01 (1.01)	1.09 (1.01)	0.23 (0.97)		0.19	0.83
Yb	49.76 (1.21)	41.10 (1.18)	37.71 (1.17)	35.46 (1.17)	29.86 (1.15)	22.26 (1.12)	19.41 (1.13)	16.92 (1.13)	7.70 (1.01)	4.23 (1.02)	3.38 (1.01)	2.18 (1.01)	0.83 (1.00)	0.18 (1.04)		0.22
Lu	56.56 (1.22)	47.29 (1.19)	43.66 (1.18)	41.22 (1.18)	35.24 (1.16)	26.93 (1.13)	23.76 (1.13)	20.98 (1.14)	10.47 (1.02)	6.36 (1.02)	5.35 (1.02)	3.76 (1.02)	1.89 (1.01)	0.81 (1.02)	0.22 (0.98)	

Таблица 11. Энтальпии смешения бинарных твердых растворов монацитов легких редкоземельных элементов и плутония, оцененные в приближении бесконечного разбавления (кДж • моль⁻¹) для эквимольных составов.

Твердый раствор	$\Delta H_{0,5}$	Твердый раствор	$\Delta H_{0,5}$	Твердый раствор	$\Delta H_{0,5}$
LaPO ₄ - CePO ₄	0.12	PuPO ₄ - SmPO ₄	0.54	NdPO ₄ - TmPO ₄ *	6.73
LaPO ₄ - PuPO ₄	0.26	PuPO ₄ - EuPO ₄	0.80	NdPO ₄ - YbPO ₄ *	8.02
LaPO ₄ - PrPO ₄	0.35	PuPO ₄ - GdPO ₄	1.07	NdPO ₄ - LuPO ₄ *	9.53
LaPO ₄ - NdPO ₄	0.74	PuPO ₄ - TbPO ₄ *	2.56	SmPO ₄ - EuPO ₄	0.02
LaPO ₄ - SmPO ₄	1.56	PuPO ₄ - DyPO ₄ *	4.19	SmPO ₄ - GdPO ₄	0.07
LaPO ₄ - EuPO ₄	1.96	PuPO ₄ - YPO ₄ *	4.66	SmPO ₄ - TbPO ₄ *	0.58
LaPO ₄ - GdPO ₄	2.36	PuPO ₄ - HoPO ₄ *	5.67	SmPO ₄ - DyPO ₄ *	1.90
LaPO ₄ - TbPO ₄ *	4.35	PuPO ₄ - ErPO ₄ *	7.29	SmPO ₄ - YPO ₄ *	1.91
LaPO ₄ - DyPO ₄ *	6.44	PuPO ₄ - TmPO ₄ *	8.79	SmPO ₄ - HoPO ₄ *	2.58
LaPO ₄ - YPO ₄ *	7.01	PuPO ₄ - YbPO ₄ *	10.23	SmPO ₄ - ErPO ₄ *	3.75
LaPO ₄ - HoPO ₄ *	8.27	PuPO ₄ - LuPO ₄ *	11.92	SmPO ₄ - TmPO ₄ *	4.82
LaPO ₄ - ErPO ₄ *	10.23	PrPO ₄ - NdPO ₄	0.04	SmPO ₄ - YbPO ₄ *	5.90
LaPO ₄ - TmPO ₄ *	12.03	PrPO ₄ - SmPO ₄	0.41	SmPO ₄ - LuPO ₄ *	7.18
LaPO ₄ - YbPO ₄ *	13.74	PrPO ₄ - EuPO ₄	0.64	EuPO ₄ - GdPO ₄	0.02
LaPO ₄ - LuPO ₄ *	15.71	PrPO ₄ - GdPO ₄	0.88	EuPO ₄ - TbPO ₄ *	0.41
CePO ₄ - PuPO ₄	0.03	PrPO ₄ - TbPO ₄ *	2.28	EuPO ₄ - DyPO ₄ *	1.26
CePO ₄ - PrPO ₄	0.06	PrPO ₄ - DyPO ₄ *	3.82	EuPO ₄ - YPO ₄ *	1.54
CePO ₄ - NdPO ₄	0.23	PrPO ₄ - YPO ₄ *	4.26	EuPO ₄ - HoPO ₄ *	2.13
CePO ₄ - SmPO ₄	0.79	PrPO ₄ - HoPO ₄ *	5.23	EuPO ₄ - ErPO ₄ *	3.16
CePO ₄ - EuPO ₄	1.09	PrPO ₄ - ErPO ₄ *	6.77	EuPO ₄ - TmPO ₄ *	4.16
CePO ₄ - GdPO ₄	1.46	PrPO ₄ - TmPO ₄ *	8.21	EuPO ₄ - YbPO ₄ *	5.17
CePO ₄ - TbPO ₄ *	3.06	PrPO ₄ - YbPO ₄ *	9.61	EuPO ₄ - LuPO ₄ *	6.35
CePO ₄ - DyPO ₄ *	4.81	PrPO ₄ - LuPO ₄ *	11.23	GdPO ₄ - TbPO ₄ *	0.26
CePO ₄ - YPO ₄ *	5.31	NdPO ₄ - SmPO ₄	0.16	GdPO ₄ - DyPO ₄ *	0.97
CePO ₄ - HoPO ₄ *	6.31	NdPO ₄ - EuPO ₄	0.30	GdPO ₄ - YPO ₄ *	1.22
CePO ₄ - ErPO ₄ *	8.11	NdPO ₄ - GdPO ₄	0.45	GdPO ₄ - HoPO ₄ *	1.74
CePO ₄ - TmPO ₄ *	9.69	NdPO ₄ - TbPO ₄ *	1.42	GdPO ₄ - ErPO ₄ *	2.66
CePO ₄ - YbPO ₄ *	11.21	NdPO ₄ - DyPO ₄ *	2.76	GdPO ₄ - TmPO ₄ *	3.58
CePO ₄ - LuPO ₄ *	12.97	NdPO ₄ - YPO ₄ *	3.16	GdPO ₄ - YbPO ₄ *	4.40

PuPO ₄ - PrPO ₄	0.01	NdPO ₄ - HoPO ₄ *	4.01	GdPO ₄ - LuPO ₄ *	5.61
PuPO ₄ - NdPO ₄	0.12	NdPO ₄ - ErPO ₄ *	5.43		

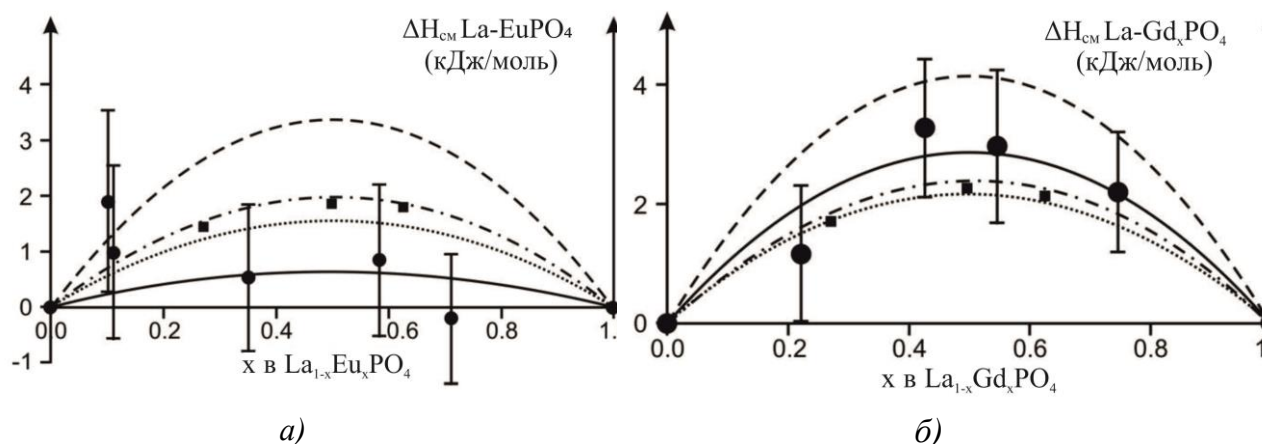


Рис. 19. Зависимость энтальпии смешения в бинарных системах $LaPO_4-EuPO_4$ (а) и $LaPO_4-GdPO_4$ (б) по различным литературным данным и результатам настоящих расчетов (линия показана коротким пунктиром).

В дополнение к оценке энергетических параметров в пределе бесконечного разбавления были использованы расчеты различных свойств смешения твердых растворов методом сверхъячеек. Для расчета использовались $4 \times 4 \times 4$ сверхъячейки (пр. гр. $P1$) структурного типа монацита, содержащие 256 Ме-позиций. В пределах такой сверхъячейки задавались конфигурации различного состава, максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору. Для каждой выбранной атомной конфигурации осуществлялась процедура минимизация структурной энергии. После нахождения для каждого состава бинарной или тройной системы оптимального расположения атомов отвечающего энергетическому минимуму, проводились расчеты энтальпии, энтропии и свободной энергии смешения, а также отклонения метрических характеристик элементарных ячеек от правила Вегарда, объема ячеек от правила Ретгерса, и модуля всестороннего сжатия от аддитивности.

Для нахождения значения энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ в этом случае используется известное выражение:

$$\Delta H_{см} = E_{стр.}(x) - x_1 E_{стр.1} - x_2 E_{стр.2}, \quad (5)$$

где $E_{стр.}(x)$ структурная энергия твердого раствора в пересчете на формулу, $E_{стр.1}$ и $E_{стр.2}$ - энергии структур чистых компонентов, x_1 и x_2 - их мольные доли.

Аналогично энтальпии смешения (5), избыточная колебательная энтропия смешения определяется уравнением:

$$\Delta S_{см} = S(x) - x_1 S_1 - x_2 S_2, \quad (6)$$

где $S(x)$ -энтропия твердого раствора, S_1 и S_2 - энтропии чистых компонентов. В этом случае, полную энтропию кристалла монацита $S(x)$ можно представить в виде суммы колебательного $\Delta S_{см}$ и конфигурационного вклада S_K , который определяется характером размещения атомов в узлах кристаллической структуры. В рассматриваемом случае однопозиционного твердого раствора замещения конфигурационный вклад может быть представлен следующим образом:

$$S_K = -kN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (7)$$

Проведенные расчеты в бинарных системах $\text{LaPO}_4 - \text{GdPO}_4$, $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4$, $\text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$ и в тройной системе $\text{LaPO}_4 - \text{GdPO}_4 - \text{PuPO}_4$ подтвердили выводы работ [Arinicheva et al., 2008] и [Popa et al., 2007] о соблюдении правила Вегарда для метрических характеристик твердых растворов монацитов. На рис. 19 приведена зависимость энтальпии смешения в бинарных системах $\text{LaPO}_4 - \text{EuPO}_4$, $\text{LaPO}_4 - \text{GdPO}_4$ по литературным данным и результатам настоящих расчетов. По графикам видно, что в целом, значения энтальпии смешения укладываются в общий разброс значений. Как видно из рис. 20 на примере бинарной системы $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4$ изменения параметров элементарных ячеек и угла моноклинности линейны во всем диапазоне составов. Как следствие, объем элементарных ячеек также практически не отклоняется от правила Ретгерса. Что касается отклонения модуля всестороннего сжатия K от аддитивного поведения, то расчеты указывают на существование минимальных отрицательных отклонений (в системе $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4$ до -0.3 ГПа).

На рис. 21 приведены результаты расчета методом сверхъячеек параметров взаимодействия и энтальпии смешения твердого раствора $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4$ в сравнении с расчетом в приближении бесконечного разбавления. Как видно из рисунка, изменение параметра взаимодействия Q от состава не совсем линейное. Некоторое параболическое отрицательное отклонение от аддитивности, зафиксированное во всех трех бинарных системах, приводит к тому, что рассчитанные методом сверхъячеек значения $\Delta H_{см}$ на несколько % всегда систематически меньше аналогичных величин, полученных в пределе бесконечного разбавления. Таким образом, можно сказать, что данные таблицы 11 являются верхними оценочными значениями $\Delta H_{см}$ для бинарных систем монацитов.

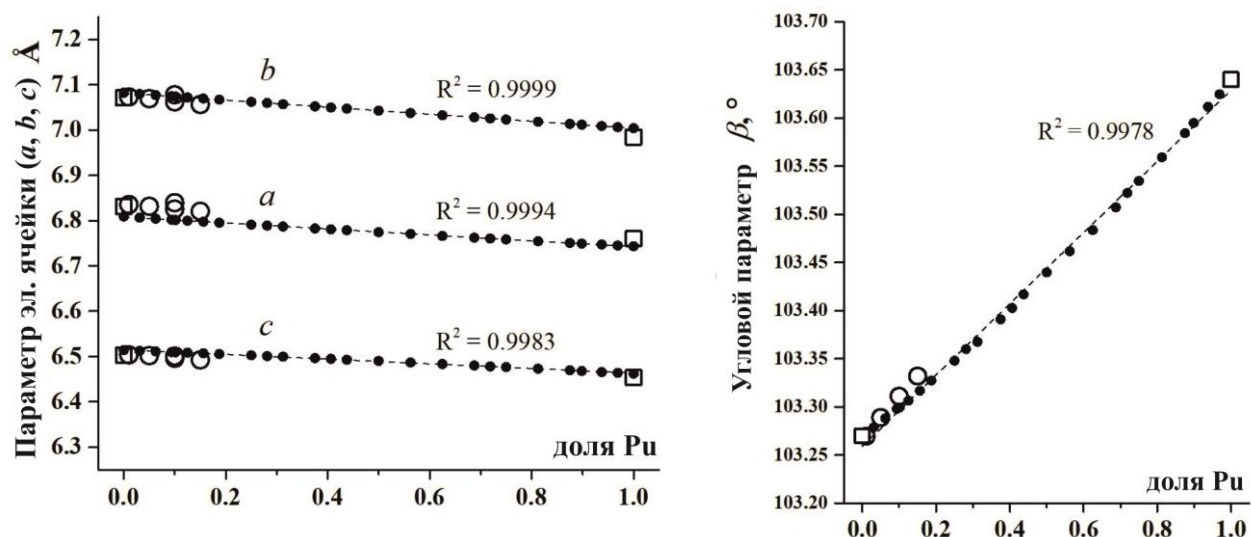


Рис. 20. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава для La-Pu монацита.

Черные круги – данные расчетов, незакрашенные круги и квадраты – данные экспериментов [Jardin *et al.*, 2008].

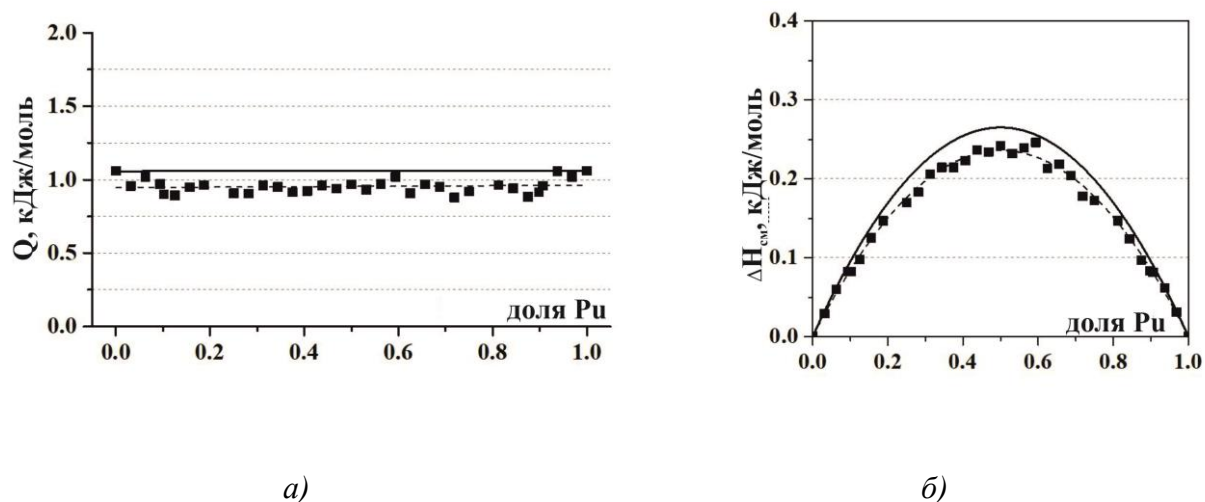


Рис. 21. Расчет в суперячейке энергетических характеристик твердого раствора $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$: а – зависимость параметра взаимодействия Q от состава, б – зависимость энтальпии смешения от состава.

На рис. 22а приведена зависимость энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ от состава в тройной системе $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$, построенная по 45 значениям двойных и тройных составов. Как видно из рисунка, максимум $\Delta H_{\text{см}}$ соответствует составу $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Pu}_{0,0}$. При появлении в Ме-позиции плутония значения $\Delta H_{\text{см}}$ закономерным образом понижаются.

Построенные концентрационные зависимости $\Delta G_{см}$ показали, что в системе $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$ полная смесимость наступает уже при 150K. В системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ полная смесимость наступает $\approx$ при 550K, а в системе $\text{GdPO}_4\text{-PuPO}_4$ – при 300K. На рис. 22б приведена зависимость поверхности линии сольвуса от состава в тройной системе $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$. Как видно из рисунка, при переходе от двухкомпонентных систем к трехкомпонентной температура полной смесимости твердого раствора также закономерным образом изменяется; таким образом, значимые количества Pu могут быть добавлены в системы на основе LaPO_4 либо GdPO_4 уже при низких температурах.

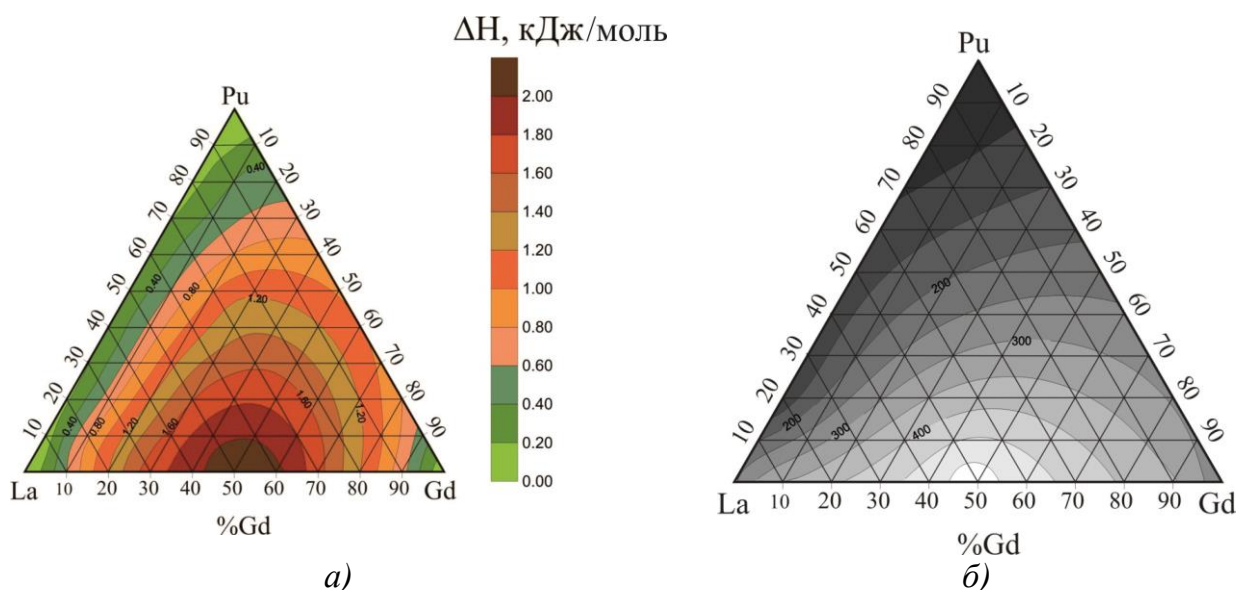


Рис. 22. а) Энтальпия смешения тройной системы $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$, б) температурная зависимость линии сольвуса в системе $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$.

Таким образом, разработанный набор потенциалов межатомного взаимодействия с эффективными зарядами на атомах $q(\text{Me}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P}) = 1.2 e_0$, $q(\text{O}) = -0.7 e_0$ для моделирования монацитов всех редкоземельных элементов, а также иттрия и плутония обеспечивает отличное описание кристаллических структур монацитов и ксенотимов и с хорошей точностью воспроизводит доступные экспериментальные значения S_0 (298K). Набор потенциалов позволил рассчитать энергии собственных дефектов кристаллических структур: вакансий, интерстиций и пар Френкеля. Показано, что для всех монацитов наиболее энергетически выгодной кислородной вакансией является $V_{\text{O}3}$, а позиция Уайкоффа b является наилучшей для внедрения ионов фосфора и кислорода. Для внедрения в структуру ионов редкоземельных элементов и плутония предпочтительны позиции b и d , причем для крупных катионов (La, Ce, Pu, Pr, Nd) более выгодной является

b-позиция, а для мелких Sm, Eu, Gd - *d*-позиция. Энергии образования пар Френкеля меняются от соединения к соединению незначительно и равны $E_{\text{FP}}(\text{Me}) \approx 13\text{-}14$ эВ, $E_{\text{FP}}(\text{P}) \approx 8$ эВ, $E_{\text{FP}}(\text{O}) \approx 6\text{-}7$ эВ. В пределе бесконечного разбавления оценены параметры взаимодействия, параметры асимметрии и энтальпии смешения для всех возможных бинарных составов твердых растворов монацитов. Показано, что значения $\Delta H_{\text{см}}$ сильно зависят от ΔR и варьируют в диапазоне от сотых кДж/моль до 15,7 кДж/моль для твердого раствора $\text{LaPO}_4 - \text{LuPO}_4$ с максимальной разницей ионных радиусов редкоземельных элементов. Методом расчета в $4 \times 4 \times 4$ репрезентативных сверхъячейках продемонстрировано соблюдение правила Вегарда для всех структурных параметров бинарных твердых растворов монацитов. Модуль всестороннего сжатия K и параметр взаимодействия Q испытывают небольшие отрицательные отклонения от аддитивности. Показано, что температуры распада твердых растворов монацитов не превышают 550K (в случае системы $\text{LaPO}_4 - \text{GdPO}_4$ с максимальной величиной энтальпии смешения). Для остальных изоморфных систем линия сольвуса фиксируется при более низкой температуре.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии как с экспериментальными [Neumeier et al. 2016], так и с квантовохимическими [Li et al., 2014] оценками этих величин, а также с теоретическими значениями, полученными в рамках теории регулярных твердых растворов [Mogilevsky, 2007]. Это дало основание использовать вышеописанную модель потенциалов и для предсказания кристаллических структур и соответствующих свойств смешения в бинарных системах безводных рабдофанов и ксенотимов.

Расчёты осуществлялись методом точечных дефектов в приближении бесконечного разбавления. Для расчетов использовались вложенные сферы радиусом 8.5 и 18.5Å, соответственно. Как было показано в [Eremin et al., 2019], использование таких величин позволяет получить достоверные значения параметров взаимодействия бинарного твёрдого раствора Q_1 и Q_2

В таблице 8 приведены параметры взаимодействия всех возможных бинарных составов твердых растворов монацитов, ксенотимов и рабдофанов с плутонием, оцененные в пределе бесконечного разбавления. Столбцы таблицы приведены в порядке уменьшения ионного радиуса TR. Для оценки энергий вхождения в ряде случаев приходилось использовать энергетические характеристики специально сконструированных с помощью потенциалов из таблицы 4 «виртуальных» (не существующих в реальности) соединений.

В таблице 12 приведены оценочные значения энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ эквимольных составов твердых растворов в предположении, что параметр взаимодействия Q зависит от состава твердого раствора линейно, что является хорошим первым приближением. В этой таблице «виртуальные» миналы помечены знаком «*». Как видно из таблицы 8, параметр взаимодействия в зависимости от разности ионных радиусов ΔR варьирует в достаточно широких пределах: от сотых долей кДж (в случае близких по размеру ионов, например, Pu - Pr) вплоть до десятков кДж для таких пар, как Pu-Lu и Pu-Yb. Для близких по размеру ионов параметр асимметрии η близок к единице, но с увеличением ΔR он закономерно увеличивается и достигает величины ≈ 1.4 . Это приводит к тому, что оценочные значения $\Delta H_{\text{см}}$, приведенные в таблице 6 также сильно зависят от ΔR : от сотых кДж/моль вплоть до 15 кДж/моль для твердых растворов PuPO_4 - LuPO_4 .

Как видно из таблицы 12 у всех безводных рабдофанов значения энтальпии смешения с плутонием систематически ниже, чем у соответствующих монацитов и тем более «виртуальных» ксенотимов легких редких земель. Так, для системы LaPO_4 - PuPO_4 отношение $\Delta H(\text{монацит})/\Delta H(\text{рабдофан})$ приблизительно равно 1,1 во всем диапазоне составов твердого раствора, включая области малых концентраций плутония. Это означает, что при совместном существовании двух фосфатных фаз (монацита и Нт-рабдофана) примесь плутония будет преимущественно захватываться рабдофановой фазой. Кристаллические структуры ксенотимов обладают малой изоморфной емкостью по плутонию и не могут рассматриваться как возможные матрицы-аккумуляторы этого радиоактивного элемента.

Таблица 12. Энтальпия смешения эквимольных составов бинарных твердых растворов фосфатов редких земель и плутония, оцененная в пределе бесконечного разбавления, кДж/моль. Виртуальные миналы выделены знаком звездочки.

Твердый раствор (монациты)	$\Delta H_{0.5}$	Твердый раствор (ксенотимы)	$\Delta H_{0.5}$	Твердый раствор (Нт-рабдофаны)	$\Delta H_{0.5}$
LaPO_4 - PuPO_4	0.26	* LaPO_4 - * PuPO_4	0.36	LaPO_4 - * PuPO_4	0.24
CePO_4 - PuPO_4	0.03	* CePO_4 - * PuPO_4	0.03	CePO_4 - * PuPO_4	0.02
PuPO_4 - PrPO_4	0.01	* PuPO_4 - * PrPO_4	0.01	* PuPO_4 - PrPO_4	0.01
PuPO_4 - NdPO_4	0.12	* PuPO_4 - * NdPO_4	0.08	* PuPO_4 - NdPO_4	0.07
PuPO_4 - SmPO_4	0.54	* PuPO_4 - * SmPO_4	0.62	* PuPO_4 - SmPO_4	0.44
PuPO_4 - EuPO_4	0.80	* PuPO_4 - * EuPO_4	1.08	* PuPO_4 - EuPO_4	0.68

$\text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$	1.07	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{GdPO}_4$	1.57	$^*\text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$	0.93
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{TbPO}_4$	2.56	$^*\text{PuPO}_4 - \text{TbPO}_4$	5.44	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{TbPO}_4$	3.05
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{DyPO}_4$	4.19	$^*\text{PuPO}_4 - \text{DyPO}_4$	7.02	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{DyPO}_4$	4.12
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{YPO}_4$	4.66	$^*\text{PuPO}_4 - \text{YPO}_4$	7.53	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{YPO}_4$	4.44
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{HoPO}_4$	5.67	$^*\text{PuPO}_4 - \text{HoPO}_4$	8.61	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{HoPO}_4$	5.23
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{ErPO}_4$	7.29	$^*\text{PuPO}_4 - \text{ErPO}_4$	10.34	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{ErPO}_4$	6.47
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{TmPO}_4$	8.79	$^*\text{PuPO}_4 - \text{TmPO}_4$	11.90	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{TmPO}_4$	7.66
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{YbPO}_4$	10.23	$^*\text{PuPO}_4 - \text{YbPO}_4$	13.49	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{YbPO}_4$	8.84
$\text{PuPO}_4 - ^*\text{LuPO}_4$	11.92	$^*\text{PuPO}_4 - \text{LuPO}_4$	15.37	$^*\text{PuPO}_4 - ^*\text{LuPO}_4$	10.24

ГЛАВА 3.

3.1. Исследование характера распределения редкоземельных элементов в нижнемантийных перовскитах (CaSiO_3 , MgSiO_3) и магнезиевюстите, как потенциальных фазах-концентраторах редкоземельных элементов.

Проведена теоретическая оценка характера распределения редкоземельных элементов в нижнемантийных перовскитах (MgSiO_3 и CaSiO_3) и магнезиевюстите, как потенциальных фазах-концентраторах редкоземельных элементов. Расчет структурных характеристик конечных членов твердых растворов с участием РЗЭ для исследуемых фаз проводился с использованием самосогласованной трансферабельной модели потенциалов межатомного взаимодействия для пар атомов РЗЭ-О (описанной в разделе 2.2). Методами атомистического моделирования с использованием сверхъядечек рассчитаны термодинамические характеристики твердых растворов MgSiO_3 , CaSiO_3 и $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, содержащих в своем составе редкоземельные элементы. Продемонстрирован принципиально различный характер распределения легких и тяжелых редкоземельных элементов между ними. Так, на рис. 23 и показаны рассчитанные коэффициенты перераспределения РЗЭ элементов ряда La-Lu относительно перовскитов нижней мантии и зависимости энтальпии смешения от состава твердых растворов исследуемых минеральных фаз с гипотетическими РЗЭ миналами (рис. 24), откуда можно сделать вывод, что тяжелые редкоземельные элементы Er, Tm, Yb и Lu аккумулируются преимущественно в MgSiO_3 , а более легкие лантаноиды в CaSiO_3 . Такое распределение элементов по Ca- и Mg-перовскитам может быть объяснено близостью ионных радиусов Er, Tm, Yb и Lu к Mg, чем к Ca. При повышении давления изоморфная емкость исследуемых фаз по РЗЭ уменьшается в соответствии с правилом депрессии изоморфизма. Результаты расчетов находятся в согласии с доступной ограниченной экспериментальной информацией.

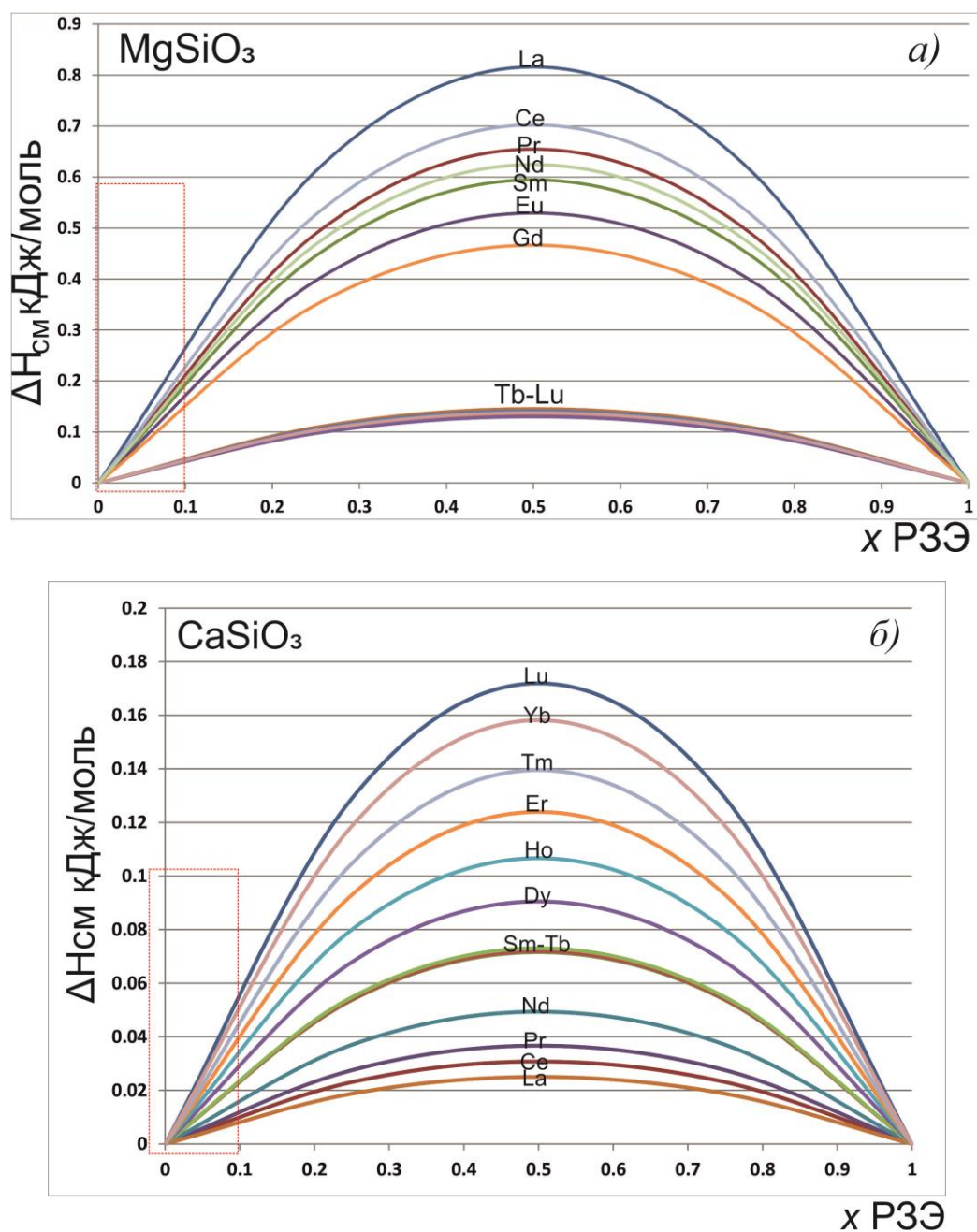


Рис. 24. Зависимости энтальпии смешения от состава твердых растворов CaSiO_3 (а) и MgSiO_3 (б) с гипотетическими REE миналами. Прямоугольниками показаны области допустимых природных составов.

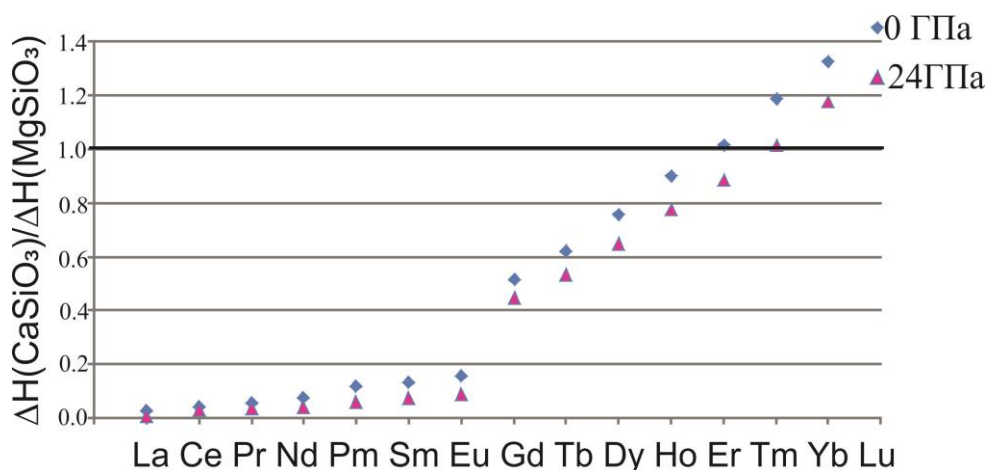


Рис. 23. Коэффициенты перераспределения РЗЭ относительно CaSiO₃ и MgSiO₃.

3.2. Влияние упорядочения катионов железа и кремния по октаэдрическим позициям в твердом растворе скиагит – Fe-мэйджорит на структуру и упругие свойства.

Методом теоретического полуэмпирического моделирования с использованием программы GULP [Gale and Rohl, 2003] исследовалось влияние упорядочения катионов Fe²⁺, Fe³⁺ и Si по 16a кристаллографическим позициям в твердом растворе *ski* - Fe-*maj* с формулами конечных членов Fe₃²⁺Fe₂³⁺[SiO₄]₃ и Fe₃²⁺(Fe²⁺,Si)₂[SiO₄]₃ на структуру и упругие свойства. На основе рентгеноструктурных данных образцов в системе *ski* - Fe-*maj* [Ismailova et al., 2017] и частично ионной модели межатомных потенциалов Si-O, O-O из работы [Pedone et al., 2006] были оптимизированы потенциалы взаимодействия Fe^{II}-O и Fe^{III}-O вида Морзе.

Для взаимодействия Fe^{II}-O использовались следующие значения параметров потенциалов, полученные путем оптимизации кристаллических структур в *ski* - Fe-*maj* твердом растворе: $D=0.426155$ эВ, $\sigma=1.620517$ Å⁻¹, $r_0=2.394132$ Å⁻¹; для Fe^{III}-O: $D=0.070493$ эВ, $\sigma=1.866179$ Å⁻¹, $r_0=2.636605$ Å⁻¹; Si-O: $D=0.340554$ эВ, $\sigma=2.006700$ Å⁻¹, $r_0=2.092033$ Å⁻¹; O-O: $D=0.042399$ эВ, $\sigma=1.379316$ Å⁻¹, $r_0=3.618816$ Å⁻¹. Радиус сферы действия потенциалов составлял 12.0 Å, а значения эффективных зарядов на атомах – +1.2, +1.8, +2.4 и -1.2 для Fe²⁺, Fe³⁺, Si и O (в соответствии с зарядовой моделью работы Pedone et al. (2006)) [Марченко и др., 2018].

Такая модель потенциалов позволила воспроизвести структурные характеристики твердого раствора *ski* – Fe-*maj* во всем диапазоне составов в приближении виртуального кристалла (рис. 25 – пунктирная линия) с отличным согласием с экспериментальными данными. Однако в приближении виртуального кристалла кристаллографические позиции заселены статистически, что может сильно отличаться от локальной структуры реальной

системе. Поэтому, для точного предсказания свойств твердого раствора в настоящей работе использовался метод моделирования в сверхъячейках с оптимальной атомной конфигурацией, поиск которой реализован в программе Binar [Eremin et al., 2008]. Размеры сверхъячеек с различными значениями степени разупорядочения χ^2 варьировались от $2 \times 2 \times 2$ (1536 атомов) до $3 \times 3 \times 3$ (5184 атома).

Было проведено исследование зависимости объема от состава твердого раствора во всем диапазоне составов, включая нереализуемый экспериментально минал Fe-мэйджорита. На рис. 25 приведена зависимость объема элементарной ячейки *ski* - Fe-*maj* от состава и степени упорядочения. Как видно из рисунка, по модели виртуального кристалла наблюдается линейная зависимость, что хорошо воспроизводится разработанной моделью межатомных потенциалов с учетом нецелочисленных заселенностей октаэдрических позиций атомами различного сорта. Однако эффекты разупорядочения приводят к заметному увеличению объемов элементарных ячеек и смене линейной зависимости на нелинейную с увеличением Fe-*maj* составляющей.

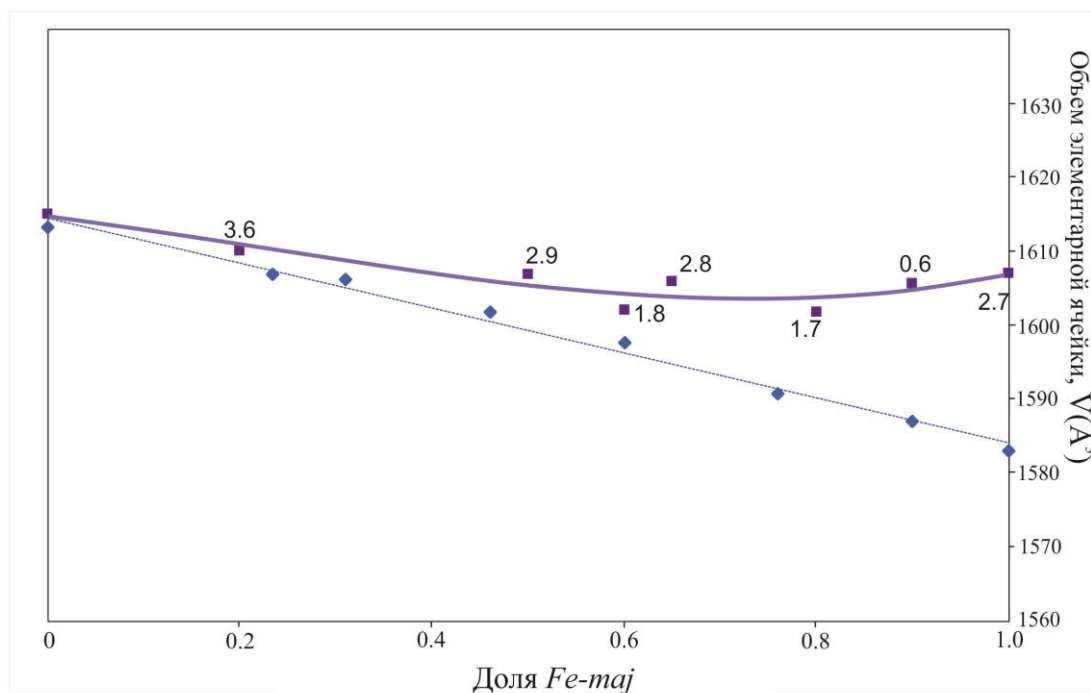


Рис. 25. Зависимость объема элементарной ячейки от состава и степени упорядочения твердого раствора *ski* – Fe-*maj*. Ромбами показаны результаты по модели виртуального кристалла, квадратами – расчеты неупорядоченных конфигураций. Цифрами показаны значения степени разупорядочения (χ^2) конкретной атомной конфигурации.

Помимо упорядоченных конфигураций были рассмотрены различные варианты Fe и Si упорядочения по октаэдрическим позициям в Fe-*maj*, а именно: упорядочение

октаэдров SiO_6 и FeO_6 в шахматном порядке, послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 , послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой одного октаэдра SiO_6 на FeO_6 в каждом «слое», послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $2\text{SiO}_6 \leftrightarrow 2\text{FeO}_6$ в каждом «слое» и послойное упорядочение по 2 слоя подряд. Из таблицы 13 видно, что наиболее выгодной по энергии является структура с послойным упорядочением SiO_6 и FeO_6 , как показано на рисунке 26. Отметим, что объемы элементарных ячеек упорядоченных конфигураций во всех рассматриваемых случаях меньше, чем разупорядоченной со значительным разбросом значений, что может объяснить экспериментальные данные работы *Akaogi and Akimoto* (1977), в которой зафиксирован существенно меньший объем элементарной ячейки Fe-мэйджорита ($1558.89 \text{ \AA}^3$) [Марченко и др., 2018].

Таблица 13. Энергии, объемы элементарных ячеек и модули всестороннего сжатия для конфигураций с различным упорядочением Si и Fe по октаэдрическим позициям в мэйджорите.

Механизм упорядочения	Е/эл.яч., eV	V/эл.яч., $\text{\AA}^3$	Модуль упругости (по Хиллу), ГПа
Разупорядоченная ($\chi^2=2.7$)	-2243.97	1607.00	128.5
Упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 в шахматном порядке	-2244.87	1594.65	146.1
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6	-2273.68	1577.57	159.1
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $1\text{SiO}_6 \leftrightarrow 1\text{FeO}_6$ в каждом «слое»	-2243.64	1579.81	156.7
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $2\text{SiO}_6 \leftrightarrow 2\text{FeO}_6$ в каждом «слое»	-2243.70	1581.45	154.9
Послойное упорядочение в двух соседних слоях	-2244.30	1586.78	150.4

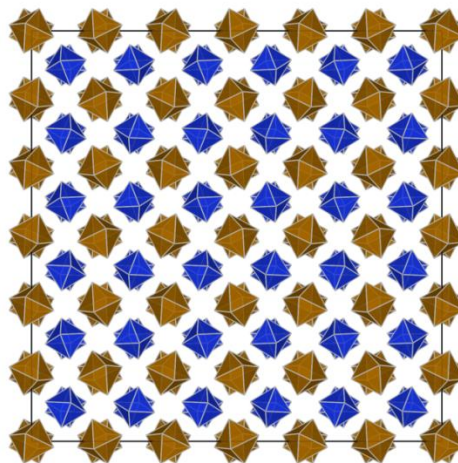


Рис. 26. Подрешетка октаэдров сверхъячейки $3 \times 3 \times 3$ мейджорита с послойным упорядочением FeO_6 и SiO_6 октаэдров в проекции ab . Синим цветом показаны октаэдры SiO_6 , коричневым - FeO_6 .

3.3. Вхождение калия и натрия в CaSiO_3 и MgSiO_3 перовскиты в диапазоне давлений 18-25 ГПа и температур 1873-2223 К.

Вхождение примесных элементов в состав мантийных минералов и особенности их межфазового распределения вызывают большой интерес геохимиков и экспериментаторов. Для фазовых ассоциаций нижней мантии Земли, где значительной распространенностью пользуются минералы со структурой перовскита, такого рода исследования носят ограниченный характер [Corgne *et al.*, 2003, 2005; Liebske *et al.*, 2005; Andrault *et al.*, 2007]. При этом изучение поведения щелочей в условиях глубинных оболочек имеет принципиальное значение, так как, во-первых, вопрос об однородности химического состава Земли по глубине по-прежнему является предметом оживленных дискуссий [Пуцаровский Д.Ю. и Пуцаровский Ю.М., 2010; Javoy *et al.*, 2010], а, во-вторых, не менее актуальной является проблема источника вещества в ходе развития щелочного магматизма Земли [Когарко и др., 2008].

Как известно, для нижней мантии Земли характерен парагенезис ферропериклаза, бриджманита и CaSiO_3 -перовскита [Рингвуд, 1981]. Можно ожидать, что при невысоких валовых концентрациях натрия (0.4 мас.% Na_2O) и калия (0.03 мас.% K_2O) в мантийном веществе, эти элементы вряд ли окажутся способными образовывать собственные фазы, а будут растворены в главных нижнемантийных минералах. Данное предположение подтверждается результатами опытов при высоких P - T параметрах [Corgne *et al.*, 2005; Bindi *et al.*, 2016], однако эти экспериментальные данные не позволяют установить механизмы вхождения щелочных элементов в минералы со структурой перовскита. В

данной работе проведено компьютерное моделирование вхождения натрия и калия в состав MgSiO_3 бриджманита и CaSiO_3 перовскита.

Расчеты изоморфного вхождения ионов K^+ и Na^+ осуществлялись полуэмпирическим методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP [Gale and Rohl, 2003] в сверхъячейках размерами $5 \times 5 \times 5$ (625 атомов) для CaSiO_3 и $3 \times 3 \times 3$ (540 атомов) для MgSiO_3 в диапазоне давлений и температур 18–25 ГПа и 1873–2223 К. В качестве стартовых координат дефектов в исследуемых структурах использовались две геометрические модели: изолированные друг от друга на значительные расстояния дефекты в сверхъячейке и локальные ассоциаты. Для расчетов использовалась модель потенциалов межатомного взаимодействия для пар атомов Ca–O, Mg–O, Si–O, O–O, K–O, Na–O, Al–O из работы [Pedone et al., 2006], корректность которой продемонстрирована авторами на ряде простых и сложных оксидов, силикатов и силикатных стекол.

В настоящей работе использовались следующие схемы вхождения K^+ и Na^+ в CaSiO_3 со структурой кубического перовскита и MgSiO_3 со структурой ромбического перовскита (бриджманит):



где V_o – вакансия кислорода.

Расчеты показали, что схема (8) является более предпочтительной, чем схема (9). Локальные ассоциаты дефектов по схеме замещения (8) оказались более выгодными по энергии, чем дефекты, изолированные друг от друга на значительные расстояния, в отличие от схемы (9), для которой разница в энергиях локального ассоциата и изолированного дефекта незначительна. Следует отметить, что в исследуемом диапазоне давлений и температур Na предпочтительнее входит в структуру CaSiO_3 , чем K, со значительным (12–14 эВ) выигрышем по энергии. В таблице 14 приведены значения рассчитанных энергий вхождения K и Na в структуру CaSiO_3 по схеме (8). Результаты моделирования показали, что для MgSiO_3 также более выгоден локальный ассоциат дефектов $2\text{Na} + \text{V}_\text{o}$, чем $2\text{K} + \text{V}_\text{o}$.

Результаты расчетов в сверхъячейках были сопоставлены с расчетами по методу Мотта-Литтлтона с использованием того же набора межатомных потенциалов с радиусами первой и второй сфер 8.5 и 18.5 Å, соответственно. Результаты расчетов двумя способами согласуются между собой: по расчету методом вложенных сфер также энергетически более выгодна схема дефекта с Na, нежели с K как для CaSiO_3 , так и для MgSiO_3 .

Полученные энергии ассоциатов дефектов, отвечающих номинальным компонентам, позволили оценить изоморфную емкость CaSiO_3 и MgSiO_3 по примесным ионам по методике, подробно изложенной в [Марченко и др., 2017].

Термодинамические константы реакций типа (10) и (11) для K^+ определялись соотношением активностей компонентов и рассчитывались для схемы замещения (8) через свободные энергии всех фаз и компонентов реакции:



где $(\text{Ca}_8\text{K}_2)\text{Si}_8\text{O}_{25}$ и $(\text{Mg}_8\text{K}_2)\text{Si}_8\text{O}_{25}$ являются миналами с V_o .

Мольные доли дефектов оценивались в приближении идеального смешения. Аналогичные реакции были использованы и для примесного иона Na^+ .

В результате расчетов обнаружено, что как для K, так и для Na с увеличением глубины концентрация дефектов в CaSiO_3 и MgSiO_3 возрастает на несколько порядков. При этом изоморфная емкость K в обеих структурах на несколько порядков выше, чем Na, несмотря на то, что энергии образования дефектов с Na ($2\text{Na} + V_o$) систематически ниже аналогичных дефектов с K во всем изучаемом термодинамическом диапазоне. Так, при давлении 25 ГПа и температуре 2223 К мольная доля $2\text{K} + V_o$ дефектов достигает 10^{-5} мол.% в CaSiO_3 и MgSiO_3 , тогда как для $2\text{Na} + V_o$ эта величина равна всего 10^{-16} мол.% в CaSiO_3 и 10^{-10} мол.% в MgSiO_3 .

Таким образом, в результате расчетов показано, что для CaSiO_3 и MgSiO_3 мантийных перовскитов дефектообразование по схеме (8) более выгодно по энергии, чем по схеме (9). Вхождение ионов Na^+ в структуры CaSiO_3 и MgSiO_3 , энергетически более выгодно, чем K^+ . Тем не менее, в исследуемом диапазоне давлений и температур изоморфная емкость перовскитовых структур по K-дефектам на несколько порядков выше, чем по Na-дефектам и может достигать по данным полуэмпирических расчетов 10^{-5} , что требует дальнейшей проверки квантовохимическими методами расчетов.

Полученные нами новые данные позволяют впервые на количественной основе обсуждать вопросы вхождения натрия и калия в состав бриджманита и CaSiO_3 -перовскита, а также рассматривать особенности изоморфизма в минералах перовскитовой структуры на больших глубинах. Вместе с тем, для более глубокого анализа механизмов вхождения щелочей в нижнемантийные минералы требуется сопоставление результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными, которые пока имеют довольно ограниченный характер [Еремин и др., 2019].

Таблица 14. Энергии вхождения K и Na в CaSiO_3 по схеме 8.

P , ГПа	T , К	$2K+V_o$ (локальный ассоциат) ΔG , эВ	$2Na+V_o$ (локальный ассоциат) ΔG , эВ	$2K+V_o$ (изолированные дефекты) ΔG , эВ	$2Na+V_o$ (изолированные дефекты) ΔG , эВ
18	1873	32.55	20.19	37.66	20.64
19	1923	32.87	20.18	37.98	20.65
20	1973	33.16	20.18	38.29	20.66
21	2023	33.43	20.17	38.60	20.67
22	2073	33.69	20.16	38.91	20.67
23	2123	33.95	20.15	39.22	20.68
24	2173	34.21	20.14	39.53	20.68
25	2223	34.46	20.14	39.84	20.69

3.4. Вхождение хрома в CaSiO_3 и MgSiO_3 в диапазоне давлений и температур 18-25 ГПа и температур 1873-2223 К.

Изучение поведения примесных элементов в мантии Земли имеет важное значение для уточнения фазового и химического состава глубинных оболочек. Хром является одним из наиболее важных микроэлементов в условиях мантии Земли. Несмотря на невысокие валовые концентрации этого элемента в мантии (0.42 мас. % Cr_2O_3) [Ringwood, 1966], хром способен накапливаться в целом ряде фаз высокого давления: гранате, акимотоите, бриджманите, CaSiO_3 -перовските [Матросова и др., 2018].

Потенциальными фазами-концентраторами хрома в нижней мантии Земли считаются бриджманит $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ и CaSiO_3 со структурами ромбического и кубического перовскитов [Матросова и др., 2018]. Стоит отметить, что большинство экспериментальных исследований посвящено изучению вхождения хрома в бриджманит, тогда как данные для CaSiO_3 практически не представлены в литературе. Так, в работе [Bindi et al., 2014] при 23 ГПа и 1600 °С в модельной системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ был синтезирован бриджманит, содержащий 10.35 мас.% Cr_2O_3 .

Концентрации Cr_2O_3 в мантийных бриджманитах, по данным [Harte et al., 1999; Зедгенизов и др., 2015], находятся в интервале от 0.1 до 0.36 мас.%, а самые богатые хромом бриджманиты (до 1.33 мас.% Cr_2O_3) были описаны в виде включений в

бразильских алмазах [Kaminsky et al., 2001], что почти в три раза выше среднего содержания хрома в мантии Земли.

Согласно [Bindi et al., 2014; Irifune, 1994; Andrault, 2007], Cr^{3+} преимущественно входит в структуру MgSiO_3 бриджманита, замещая Mg, Si по следующему механизму:



В частности, составы бриджманитов, синтезированных в модельной системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [Sirotkina et al., 2015; Sirotkina et al., 2018], неплохо ложатся на единый тренд, соответствующий этой схеме (рис. 27).

В настоящей работе расчеты изоморфного вхождения ионов Cr^{3+} в CaSiO_3 со структурой кубического перовскита и ромбический бриджманит MgSiO_3 осуществлялись методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP [Gale and Rohl, 2003] в сверхъячейках размерами $6 \times 6 \times 6$ (1080 атомов) для CaSiO_3 (рис. 28a) и $4 \times 4 \times 4$ (1280 атомов) для MgSiO_3 (рис. 28б) в диапазоне давлений и температур 18–25 ГПа и 1873–2223 К. Для расчетов использовалась модель потенциалов межатомного взаимодействия для пар атомов Ca–O, Mg–O, Si–O, O–O, Cr–O из работы [Pedone et al., 2006] со значениями эффективных зарядов $\text{Ca}^{+1.2}$, $\text{Mg}^{+1.2}$, $\text{Si}^{+2.4}$, $\text{Cr}^{+1.8}$, $\text{O}^{-1.2}$. Корректность этой модели продемонстрирована авторами на ряде простых и сложных оксидов, силикатов и силикатных стекол. В качестве стартовых координат дефектов в исследуемых структурах использовались их локальные ассоциаты в сверхъячейках.

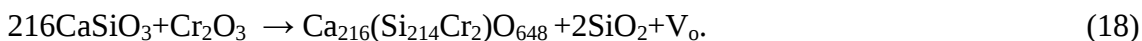
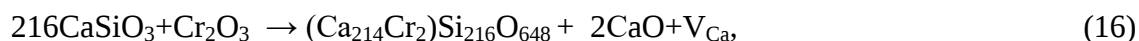
В настоящей работе опробовались следующие схемы вхождения Cr^{3+} в CaSiO_3 , MgSiO_3 :



где $V_{\text{Ca}(\text{Mg})}$ – вакансия кальция или магния, V_{O} – вакансия кислорода.

Полученные энергии ассоциатов дефектов, отвечающих номинальным компонентам, позволили оценить изоморфную емкость CaSiO_3 и MgSiO_3 по примесным ионам по методике [Марченко и др., 2017]. Конструирование миналов с большими коэффициентами в правых частях уравнений (16–18) связано с необходимостью обеспечить концентрации хрома, сопоставимые с его вероятной изоморфной емкостью. Более простые миналы, как было показано серией пробных расчетов, не обеспечивали достаточной сходимости процедуры энергетической оптимизации.

Термодинамические константы представленных ниже реакций определялись соотношением активностей компонентов и рассчитывались для схем вхождения Cr (13–15) через свободные энергии всех фаз и компонентов реакции:



Мольные доли дефектов оценивались в приближении идеального смешения. Аналогичные реакции были использованы также для бриджманита.

В результате расчетов обнаружено, что энергия образования ассоциата дефекта по схеме (15) составляет 29.3–30.0 эВ для CaSiO_3 , 22.0–22.6 эВ для MgSiO_3 в диапазоне исследуемых давлений и температур, в то время как энергии дефектов по схемам (13), (14) отрицательны. Из таблицы 14 видно, что при увеличении давления и температуры дефектообразование по схеме (14) становится более выгодным как для CaSiO_3 , так и для MgSiO_3 , причем вхождение Cr^{3+} в структуру бриджманита предпочтительнее, чем в CaSiO_3 . При этом рассчитанная изоморфная емкость исследуемых фаз по Cr в бриджманите несколько выше, чем в CaSiO_3 перовските (табл. 15) и в исследуемом термодинамическом диапазоне остается стабильной.

Таким образом, в результате проведенных расчетов показано, что для CaSiO_3 , MgSiO_3 мантийных перовскитов дефектообразование по схеме (14) более выгодно по энергии, чем по схемам (13), (15). Вхождение ионов Cr^{3+} энергетически более выгодно в MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 . В исследуемом диапазоне давлений и температур изоморфная емкость перовскитовой структуры MgSiO_3 по Cr-дефектам остается стабильной и составляет 1.03 по схеме (13), 1.02 по (14), 0.86 по наименее по схеме (15), что не противоречит экспериментальным данным. Для CaSiO_3 эти значения составляют 0.72, 0.44 и 0.76, соответственно [Марченко и др., 2019].

Полученные в результате настоящих расчетов данные позволяют на количественной основе обсуждать вопросы вхождения хрома в состав бриджманита и CaSiO_3 -перовскита, а также рассматривать особенности изоморфизма в минералах перовскитовой структуры на больших глубинах.

Таблица 14. Энергии дефектообразования по схеме (14) по данным настоящих расчетов.

P, ГПа	T, К	Энергия ассоциата дефекта в CaSiO_3 , эВ	Энергия ассоциата дефекта в MgSiO_3 , эВ
18	1873	-10.89	-12.92
19	1923	-9.28	-12.92
20	1973	-9.27	-12.91
21	2023	-9.25	-12.91
22	2073	-9.25	-12.90

23	2123	-9.25	-12.89
24	2173	-9.24	-12.88
25	2223	-9.23	-12.87

Таблица 15. Рассчитанные концентрации Cr^{3+} в CaSiO_3 и MgSiO_3 с учетом различных схем дефектообразования.

P, ГПа	T, К	$\text{A}^{2+} + \text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+}$		$2\text{A}^{2+} = 2\text{Cr}^{3+} + \text{V}_\text{A}$		$2\text{Si}^{4+} = 2\text{Cr}^{3+} + \text{V}_\text{O}$	
		K(CaSiO_3), мол. %	K(MgSiO_3), мол. %	K(CaSiO_3), мол. %	K(MgSiO_3), мол. %	K(CaSiO_3), мол. %	K(MgSiO_3), мол. %
18	1873	0.44	1.01	0.72	1.02	0.76	0.86
19	1923	0.44	1.02	0.73	1.03	0.76	0.87
20	1973	0.45	1.02	0.73	1.03	0.76	0.87
21	2023	0.46	1.02	0.73	1.03	0.76	0.87
22	2073	0.47	1.02	0.74	1.03	0.76	0.87
23	2123	0.48	1.02	0.74	1.03	0.76	0.87
24	2173	0.49	1.02	0.74	1.03	0.76	0.87
25	2223	0.50	1.02	0.75	1.03	0.76	0.87

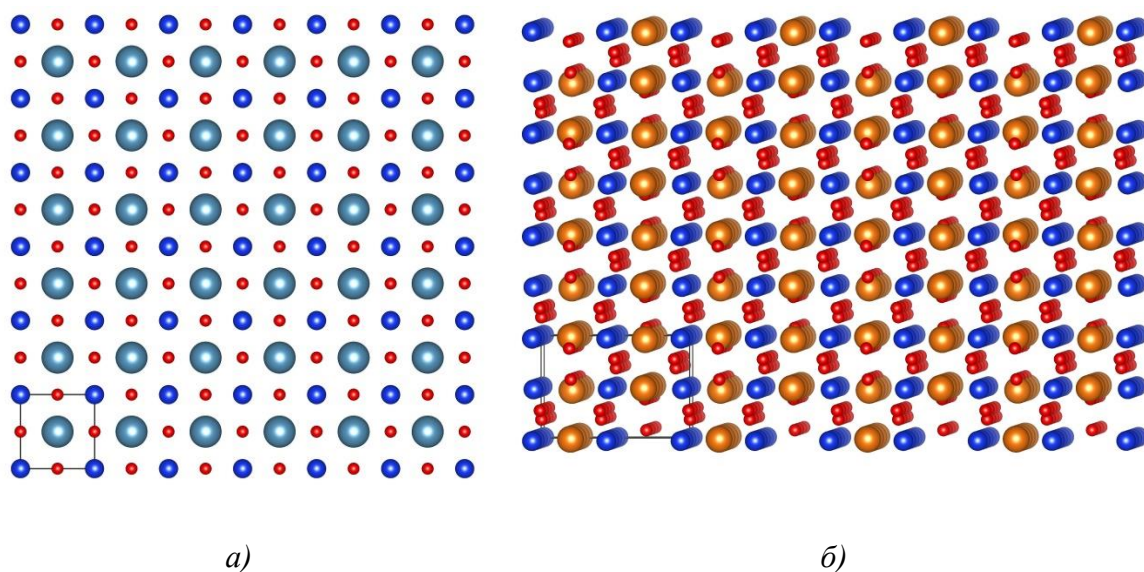


Рис. 28. Сверхъячейки $6 \times 6 \times 6$ CaSiO_3 (а) и $4 \times 4 \times 4$ MgSiO_3 (б), используемые при

расчетах. Проекция *cb*. Крупными темными шарами показаны катионы Ca, Mg, соответственно, светлым цветом – атомы Si, мелкие черные шары – O.

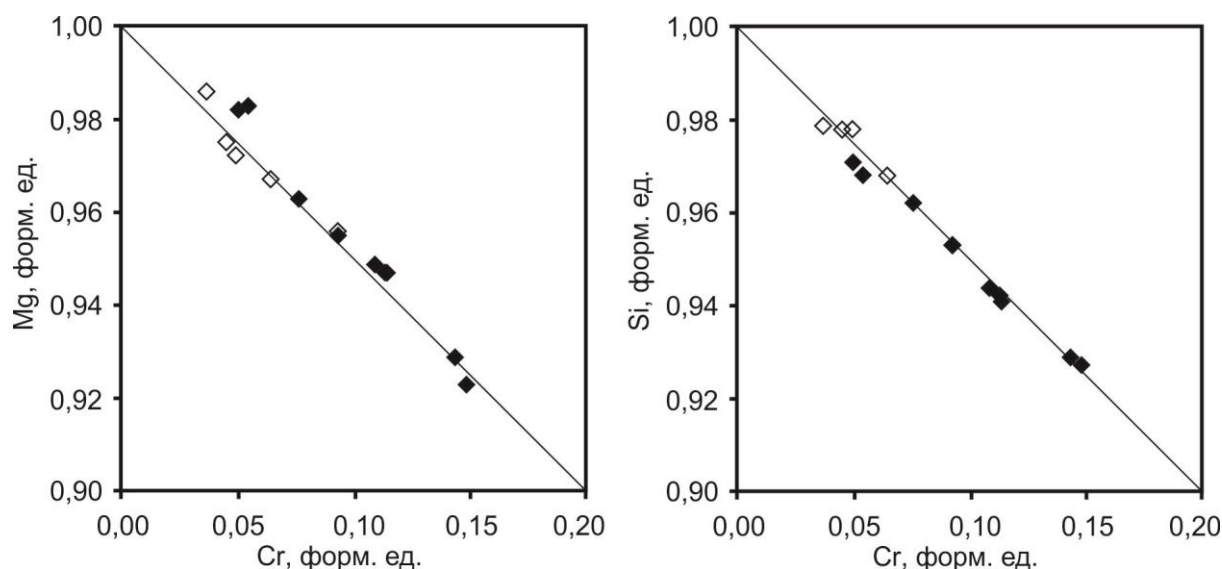


Рис. 27. Диаграммы, иллюстрирующие вхождение хрома в состав бриджманитов, синтезированных в сечениях $MgSiO_3$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ (залитые значки) [Sirotkina et al., 2015] и Mg_2SiO_4 – $MgCr_2O_4$ (полые значки) [Sirotkina et al., 2018]. Линией показан композиционный тренд, соответствующий механизму $Mg^{2+} + Si^{4+} = 2Cr^{3+}$.

3.5. Уточнение фазовой диаграммы для $CaAl_2O_4$. Поиск новых кристаллических структур в системе Ca-Al-O методов эволюционного моделирования.

Алюминий является одним из наиболее распространенных химических элементов Земной коры и мантии. В пересчете на один атом кремния он занимает пятое место по относительной распространенности: O – 3.73, Mg – 1.06, Si – 1.0, Fe – 0.9, Al – 0.09, Ca – 0.06. Согласно примитивной (пиролитовой) модели мантии относительная распространенность элементов незначительно изменяется: O – 3.68, Mg – 1.24, Si – 1.0, Fe – 0.16, Al – 0.12, Ca – 0.09. [Irifune and Tsuchiya, 2007].

По обобщенным современным представлениям о геохимии глубинных оболочек Земли и фазовой стабильности слагающих её минералов, нижняя мантия состоит, в основном, из $(Mg,Fe)SiO_3$ со структурой перовскита (Pv) (~70%) и $(Mg,Fe)O$ магнезиевюстита (Mw) (~20%). Количество кальциевого перовскита $CaSiO_3$ (Ca-Pv) по пиролитовой модели оценивается в 6-12 мас.% [Ringwood, 1975; Irifune, 1994, Пуцаровский и Пуцаровский, 2010]. В силу своего доминирующего положения Pv и Mw

представляют большой интерес и активно изучаются как теоретическими, так и экспериментальными методами. На сегодняшний день уравнения состояния и другие физические характеристики для этих фаз достаточно хорошо изучены. Напротив, для Ca-Pv при термодинамических условиях нижней мантии Земли остается много вопросов, касающихся структуры, стабильности и иных физических свойств. Среди нерешенных до сих пор проблем выделяются неясная геохимическая роль Ca, а также до конца не определенные минеральные фазы, аккумулирующие Al в средней и нижней мантии [Irifune and Tsuchya, 2007]. Согласно доминирующей точки зрения допускается до нескольких процентов изоморфной примеси Al в Pv, но только незначительные количества Al могут быть включены в Ca-Pv, с существенной потерей энергии структуры и плотности. Существование собственных Al-фаз в нижней мантии Земли до сих пор является дискуссионным [Eremin et al., 2016].

На сегодняшний день данные относительно фазовой стабильности модификаций CaSiO_3 в мантийной обстановке весьма противоречивы (табл. 16). Как видно, большинство исследователей сходятся во мнении, что в нижней мантии CaSiO_3 кристаллизуется в структурном типе кубического перовскита, а при понижении давления и температуры симметрия понижается до ромбической или тетрагональной. [Caracas and Wentzcovitch, 2005; Ono et al., 2004] показали, что температуры перехода в более низкосимметричную модификацию несколько ниже, чем геотерма нижней мантии (~2000-2500 K), следовательно, можно предполагать, что кубический CaSiO_3 стабилен во всей нижней мантии Земли.

В настоящее время наиболее достоверными считаются три возможных механизма вхождения атомов Al в структуру Pv [Akber-Knutson et al., 2005]:

- 4) $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{Al}$ (CCM-charge couple mechanism) с сохранением баланса зарядов;
- 5) $\text{Si} + \text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{Al} + \text{Al} + \text{V}_\text{O}$ (OVM- oxygen vacancy mechanism), где для сохранения баланса зарядов вводится вакансия в позицию кислорода;
- 6) $\text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{H}$ (AlHM – aluminium hydrogen mechanism) с использованием протона для соблюдения баланса зарядов.

Результаты исследований многих групп ученых (см. например, [Yamamoto et al., 2003; Zhang et al., 1999]) показали, что Al более «растворим» в Pv по механизму CCM, причем наиболее энергетически выгодно замещение, когда Mg и Si образуют ассоциат, находясь в соседних позициях. При этом Pv может содержать до 10 мас.% Al_2O_3 . Изоморфная емкость Ca-Pv по алюминию изучена слабо [Марченко и др., 2017].

Расчеты кристаллических структур и фазовой диаграммы CaSiO_3 осуществлялись методами полуэмпирического и квантовохимического моделирования. Полуэмпирические

расчеты проводились в P - T диапазоне от 0 до 180 ГПа и от 0 до 4000 К с использованием двух наборов потенциалов межатомного взаимодействия, хорошо зарекомендовавших себя при предсказании кристаллических структур и физических свойств оксидов и силикатов в широком диапазоне температур и давлений: модель 1 - [Урусов В.С. и Еремин Н.Н., 2012] и модель 2 – [Pedone et al., 2006].

Расчеты с использованием модели 1 проводились с предварительной оптимизацией параметров потенциалов межатомного взаимодействия под исследуемые структуры. Оптимизированные значения параметров Букингема составили: $Z_{\text{Ca,Mg}} = +1.26e$, $Z_{\text{Si}} = +2.52e$, $Z_{\text{Al}} = +1.89e$, $Z_{\text{O}} = -1.26e$, $A_{\text{Ca-O}} = 483,714581$ эВ, $\rho_{\text{Ca-O}} = 0,255$ Å, $A_{\text{Si-O}} = 249.974536$ эВ, $\rho_{\text{Si-O}} = 0.3205$ Å, $A_{\text{Mg-O}} = 266852.564282$ эВ, $\rho_{\text{Mg-O}} = 0.144815$ Å, $A_{\text{Al-O}} = 128627.49$ эВ, $\rho_{\text{Al-O}} = 0.144245$ Å, $A_{\text{O-O}} = 4048.394$ эВ, $\rho_{\text{O-O}} = 0.2704$. В рамках модели 2 использовались потенциалы Морзе без дополнительной оптимизации параметров; заряды атомов в этой модели были равны следующим величинам: $Z_{\text{Ca,Mg}} = +1.2e$, $Z_{\text{Si}} = +2.4e$, $Z_{\text{Al}} = +1.8e$, $Z_{\text{O}} = -1.2e$. Дополнительно к атомистическим вычислениям были проведены квантовохимические расчеты в обобщенном градиентном приближении (GGA) электронной плотности с использованием ультрамягких псевдопотенциалов [Vanderbilt, 1990] взаимодействия ядер с валентными электронами. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран функционал PW91 [Perdew and Wang, 1992]. Энергии обрезания волновых функций составляли 80-100 Ry, плотности заряда - 320-400 Ry. При релаксации структур использовалась решетка волновых векторов $2 \times 2 \times 2$. Сходимость расчетов контролировалась параметром 10^{-10} Ry для полной энергии электронов E_{tot} и менее 0.005 эВ/Å для сил на атомах [Марченко и др., 2017].

В работе моделировались три наиболее вероятные [Caracas and Wentzcovitch, 2005] высокobarные модификации CaSiO_3 – кубическая, с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, тетрагональная $I4/mcm$ и ромбическая $Pnma$ (табл. 17, рис. 29) и одна модификация MgSiO_3 перовскита (ромбический бриджманит).

Моделирование дефектов в структурах Pv и Ca-Pv осуществлялось тремя различными способами: 1) с использованием стандартной процедуры расчета точечных дефектов методом Мотта-Литтлтона [Gale, 2005] с радиусами вложенных сфер r_1 и r_2 равными 8,5 и 18,5 Å, соответственно; 2) моделированием в сверхъядейках различной размерности, содержащих от 540 до 1280 атомов. В качестве оптимального размера были выбраны сверхъядейки $5 \times 5 \times 5$ для CaSiO_3 и $3 \times 3 \times 3$ для MgSiO_3 . При моделировании в сверхъядейках расчеты проводились как с локальным ассоциатом точечных дефектов, так и с изолированными дефектами, разнесенными друг от друга по пространству сверхъядейки на значительное расстояние; 3) квантовохимическим расчетом с

использованием сверхъячеек, содержащих 40 и 60 атомов для CaSiO_3 и 40 и 80 атомов для MgSiO_3 . В этом случае для оценки энергии формирования вакансии кислорода использовалась формула [Chibisov, 2015]:

$$E_f^O = E_{\text{def}} - E_{\text{perf}} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2}, \quad (19)$$

где E_{def} - энергия кристалла с дефектом, E_{perf} - энергия идеального кристалла (без дефекта), E_{O_2} - энергия молекулы кислорода.

Для расчета энергии замещения атома Al в катионной позиции (Mg, Si) использовалась формула:

$$E_f^{\text{Al} \rightarrow \text{Cat}} = E_{\text{def}} - E_{\text{perf}} + E^{\text{free}}(\text{Cat}) - E^{\text{free}}(\text{Al}), \quad (20)$$

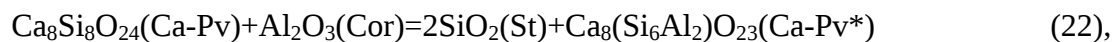
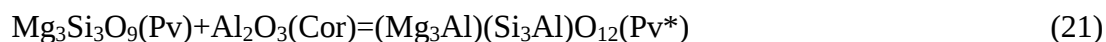
где $E^{\text{free}}(\text{Cat})$ – полная энергия атома (Mg, Si), а $E^{\text{free}}(\text{Al})$ – полная энергия атома Al.

Проведенные атомистические расчеты с использованием двух моделей потенциалов межатомного взаимодействия позволили построить фазовую диаграмму CaSiO_3 (рис. 30), которая неплохо коррелирует с литературными данными [Kurashina et al., 2004; Ono et al., 2004; Li et al., 2005]. Заметим, что рассчитанные энергии Гиббса для тетрагональной и кубической модификаций различаются менее чем на 1 эВ, что затрудняет выделение областей стабильности данных модификаций на фазовой диаграмме и объясняет существование достаточно противоречивых результатов в научной литературе по данному вопросу.

Энергетика изолированных дефектов для CaSiO_3 и MgSiO_3 была рассмотрена при различных термодинамических параметрах. Результаты расчетов показали, что для MgSiO_3 наиболее выгодной является схема CCM, а для CaSiO_3 - схема OVM. Энергии вхождения примеси Al рассчитанные методом Мотта-Литтлтона и моделированием в сверхъячейках неплохо коррелируют между собой и различаются в пределах 1 эВ. Энергии вхождения для Mg-Pv находятся в диапазоне от 4 до 4.47 эВ в интервале давлений 0-140 ГПа, соответственно, а для Ca-Pv 40.1 – 39.7 эВ (табл. 18). По результатам квантовохимического моделирования при нулевом давлении энергия вхождения Al в Mg-Pv по CCM механизму составляет 4.62 эВ, а в Ca-Pv по OVM - 9.43 эВ, что качественно согласуется с результатами полуэмпирического моделирования [Марченко и др., 2017]..

Различие в энергиях вхождения атомов Al в Mg- и Ca- перовскиты составляет 39-40 эВ (при температуре 0 К) во всем диапазоне исследуемых давлений приводит к резкому предпочтению вхождения Al в MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 . Значения модулей упругости, плотностей и объемов ячеек для CaSiO_3 , содержащих атомы Al во всем диапазоне исследуемых давлений превышают значения данных величин для MgSiO_3 .

Для количественной оценки вхождения атомов Al в структуры Ca- и Mg-перовскитов использовались следующие обменные реакции для CCM и OVM механизмов, соответственно:



где Cor – фаза состава Al_2O_3 , St – фаза состава SiO_2 , а Pv* и Ca-Pv* - Al – содержащие перовскитовые фазы. Отметим, что в этих реакциях использовались структурные типы, устойчивые при конкретных значениях P - T геотермы мантии Земли. С использованием программы Vпaг [Урусов и Еремин, 2012] была сконструированы сверхъячейка с заданным количеством атомов примеси таким образом, чтобы максимально приблизить распределение атомов Al по катионным позициям к статистическому распределению. Для MgSiO_3 была сконструирована сверхъячейка $4 \times 4 \times 2$, содержащая 640 атомов, с последующей заменой 32 атомов Mg (25%) на Al. Значение критерия неупорядоченности χ^2 для оптимальной конфигурации, использованной в расчетах, составило 2.01. Вхождение 32 атомов Al осуществлялось в позиции Si, сопряженные с положениями атомов Al в позициях Mg.

Полученные энергии ассоциатов дефектов, отвечающих номинальным компонентам, позволили рассчитать свободные энергии обменных реакций (21) и (22). Свободные энергии всех фаз, участвующих в реакциях были рассчитаны в рамках одной модели потенциалов межатомного взаимодействия. Необходимо отметить, что стандартное состояние отвечает компонентам, выбранным в качестве формульных единиц. Термодинамические константы реакций (21) и (22) определялись соотношением активностей компонентов:

$$K_1 = \frac{a_{(\text{Mg}_3\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{12}}}{a_{\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_9}}, \quad K_2 = \frac{a_{\text{Ca}_8(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{23}}}{a_{\text{Ca}_8\text{Si}_8\text{O}_{24}}} \quad (23)$$

и рассчитывались через свободные энергии всех фаз и компонентов реакции:

$$\lg K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{2.3RT} \quad (24).$$

Мольные доли алюминия (табл. 19), который может изоморфно входить в структуры Ca- и Mg- перовскитов были рассчитаны в приближении идеального смешения. Как видно из таблицы, максимальная концентрация Al в Pv растет с глубиной и достигает 2.41 мол.%

при $P=120$ ГПа и $T=2400$ К. В отношении Ca-Pv можно сделать вывод о том, что эта фаза не может являться резервуаром Al в мантийной термодинамической обстановке.

Таким образом, двумя независимыми моделями потенциалов межатомного взаимодействия воспроизведена, в хорошем согласии с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными, фазовая диаграмма CaSiO_3 в диапазоне давлений от 0 до 180 ГПа и температур от 0 до 3500 К. Рассчитана энергетика вхождения Al в Pv и Ca-Pv при давлениях и температурах, соответствующих геотерме мантии. Показано, что для Pv определяющим является ССМ механизм, а для Ca-Pv - OVM, причем ассоциаты более предпочтительны, чем комбинации изолированных дефектов. Во всем P - T диапазоне энергии вхождения примесей в Pv на порядок меньше соответствующих значений для Ca-Pv. Результаты полуэмпирического и квантовохимического моделирования качественно коррелируют между собой. Оцененные значения изоморфной емкости MgSiO_3 по Al в термодинамических условиях мантии Земли составили до 2.5 мол.%. Показано, что изоморфной емкость CaSiO_3 по Al ничтожна, что означает невозможность ее рассмотрения в качестве резервуара для вхождения атомов Al в P - T условиях мантии Земли [Марченко и др., 2017].

Таблица 16. Обобщенные результаты исследований фазовой стабильности CaSiO_3 .

Источник информации	Результат	Метод исследования
[Ono et al., 2004]; [Kurashina et al., 2004]	Стабильна тетрагональная модификация (при низких T), при высоких - кубическая	Эксперимент
[Li et al., 2006]	Переход: ромбическая фаза → тетрагональная → кубическая (при повышении температуры)	MD ¹
[Jung and Oganov, 2005]	Переход ромбическая фаза → тетрагональная (при 14.2 ГПа)	DFT ²
[Shim et al., 2002]	Стабильна тетрагональная модификация	Эксперимент
[Magyari-Kope, 2002]	Стабильна ромбическая модификация	LDA ³
[Stixrude et al., 1996]	Стабильна тетрагональная фаза; кубическая модификация нестабильна во всем изученном диапазоне давлений	LDA ³

¹ – расчеты из первых принципов методом молекулярной динамики; ² – расчеты из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности; ³ – расчеты из первых принципов в приближении локальной электронной плотности.

Таблица 2. Структурные характеристики исследуемых модификаций CaSiO_3
[Caracas and Wentzcovitch, 2005]

Пространственная группа симметрии, изображение	Параметры элементарной ячейки, Å	Позиции атомов				
		Атом	Символ Вайкоффа	x	y	z
$Pnma$	$a=5.0083$ $b=7.0858$ $c=5.0243$	Ca	$4c$	0.5106	0.25	0.0022
		Si	$4a$	0	0	0
		O1	$8d$	0.2656	0.0214	0.2344
		O2	$4c$	0.9983	0.25	0.9584
$I4/mcm$	$a=4.6368$ $c=6.7240$	Ca	$4b$	0	0.5	0.25
		Si	$4c$	0	0	0
		O1	$4a$	0	0	0.25
		O2	$8h$	0.2124	0.7124	0
$Pm\bar{3}m$	$a=3.2221$	Ca	$1b$	0.5	0.5	0.5
		Si	$1a$	0	0	0
		O	$3d$	0.5	0	0

Таблица 18. Энергии ассоциата дефектов по методу расчета в сверхъячейках $5 \times 5 \times 5$ для CaSiO_3 и $3 \times 3 \times 3$ для MgSiO_3 по ССМ и ОВМ механизмам, соответственно.

P , ГПа	MgSiO_3 , Е, эВ	CaSiO_3 Е, эВ
20	4.05	40.07
50	4.24	40.23

100	4.40	39.99
130	4.47	39.71

Таблица 19. Расчет содержания Al в CaSiO_3 и MgSiO_3 при P - T параметрах геотермы мантии Земли. ΔG – энергии Гиббса реакций (эВ), K – константы равновесия.

P , ГПа	T , К	MgSiO_3			CaSiO_3		
		ΔG , эВ	$\lg K$	мол.% Al	ΔG , эВ	$\lg K$	мол.% Al
30	2100	-0.77	-2.57	0.27	6	-14.40	4×10^{-13}
60	2200	-6.00	-2.24	0.58	7.49	-17.16	$6,98 \times 10^{-16}$
90	2300	-7.49	-1.92	1.21	8.65	-18.95	$1,1 \times 10^{-17}$
120	2400	-8.65	-1.62	2.41	18	-37.79	10^{-30}

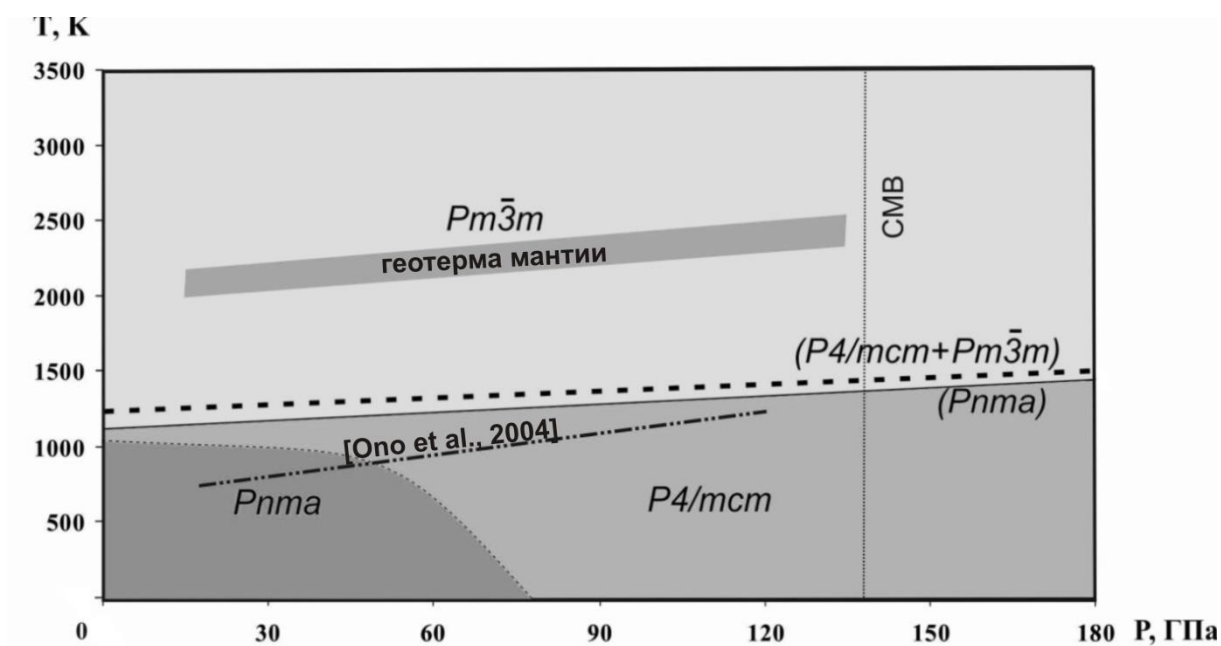


Рис. 30. CaSiO_3 фазовая диаграмма по данным атомистического расчета с использованием модели потенциалов «1» [Урусов и Еремин, 2012]. Пунктиром показана предсказанная граница перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow Pnma$ по модели «2» [Pedone et al., 2006]. Штрих-пунктир – граница перехода к кубической $Pm\bar{3}m$ модификации по экспериментальным данным [Ono

et al., 2004]. СМВ – граница нижней мантии и ядра.

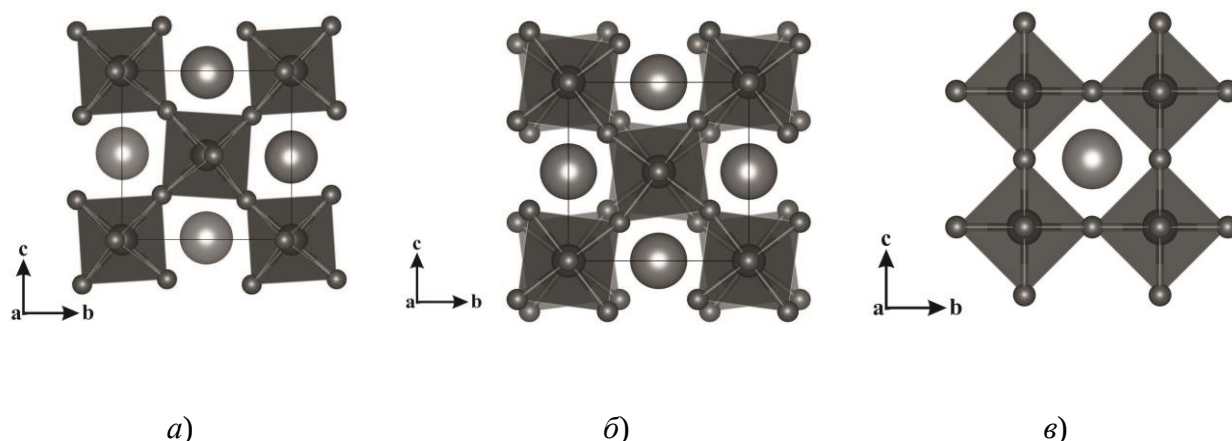


Рис. 29. Исследуемые модификации CaSiO_3 . Светло-серым цветом показаны атомы Ca, темно-серым – октаэдры SiO_6 .

Теоретический расчет количественного распределения алюминия по *Pv* и *Ca-Pv* минеральным фазам мантии был проведен в работе [Марченко и др., 2017]. Результаты расчетов подтвердили предпочтительность ССМ-механизма вхождения Al в *Pv* и OVM-механизма в *Ca-Pv*. Согласно этим расчетам, не все количество Ca и Al в мантии может быть сосредоточено в этих перовскитовых фазах (рис. 30). Следовательно, представляется возможным образование в мантии собственной фазы Ca и Al: например, алюмината кальция с простейшей стехиометрией CaAl_2O_4 или фазы более сложного состава. Это определило основную цель настоящей работы – осуществить эволюционный поиск возможных кристаллических структур алюмината кальция, устойчивых при давлениях и температурах, соответствующим глубинным геосферам.

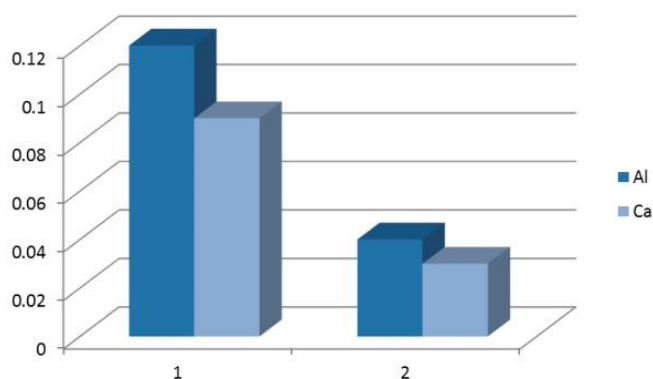


Рис. 30. Распространенность Ca и Al в пересчете на 1 атом Si: (1) по пиrolитовой модели

согласно [Irifune and Tsuchiya, 2007]; (2) – содержание Ca и Al в перовскитовых фазах по результатам расчета [Марченко и др., 2017].

Известные полиморфные модификации CaAl_2O_4 можно разделить на структуры низкого давления, в которых атомы алюминия находятся в тетраэдрической координации атомов кислорода, и фазы высокого давления с алюминием в более высокой кислородной координации (рис. 32).

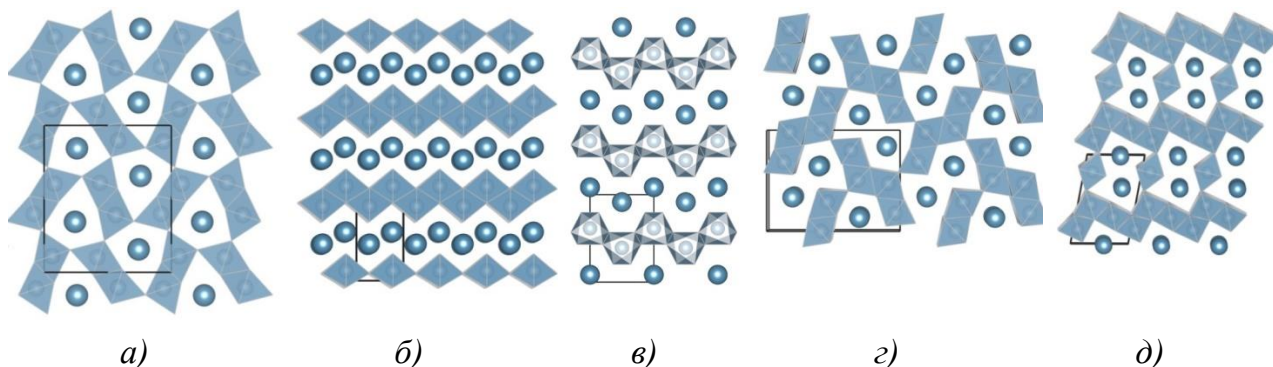


Рис. 32. Известные и гипотетические структуры CaAl_2O_4 с октаэдрами AlO_6 :

a) *Pnma*-модификация со структурным типом марокита, проекция *ab*;

б) «слоистая» $P2_1/m$ модификация, проекция *cb*;

в) предсказанная структура ромбической нерасшифрованной «Ca-III» фазы по известным параметрам элементарной ячейки из работы [Ito et al., 2006] (пр. гр. $P2_12_12$), проекция *cb*;

г) новая гипотетическая *Pnma*-модификация CaAl_2O_4 , проекция *ab*.

д) новая гипотетическая $C2/m$ -модификация CaAl_2O_4 , проекция *ab*.

Крупными шарами показаны атомы Ca, полиэдрами – октаэдры AlO_6 .

В недавней теоретической работе [Eremin et al., 2016] было показано, что полиморфный перехода $P2_1/m \rightarrow Pnma$ квантовохимическим расчетом наблюдается при 7-8 ГПа, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [Lazic et al, 2006]. Результаты полуэмпирического моделирования методом межатомных потенциалов приводят к более высоким величинам границы перехода: 18-19 ГПа [Eremin et al., 2016]. Проведенные в этой работе квантовохимические и полуэмпирические расчеты показали, что при увеличении давления *Pnam* «марокитовая» модификация энергетически более выгодна во всем диапазоне мантийных давлений и температур. *Bbmm* фаза («марокитовая» структура с центрированной ячейкой) всегда слегка проигрывает ей по энтальпии (0.2-0.5 эВ/формула). Заметим, что атомистические и квантовохимические расчеты этой работы показали, что начиная с давления в 130 ГПа возможно появление моноклинной гипотетической фазы, построенной на основе « $\alpha\text{-PbO}_2$ » мотива, однако,

такая модификация проигрывает по энергии как $Pnam$, так и $Bbmm$ «марокитовым» модификациям.

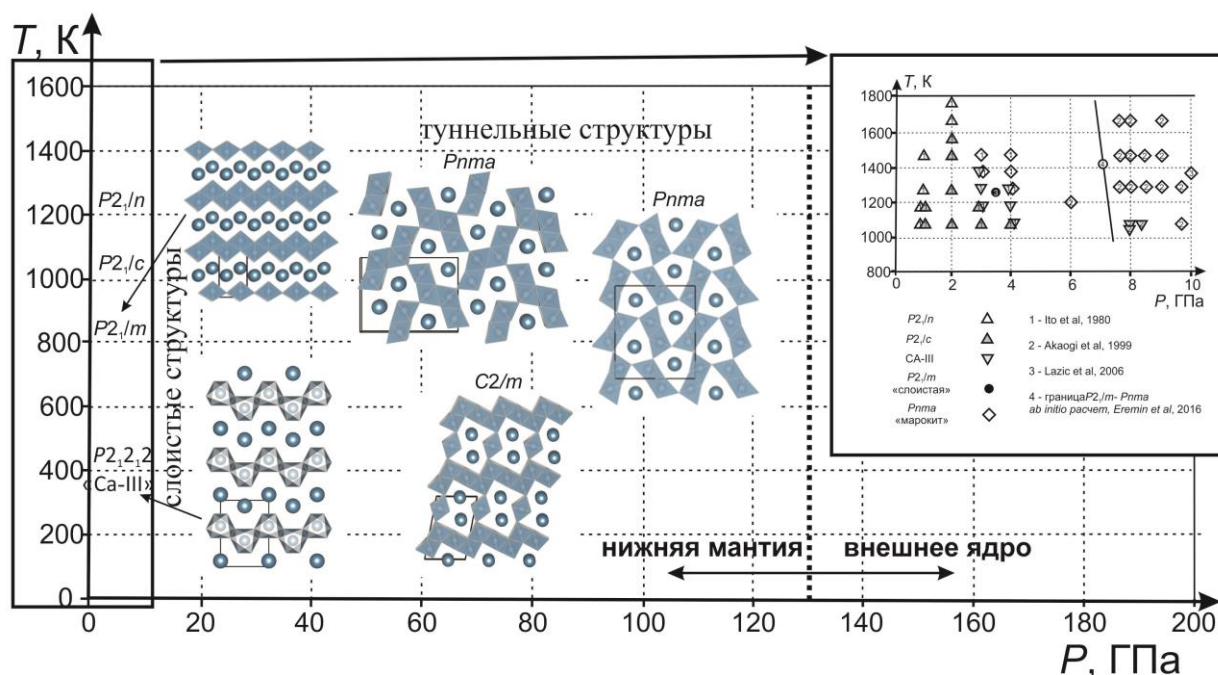


Рис. 33. Обобщенная фазовая диаграмма CaAl_2O_4 по данным работ [Ito et al., 1980], [Akaogi et al., 1999], [Lazic et al., 2006], [Eremin et al., 2016] и настоящих расчетов.

Таким образом, на основании анализа экспериментальной и теоретической информации можно сделать вывод, что при P - T условиях, соответствующих мантии Земли из описанных фаз проявляются лишь две модификации CaAl_2O_4 : моноклинная $P2_1/m$ и ромбическая $Pnam$ с октаэдрическими координациями атомов Al, причем поле устойчивости второй из них покрывает практически весь P - T мантийный диапазон. Обобщенный вид фазовой диаграммы для CaAl_2O_4 по литературным данным и результатам настоящих расчетов представлен на рис. 33, где область относительно низких давлений, в которой проявляются модификации CaAl_2O_4 со слоями из AlO_6 октаэдров выделена отдельной вставкой.

С использованием эволюционного подхода был осуществлен поиск возможных кислородных фаз высокого давления, аккумулирующих Ca и Al, как среди соединений с максимально простой формулой – CaAl_2O_4 , так и для структур системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ с переменной стехиометрией. Эволюционные расчеты CaAl_2O_4 кристаллических структур осуществлялись с помощью программных комплексов GULP 4.5 [Gale J.D., Rohl A.I., 2003], Quantum Espresso [Giannozzi et al., 2009], VASP [Kresse and Furthmüller, 1996] и

USPEX [Oganov and Glass, 2006]. Визуализация кристаллических структур соединений осуществлялась при помощи программы VESTA [Momma and Izumi, 2011].

Генерация кристаллических структур на первом этапе осуществлялась с использованием эволюционного алгоритма программы USPEX в рамках полуэмпирического подхода. Начальная популяция структур составляла 150, размер последующих популяций – 100, количество генераций – 80. Поскольку из экспериментальных данных известны параметры элементарной ячейки Ca-III фазы с неопределенной структурой, то при эволюционном поиске ее структуры использовался режим с фиксированными параметрами ячейки. Для моделирования кристаллических структур состава CaAl_2O_4 был использован частично ионный набор потенциалов межатомного взаимодействия из работы [Eremin et al, 2016], хорошо зарекомендовавший себя при моделировании оксидов и силикатов. Сравнительный анализ моделей потенциалов показал, что используемый набор обладает лучшими предсказательными возможностями при высоких P - T параметрах, чем, например, согласованный набор потенциалов из работы [Pedone et al., 2006]. Заметим, что заряды на атомах, принятые в используемом полуэмпирическом наборе ($\text{Ca}^{+1.66}$, $\text{Al}^{+1.89}$, $\text{O}^{-1.36}$) позволяют проводить расчеты лишь для состава с фиксированной стехиометрией $\text{Ca}:\text{Al}:\text{O}$, равной 1:2:4, но с возможностью варьирования числа формульных единиц в элементарной ячейке. Расчеты проводились при давлениях 50, 100 и 150 ГПа.

Из всех популяций полученных структур для каждого давления выбирались десять лучших представителей, обладающих наименьшими значениями энтальпии. Дальнейшая энергетическая оптимизация этих структур проводилась с использованием *ab initio* расчетов в программном пакете QE. Расчеты были выполнены в обобщенном градиентном приближении (GGA) электронной плотности с использованием ультрамягких псевдопотенциалов [Vanderbilt, 1990] взаимодействия ядер с валентными электронами. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран функционал PW91 [Perdew and Wang, 1992]. Энергии обрезания волновых функций составляли 100 Ry, плотности заряда - 400 Ry. При релаксации структур использовалась сетка волновых векторов $2 \times 2 \times 2$. Сходимость расчетов контролировалась параметром 10^{-10} Ry для полной энергии и менее 0.005 эВ/Å для сил на атомах.

В таблице 20 приведены наиболее выгодные по энергии кристаллических структур для состава CaAl_2O_4 по результатам настоящих расчетов. 10 лучших структур первой серии расчетов, полученные в рамках атомистического подхода подвергались квантовохимической энергетической оптимизации. Разница в энтальпии приведена

относительно наилучшей структуры. В правом столбце показан ранг структуры после QE оптимизации.

Таблица 20. Результаты эволюционного поиска с использованием комплекса USPEX наиболее выгодных кристаллических структур для состава CaAl_2O_4 .

Ранг пробной структуры после полуэмпирического этапа поиска	Пространственная группа	ΔH , эВ GULP	ΔH , эВ QE (после оптимизации)	Ранг структуры после QE оптимизации
P=50 ГПа				
1	<i>Pnma</i> (новый стр.тип – рис. 32г)	0	0	1
2	<i>Cmcm</i> (стр. тип марокита - рис. 32а)	0.605	0.166	2
3	<i>P2₁/m</i>	0.702	0.200	4
4	<i>C2/m</i> (новый стр.тип, рис. 32д)	0.889	0.177	3
5	<i>P4/nmm</i>	1.008	0.471	6
6	<i>P2₁/m</i>	1.308	0.215	5
7	<i>I4/mmm</i>	1.455	0.611	9
8	<i>Pnma</i> (топология «слоистой» <i>P2₁/m</i> – рис. 32б)	1.468	0.513	7
9	<i>Pnma</i>	1.487	-	-
10	<i>C2/m</i>	1.963	0.604	8
P=100 ГПа				
1	<i>Pnma</i> (стр. тип	0	0	1

	марокита – рис. 32а)			
2	$Pnma$ (новый стр.тип- рис. 32г)	1.593	0.370	2
3	$Cmcm$ (стр. тип марокита – рис. 32а)	1.737	0.468	3
4	$P2_1/m$	2.353	0.614	4
5	$C2/m$ (новый стр. тип – рис. 32д)	3.227	0.615	5
6	$C2/m$	3.385	0.877	7
7	$C2/m$	3.874	1.190	9
8	$C2/m$ (топология «слоистой» $P2_1/m$ -рис. 32б)	3.992	1.115	8
9	$Pnma$	4.104	0.712	6
10	$P2/m$ («слоистая» $P2_1/m$ – рис. 22б)	4.403	1.330	10
P=150 ГПа				
1	$Pnma$ (стр. тип марокита – рис. 32а)	0	0	1
2	$Cmcm$ (стр. тип марокита – рис. 32а)	1.952	0.511	3
3	$Pnma$ (новый стр.тип- рис. 32д)	2.113	0.463	2
4	Cm	3.679	1.086	4
5	Cc	3.733	1.200	6
6	$P\bar{1}$	3.946	1.469	9

7	<i>Cc</i>	4.167	1.159	5
8	<i>Cc</i>	4.428	1.250	7
9	<i>Amm2</i>	4.458	2.660	10
10	<i>Fdd2</i>	4.470	1.273	8

Как видно из таблицы, среди найденных эволюционным поиском энергетически наилучших фаз присутствуют все экспериментально изученные структуры с октаэдрической координацией алюминия – как разновидности «марокитовых» структур (с примитивной и центрированной ячейкой), так и «слоистая» $P2_1/m$ модификация. $Pnma$ «марокитовая» модификация является наиболее энергетически выгодной при давлениях 100 и 150 ГПа. $P2_1/m$ модификация менее предпочтительна по энергии и пропускает впереди себя несколько гипотетических структур. Заметим, что во всех расчетах среди наиболее выгодных по энергии структур при давлении 50 ГПа присутствует ранее не наблюдавшаяся ромбическая модификация (рис. 22г). При давлениях 100 и 150 ГПа эта гипотетическая структура уступает по энергии «марокитовым» модификациям, а при давлении 50 ГПа является вообще наилучшей. В структуре этой гипотетической модификации CaAl_2O_4 (пр. гр. $Pnma$) атомы Al занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции и находятся в октаэдрах атомов О, образуя «стенки» из четырёх связанных по ребрам AlO_6 двух ориентаций. В структуре наблюдаются сдвоенные каналы, которые по топологии схожи с одиночными «марокитовыми» каналами. Атомы Са находятся в восьмивершинниках атомов О и заполняют все пустоты каналов структуры. Параметры элементарной ячейки ($P=0$ ГПа): $a=10.460$ Å, $b=7.944$ Å, $c=2.720$ Å. Полиморфный переход от новой гипотетической $Pnma$ структуры с двойным каналом к «марокитовой» согласно настоящим расчетам происходит при давлении 60 ГПа (рис. 34).

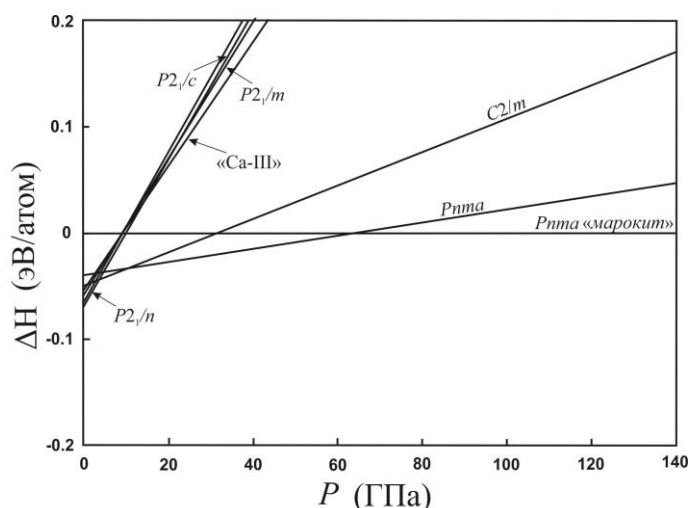


Рис. 34. ΔH - P диаграмма для CaAl_2O_4 . $Pnma$ «марокитовая» фаза выбрана в качестве эталона.

Из рисунка 32 видно, что гипотетическая модификация CaAl_2O_4 со двоянным каналом является своеобразной переходной структурой между «слоистой» $P2_1/m$ (стабильной при более низком давлении) и «марокитовой» модификацией (стабильной при более высоком давлении). Этот процесс может быть схож с трансформацией поли типов MgSiO_3 в процессе перехода Pv в постперовскит (PPv) [Oganov et al., 2005].

В результате расчетов с фиксированными параметрами элементарной ячейки для «CA-III» модификации, синтезированной в работе [Ito et al., 1980] и до конца не расшифрованной, найдена гипотетическая кристаллическая структура, которая также как и известная моноклинная $P2_1/m$ модификация (рис. 32б) является слоистой (рис. 32в) с пространственной группой $P2_12_12$. AlO_6 октаэдры в этой структуре сочленяются по ребрам и граням, образуя слои, между слоями располагаются атомы Ca. Сравнение теоретического дифракционного спектра предсказанной структуры «CA-III» с данными эксперимента [Ito et al., 1980] с использованием Cu-K α излучения показано на рис. 35. Совпадение основных интенсивных пиков теоретической и экспериментальной дифрактограмм позволяет сказать об идентичности фаз. Однако, стоит отметить, что по данным эксперимента не наблюдается ряд пиков, которые присутствуют теоретически, что может быть связано с текстурированием образца при съемке.

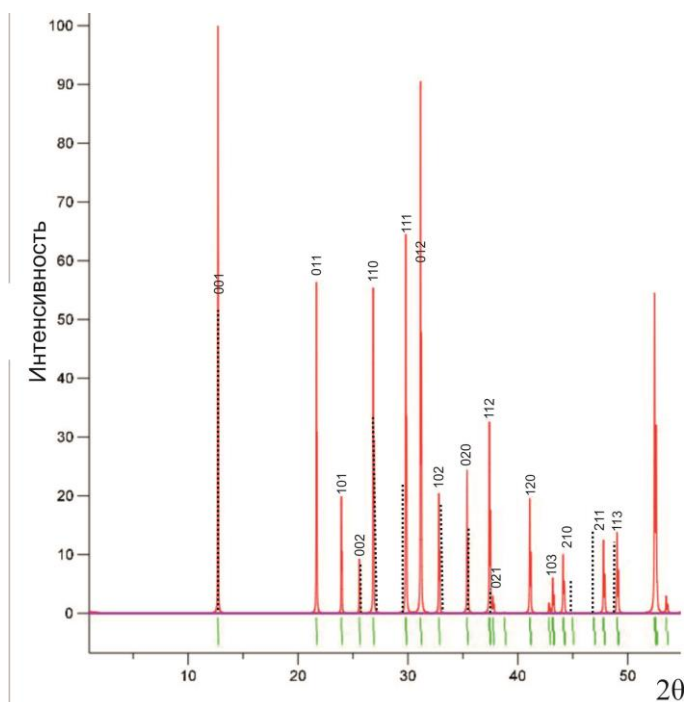


Рис. 35. Теоретический дифрактограмма предсказанной «СА-III» модификации согласно настоящим расчетам (красный) и экспериментальным данным из работы [Ito et al., 1980] (пунктиром).

Помимо структурных модификаций CaAl_2O_4 в литературе описаны фазы с другим стехиометрическими соотношениями с тетраэдрической координацией атомов алюминия по кислороду ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [Buessem et al., 1936], CaAl_4O_7 [Boyko and Wisnyi, 1958], $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [Mondal and Jeffery, 1975], $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ [Vincent and Jeffery, 1978], $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ [Ponomarev et al., 1970]), октаэдрической ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [Steele and Davey, 1929]) и смешанной $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (алюминий в тетраэдрах и октаэдрах [Kahlenberg et al., 2000], [Lazic et al., 2008]); $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ [Kahlenberg et al., 2000] (алюминий в тетраэдрах, октаэдрах и тригональных бипирамидах); $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (алюминий в октаэдрах и тригональных бипирамидах) [Kato and Saalfeld, 1968]. Стоит отметить также существование минерала майенита (mayenite) [Hentschel, 1964], который описывается как электрид с клатратной структурой состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ [Matsuishi et al., 2003].

В работах [Ito et al., 1980; Irifune and Tsuchiya, 2007; Eremin et al., 2016] неоднократно показывалось, что в условиях мантии Земли тетраэдрическая координация атомов алюминия неустойчива начиная уже с давлений 2-8 ГПа, поэтому эти структуры не представляют интереса для задач настоящей работы.

Для поиска структур с переменной стехиометрией модель потенциалов межатомного взаимодействия в форме Букингема и Морзе была несколько модифицирована, что позволило использовать ее не только для стехиометрического

соотношения 1:2:4, как в первоначальном варианте, а для любого разрешенного по балансу валентностей. Параметры модифицированной модели приведены в табл. 21. Как показали тестовые расчеты, модифицированная модель хорошо воспроизводит как кристаллические структуры алюминатов кальция разной стехиометрии, так и простых оксидов этих катионов.

Таблица 21. Параметры модели парных потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования кристаллических структур переменной стехиометрии в системе Ca-Al-O.

Потенциалы Букингема								
Атом, заряд	Тип	Атом, заряд	Тип	A , эВ	ρ , Å	C , эВ/Å ⁶	$R_{мин}$, Å	$R_{макс}$, Å
Ca +1.26	core	O -1.26	core	3992.0	0.241	0.0	0.0	12.0
O -1.26	core	O -1.26	core	4048.394	0.27047	0.0	0.0	12.0
Al +1.89	core	O -1.26	core	128627.49	0.144245	0.0	0.0	12.0
Потенциалы Морзе								
Атом, заряд	Тип	Атом, заряд	Тип	D , эВ	σ , Å ⁻¹	R_0 , Å	$R_{мин}$, Å	$R_{макс}$, Å
Ca +1.26	core	Ca +1.26	core	0.314273	1.122542	3.521440	0.0	12.0
Al +1.89	core	O -1.26	core	0.021116	1.2	3.11	0.0	12.0

В результате расчетов ($P=100$ ГПа) среди кислородных соединений Ca и Al, помимо CaAl_2O_4 гипотетически вероятно появление фаз следующих составов: $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (пр. гр. $C2/m$), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (пр. гр. $Cmcm$), $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$ (пр. гр. $C2/m$), $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P1$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (пр. гр. $C2/c$), кристаллические структуры которых приведены на рисунке 36. Как видно из рисунка, во всех этих гипотетических структурах проявляются бесконечные каналы различной топологии, образованные Al-O полиэдрами; внутри каналов локализуются катионы кальция. В моноклинной структуре $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (рис. 36а) наблюдаются двойные каналы, образованные шестью сочлененными по ребрам октаэдрами AlO_6 и двумя тригональными бипирамидами AlO_5 . В ромбической структуре $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (рис. 36б) канал образован четырьмя тригональными бипирамидами AlO_5 и двумя октаэдрами AlO_6 , связанными между собой вершинами. Заметим, что такая смешанная координация атомов алюминия по кислороду не противоречит существующим экспериментальным данным.

Например, в работе [Kahlenberg *et al.*, 2000] наблюдается сразу три типа координационных полиэдров: тетраэдр, тригональная бипирамида и октаэдр. Три другие гипотетические структуры содержат алюминий только в октаэдрической координации. В структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$ (рис. 36в) наблюдается тройной канал вдоль оси u , образованный десятью AlO_6 октаэдрами. Структура $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ (рис. 36г) характеризуется как одиночными «марокитовыми» каналами, образованными шестью октаэдрами AlO_6 , заселенными катионами Ca, так и пустыми четырехугольными и треугольными каналами меньшего сечения. В структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (рис. 36д) октаэдры AlO_6 сочленяются по ребрам, образуя бесконечные цепочки вдоль оси z , объединяющиеся кальциевыми полиэдрами.

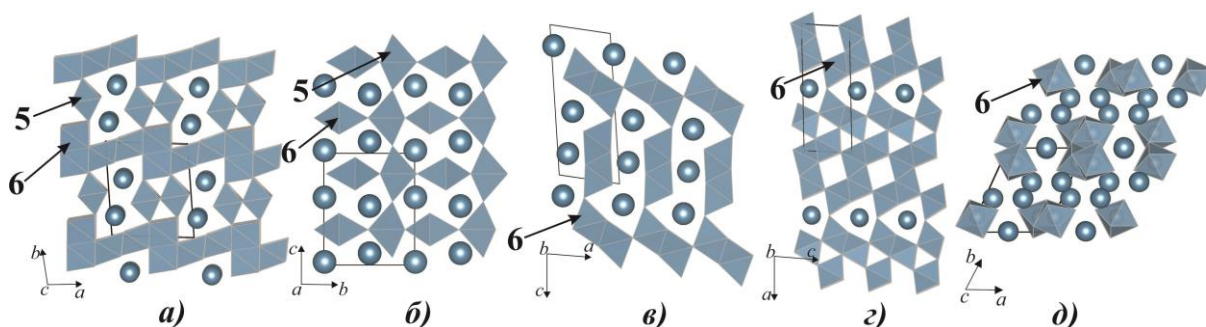


Рис. 36. Кристаллические структуры системы Ca-Al-O, предсказанные с помощью программы USPEX при 100 ГПа: а) $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, б) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, в) $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$, г) $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$, д) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Атомы Ca показаны шарами, координация алюминия в полиэдрах показана цифрами.

Таким образом, с использованием эволюционного поиска при давлениях 50, 100 и 150 ГПа продемонстрировано, что для простейшего CaAl_2O_4 состава появляются новые, ранее неизвестные туннельные модификации, которые могут конкурировать по энергии со структурным типом марокита. Первая структура с пространственной группой $Pnma$ и параметрами элементарной ячейки $a=2.626 \text{ \AA}$, $b=7.639 \text{ \AA}$, $c=10.056 \text{ \AA}$ ($P=100 \text{ GPa}$), в которой наблюдаются сдвоенные каналы из октаэдров AlO_6 вдоль оси z , заполненные атомами Ca. Вторая структура с пространственной группой $C2/m$ и параметрами элементарной ячейки $a=5.424 \text{ \AA}$, $b=8.322 \text{ \AA}$, $c=2.705 \text{ \AA}$, $\beta=81.8^\circ$. Эти структуры могут рассматриваться как переходные между «слоистой» модификацией и «марокитовой». Методом расчета с фиксированными параметрами ячейки найдена структура низкобарной (3-8 ГПа) экспериментально до конца нерасшифрованной «СА-III» модификации. Новая гипотетическая структура так же, как и экспериментально известная моноклинная $P2_1/m$ модификация является слоистой и описывается пространственной группой $P2_12_12$, в которой AlO_6 октаэдры сочленяются по ребрам и граням. В режиме переменной

стехиометрии в системе Ca-Al-O помимо CaAl_2O_4 предсказано несколько потенциально стабильных составов: $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (пр. гр. $C2/m$), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (пр. гр. $Cmcm$), $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$ (пр. гр. $C2/m$), $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P1$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (пр.гр. $C2/c$). Все найденные гипотетические структуры являются туннельными. Атомы кальция помещаются в каналах различной размерности, образованных октаэдрами AlO_6 и, в ряде случаев, AlO_5 бипирамидами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В результате сформулированы основные выводы:

1. Разработан согласованный набор частично ионных потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования фосфатов всех редкоземельных элементов, а также иттрия и плутония. Набор обеспечивает отличное описание кристаллических структур монацитов, ксенотимов и рабдофанов и с хорошей точностью воспроизводит их доступные экспериментально термодинамические характеристики. Для решения задач настоящей работы также были разработаны дополнительные потенциалы межатомного взаимодействия для моделирования вхождения примесных элементов (алюминия, хрома, калия, натрия, железа) в фазы нижней мантии.
2. Рассчитаны энергии собственных дефектов кристаллических структур фосфатов: вакансий, интерстиций и пар Френкеля. В пределе бесконечного разбавления оценены параметры взаимодействия, параметры асимметрии и энтальпии смешения для всех возможных бинарных составов твердых растворов монацитов. Показано, что значения $\Delta H_{см}$ сильно зависят от ΔR и варьируют в диапазоне от сотых кДж/моль до 15,7 кДж/моль для твердого раствора $LaPO_4 - LuPO_4$ с максимальной разницей ионных радиусов редкоземельных элементов. Значения энтальпии смешения с плутонием для безводных рабдофанов систематически ниже, чем у соответствующих монацитов и тем более «виртуальных» ксенотимов легких редких земель. Методом расчета в $4 \times 4 \times 4$ репрезентативных сверхъячейках продемонстрировано соблюдение правила Вегарда для всех структурных параметров бинарных твердых растворов монацитов. Модуль всестороннего сжатия K и параметр взаимодействия Q для твердых растворов монацитов испытывают небольшие отрицательные отклонения от аддитивности.
3. Температуры распада твердых растворов монацитов не превышают 550К (в случае системы $LaPO_4 - GdPO_4$ с максимальной величиной энтальпии смешения). Для остальных изоморфных систем линия сольвуса фиксируется при более низкой температуре.
4. Методом атомистического моделирования в сверхъячейках на основании рассчитанных термодинамических характеристик твердых растворов $MgSiO_3$, $CaSiO_3$ и $(Mg,Fe)O$ с примесями редкоземельных элементов продемонстрирован принципиально различный характер распределения легких и тяжелых редкоземельных элементов между этими фазами. Установлено, что Er, Tm, Yb и Lu аккумулируются преимущественно в $MgSiO_3$ а более легкие лантаноиды в $CaSiO_3$. Повышение давления до 24 ГПа понижает изоморфную емкость этих фаз по РЗЭ, что согласуется с доступной ограниченной экспериментальной информацией.

5. Эффекты разупорядочения катионов железа по кристаллографическим позициям в твердом растворе скиагит - Fe-мэйджорит приводят к заметному увеличению объемов элементарных ячеек и смене линейной зависимости на нелинейную с увеличением Fe-мэйджоритовой составляющей. Показано, что в нереализуемом экспериментально минале Fe-мэйджорита наиболее выгодной является структура с послойным упорядочением октаэдров SiO_6 и FeO_6 . Объемы элементарных ячеек упорядоченных конфигураций значительно меньше, чем разупорядоченных, что объясняет экспериментальные данные работы *Akaogi and Akimoto* (1977).

6. Для CaSiO_3 и MgSiO_3 мантийных перовскитов дефектообразование по схеме $2\text{Ca}(\text{Mg}) \rightarrow 2\text{K}(\text{Na}) + \text{V}_\text{o}$ более выгодно по энергии, чем по схеме $\text{Ca}(\text{Mg}) + \text{Si} \rightarrow \text{K}(\text{Na}) + \text{Al} + \text{V}_\text{o}$. Вхождение ионов Na^+ в структуры CaSiO_3 и MgSiO_3 , энергетически более выгодно, чем K^+ . Тем не менее, в исследуемом диапазоне давлений и температур изоморфная емкость перовскитовых структур по К-дефектам на несколько порядков выше, чем по Na-дефектам и может достигать по данным полуэмпирических расчетов 10^{-5} .

7. Для CaSiO_3 и MgSiO_3 мантийных перовскитов дефектообразование по схеме $\text{Ca}(\text{Mg}) + \text{Si} \rightarrow \text{Cr} + \text{Cr}$ является наиболее выгодным по энергии. Вхождение ионов Cr^{3+} более выгодно в MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 и изоморфная емкость MgSiO_3 также несколько выше, чем для CaSiO_3 и составляет 1 мол.% (для CaSiO_3 – 0.7 мол.%), что не противоречит экспериментальным литературным данным.

8. С использованием эволюционного поиска при давлениях мантии Земли продемонстрировано, что для простейшего состава CaAl_2O_4 появляются две новые, ранее неизвестные туннельные модификации (пр.гр. $Pnma$ и $C2/m$), которые могут конкурировать по энергии со структурным типом «марокита». Эти структуры могут рассматриваться как переходные между «слоистой» $P2_1/m$ модификацией и «марокитовой». Найдена структура низкобарной (3-8 GPa) экспериментально до конца нерасшифрованной «СА-III» модификации. Мотив структуры слоистый; она описывается пространственной группой $P2_12_12$, в которой AlO_6 октаэдры сочленяются по ребрам и граням. Помимо состава CaAl_2O_4 в системе Ca-Al-O предсказано появление нескольких потенциально стабильных структур: $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (пр. гр. $C2/m$), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (пр. гр. $Cmcm$), $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$ (пр. гр. $C2/m$), $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P1$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (пр.гр. $C2/c$). Все найденные гипотетические структуры являются туннельными. Атомы кальция помещаются в каналах различной размерности, образованных октаэдрами AlO_6 и, в ряде случаев, AlO_5 бипирамидами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буланова Г.П. и др. (1993) Природный алмаз – генетические аспекты // Новосибирск:Наука. Сиб. изд. Фирма. 168 с.
2. Еремин Н.Н., Бобров А.В., Марченко Е.И. (2019) Оценка вхождения примесных ионов К и Na в кристаллические структуры CaSiO_3 и MgSiO_3 при давлениях 18-25 ГПа // Доклады Академии наук, Серия: Геохимия (принято в печать)
3. Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. (2017) Разработка модели межатомных потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов легких редкоземельных элементов // Вестник филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе. Т. 1. № 3. С. 95-108.
4. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. (2008) Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла, Наука. Т. 34. С. 11-23.
5. Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Марченко Е.И. (2017) Теоретическая оценка механизмов вхождения алюминия в Ca – и Mg - мантийные перовскиты // Вестник филиала Московского государственного университета имени М.М.Ломоносова в г. Душанбе. Т. 1. № 1. С. 100-107.
6. Зедгенизов Д.А. и др. (2015) Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия)// Геология и геофизика. № 1–2. С. 384–396.
7. Когарко Л.Н. (2008) Кимберлитовый магматизм в истории Земли, его алмазоносность и проблемы генезиса // ДАН. Т. 418. № 1. С. 86–89.
8. Марченко Е.И. и др. (2017) Ca- и Mg перовскитовые фазы мантии земли как возможный резервуар Al по данным компьютерного моделирования // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. №4. С. 3-7.
9. Марченко Е.И., Бобров А.В., Еремин Н.Н. (2019) Оценка механизмов вхождения примеси хрома в CaSiO_3 и MgSiO_3 фазы нижней мантии Земли // Доклады Академии наук, Серия: Геохимия (принято в печать)
10. Марченко Е.И. и др. (2018) Компьютерное моделирование влияния эффектов катионного упорядочения на структурные характеристики твердого раствора скиагит - Fe-мэйджорит // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ВЕСЭМПГ-2018. ГЕОХИ РАН, Москва. С. 42-44.

11. *Матросова Е.А. и др. (2018) Фазовые отношения в модельной системе $\text{SiO}_2\text{--MgO--Cr}_2\text{O}_3$ (по результатам экспериментов в петрологически значимых сечениях при 12–24 ГПа и 1600°C) // Петрология. Т. 26. № 6. С. 599–611.*
12. *Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геология мантии Земли // М.: ГЕОС. 2010. 140 с.*
13. *Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.*
14. *Сироткина Е.А., Бобров А.В. (2017) Минералы хрома в мантии Земли. –М.: ГЕОС . 160 с.*
15. *Соболев Н.В. 1974. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.*
16. *Стишов С.М., Попова С.В. (1961) Новая плотная модификация окиси кремния // Геохимия. № 10. С. 837-839.*
17. *Уланова А.С., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. (2018) Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава // Сборник материалов IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, стр. 188-190.*
18. *Урусов В.С. (2009) Структурный тип и родственные ему понятия кристаллохимии Кристаллография, Т. 54, № 5, С. 795–804.*
19. *Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов //М.:ГЕОС. 2012. стр.18-29*
20. *Adams D. J., Oganov A. R. (2006) Ab initio molecular dynamics study of CaSiO_3 perovskite at P–T conditions of Earth’s lower mantle // Physical Review B. V. 73. P. 184106.*
21. *Akaogi M. et al. (1999) High pressure transitions in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4$: a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle //Physics of the Earth and Planetary Interiors // V. 115. №. 1. Pp. 67-77.*
22. *Akaogi M. (2007) Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Advances in High Pressure Mineralogy. Geological Society of America Memoirs. V. 421. Pp. 1-13.*
23. *Akaogi M., Akimoto S. (1977) Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{--Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1977. 15. Pp. 90–106.*

24. Akber-Knutson S., Steinle-Neumann G., Asimow P.D. (2005) Effect of Al on the sharpness of the MgSiO_3 perovskite to post-perovskite phase transition // *Geophysical Research Letters*. V. 32. P. 14303.
25. Akber-Knutson S., Bukowski M. S. T., Matas J. (2002) On the structure and compressibility of CaSiO_3 perovskite // *Geophysical Research Letters* V. 29 (3). Pp. 1034–1037.
26. Andraut D. (2007) In: *Advances in High-Pressure Mineralogy* (edited by Eiji Ohtani) // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* V. 421. Pp. 15–36.
27. Andraut D. et al. (2007). The role of Al-defects on the equation of state of $\text{Al}-(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ perovskite // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 263. Pp. 167-179. doi:10.1016/j.epsl.2007.08.012
28. Andraut D. et al. (1998a) Pressure-induced Landau-type transition in stishovite // *Science*. V. 282 (5389). Pp. 720-724.
29. Arinicheva Y. et al. (2008) Structural investigations of $(\text{La}, \text{Pu})\text{PO}_4$ monazite solid solutions: XRD and XAFS study // *J. Nucl. Mater.* V. 493. Pp. 404–411. doi:10.1016/J.JNUCMAT.2017.06.034
30. Becker D.F., Kasper J.S. (1957) The structure of calcium ferrite // *Acta Cryst.* V. 10. Pp. 332-337.
31. Berman R. G., L. Y. Aranovich (1993) Optimized standard state and solution properties of minerals I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system $\text{FeO-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // *Contrib. Mineral. Petrol.* V. 126. Pp. 1-24.
32. Bindi L. et al. (2014) Chromium solubility in perovskite at high pressure: the structure of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ (with $x=0.07$) synthesized at 23 GPa and 1600°C// *Amer. Miner.* V. 99. Pp. 866–869.
33. Bindi, L. et al. (2016) Incorporation of high amounts of Na in ringwoodite: Possible implications for transport of alkali into lower mantle // *American Mineralogist*. V. 101. Pp. 483-486.
34. Boakye E.E. et al. (2008) Synthesis and Phase Composition of Lanthanide Phosphate Nanoparticles LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) and Solid Solutions for Fiber Coatings // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 91. Pp. 3841–3849. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02737.x
35. Bobrov A. V. et al. (2008a) Phase relations on the diopside-hedenbergite-jadeite join up to 24 GPa and stability of Na-bearing majorite garnet // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 72 (9). Pp. 2392-2408.
36. Boyko Z.R., Wisnyi L.G. (1958) The optical properties and structures of $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ and $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ // *Acta Crystallographica*. V. 11. Pp. 444-445.
37. Brodholt J. P. (2000) Pressure-induced changes in the compression mechanism of aluminous

perovskite in the Earth's mantle // *Nature*. V. 407. Pp. 620–622.

38. *Buessem W. Eitel A.* (1936) Die Struktur des Pentacalciumtrialuminats // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. V. 95. Pp. 175-188.
39. *Bulanova G. P. et al.* (2008). Machado River, Brazil – A newly recognised ultradeep diamond occurrence // In 9th International Kimberlite Conference. Extended Abstract No. 9IKC-A-00233.
40. *Bulanova G. P. et al.* (2010) Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: Subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contrib. to Mineral. and Petrology*. V. 159(4). Pp. 489-510.
41. *Burnham A. D. et al.* (2016) Diamonds from the Machado River alluvial deposit, Rondônia, Brazil, derived from both lithospheric and sublithospheric mantle // *Lithos*. V. 265. Pp. 199-213. doi:10.1016/j.lithos.2016.05.022
42. *Burke K., Werschnik J. Gross E.* (2005) Time-dependent density functional theory: Past. Present and future // *J. Chem. Phys.* V. 123. 062206-1-062206-9.
43. *Caracas, R. et al.* (2005) CaSiO₃ perovskite at lower mantle pressures // *Geophysical Research Letters*. V. 32. L06306. doi:10.1029/2004GL022144
44. *Chen M. et al.* (2003) Natural CaTi₂O₄-structured FeCr₂O₄ polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 67. Pp. 3937-3942.
45. *Chibisov A.N.* (2015) Computer simulation of the point defect formation in MgSiO₃-based ceramic materials // *Journal of Structural Chemistry*. V. 56 (3). Pp. 454-457.
46. *Chizmeshya A. V. G., Wolf G. H., McMillan P. F.* (1996) First-principles calculation of the equation-of-state, stability, and polar optic modes of CaSiO₃ perovskite // *Geophysical Research Letters*. V. 23 (20). Pp. 2725-2728.
47. *Coppari F. et al.* (2013) Experimental evidence for a phase transition in magnesium oxide at exoplanet pressures // *Nature Geoscience*. V. 6. Pp. 926-929.
48. *Corgne A., Alan N.L., Wood B.J.* (2003) Atomistic simulations of trace element incorporation into the large site of MgSiO₃ and CaSiO₃ perovskites // *Phys. Earth and Planet. Inter.* V. 139. Pp. 113-127.
49. *Corgne A., Wood B.J.* (2005) Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites // *Contribs. Mineral. and Petrol.* V. 149. Pp. 85-97.
50. *Corgne A. et al.* (2005) Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 146. V. 249-260.
51. *Davies R. M. et al.* (2004) Mineral inclusions and geochemical characteristics of

microdiamonds from the DO27, A154, A21, A418, DO18, DD17 and Ranch Lake kimberlites at Lac de Gras, Slave Craton, Canada // *Lithos*. V. 77 (1–4). Pp. 39–55.

doi:10.1016/j.lithos.2004.04.016

52. *Dorfman S. M. et al.* (2012) Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar // *Journal of Geophysical Research*. V. 117. B08210.
53. *Dymshits A. M. et al.* (2010) Experimental study of the pyroxene-garnet phase transition in the $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ system at pressures of 13–20 GPa: First syntheses of sodium majorite // *Doklady Earth Sciences*. V. 434 (1). Pp. 1263–1266.
54. *Dubrovinsky L.S. et al.* (1997) Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica // *Nature*. 1997. V. 388. Pp. 362–365.
55. *Duffy T. S., Hemley R. J., Mao H.-K.* (1995) Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: Magnesium oxide to 227 GPa // *Physical Review Letters*. V. 74. Pp. 1371–1375.
56. *Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I.* (2016) Atomistic and ab-initio modeling of CaAl_2O_4 high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions // *Cryst. Reports*. V. 61. N. 3. Pp. 432–442.
57. *Eremin N.N. et al.* (2019) Solid solutions of monazites of lighter rare earth elements and plutonium: atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties. *Computational Materials Science*. V. 157. Pp. 43–50.
58. *Fei Y., Bertka C. M., Mysen B. O.* (1999) Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy // *Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd*. Geochemical Society Special Publication No. 6. Pp. 189–207.
59. *Fei Y., Mao H. K.* (1994) In situ determination of the NiAs phase of FeO at high pressure and temperature // *Science*. V. 266 (5191). Pp. 1678–1680.
60. *Fei Y. et al.* (2004) Experimentally determined postspinel transformation boundary in Mg_2SiO_4 using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications // *Journal of Geophysical Research*. V. 109 (B2). Pp. 1–8. DOI: 10.1029/2003JB002562
61. *Fischer R. A., Campbell A. J.* (2010) High pressure melting of wüstite // *American Mineralogist*. V. 95. Pp. 1473–1477.
62. *Fischer R. A. et al.* (2011a). Phase transition and metallization of FeO at high pressures and temperatures // *Geophysical Research Letters*. V. 38. L24301. doi:10.1029/2011GL049800
63. *Fischer R. A. et al.* (2011b). Equation of state and phase diagram of FeO // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 304. Pp. 496–502.
64. *Fiquet, G. et al.* (2000) Thermoelastic properties and crystal structure of MgSiO_3 perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions // *Geophysical Research Letters*. V. 27. Pp.

21–24.

65. *Funamori N. et al.* (1998) High-pressure transformations in MgAl_2O_4 // J. Geophys. Res. V. 103. P. 20813.
66. *Gale J.D.* (2005) GULP: Capabilities and prospects // Z. Krist. V. 220. Pp. 552–554.
67. *Gale J.D., Rohl A.I.* (2003) The General Utility Lattice Program (gulp), Molecular Simulation // V. 29. N.5. Pp. 291–341. [doi:10.1080/0892702031000104887](https://doi.org/10.1080/0892702031000104887)
68. *Gasparik T., Wolf K., Smith C. M.* (1994) Experimental determination of phase relations in the CaSiO_3 system from 8 to 15 GPa // American Mineralogist. V. 79 (11–12). Pp. 1219–1222.
69. *Gasparik T.* (1990) Phase relations in the transition zone // J. Geophys. Res. V. 95. Pp. 15751–15769.
70. *Gasparik T.* (2002) Experimental investigations of the origin majoritic garnet inclusions in diamonds // Phys. Chem. Minerals. V. 29. Pp. 170–180.
71. *Gavrichev K.S. et al.* (2013) Thermodynamic properties and phase transformations of tetragonal reorganization of terbium orthophosphate // Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta, Fizika I Khimia. V. 1. Pp. 186–197.
72. *Gavrichev K.S. et al.* (2010) Heat capacity and thermodynamic functions of xenotime $\text{YPO}_4(\text{c})$ at 0–1600 K // Geochem. Int. V. 48. Pp. 932–939. DOI: 10.1134/S0016702910090065
73. *Gavrichev K.S. et al.* (2006) Heat capacity and thermodynamic functions of LuPO_4 in the range 0–320 K // Thermochim. Acta. V. 448. Pp. 63–65. doi.org/10.1016/j.tca.2006.05.019
74. *Giannozzi P. et al.* (2009) Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. V. 21 (39). P. 395502.
75. *Harte B. et al.* (1999). Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. (In Y. Fei, C. M. Bertka, & B. O. Mysen (Eds.)) // Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R.(Joe) Boyd Geochemical Society Special Publication No. 6. (Pp. 125–153).
76. *Hayman P. C., Kopylova M. G., Kaminsky F. V.* (2005) Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil) // Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 149 (4). Pp. 430–445. [doi:10.1007/s00410-005-0657-8](https://doi.org/10.1007/s00410-005-0657-8).
77. *Hentschel G.* (1964) Mayenit, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges // N. Jb. Mineral. Mh. Pp. 22–29.
78. *Hirose K. et al.* (2005). Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle // Earth and Planetary Science Letters. V. 237. Pp. 239–251.
79. *Horkner W., Muller-Buschbaum H.K.* (1976) Zur kristallstruktur von CaAl_2O_4 // J. Inorg. Nucl. Chem. V. 38. P. 983.

80. *Hutchison M. T.* (1997). Constitution of the deep transition zone and lower mantle shown by diamonds and their inclusions (Unpublished Ph.D. thesis) // University of Edinburgh, UK. V. 1. 340 pp. V. 2 (Tables and Appendices). 306 pp.
81. *Hutchison M. T., Hurtshouse M. B., Light M. E.* (2001) Mineral inclusions in diamonds: Associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 142 (2). Pp. 119–126.
82. *Irifune T.* (1994) Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle // *Nature*. V. 370. Pp. 131–133.
83. *Irifune T., Tsuchiya T.* (2007) Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle // *Treatise on Geophysics*. Elsevier. V. 2. Pp. 33-62.
84. *Irifune T. et al.* (2010) Iron partitioning and density changes of pyrolite in Earth's lower mantle // *Science*. V. 327 (5962). Pp. 193–195. doi:10.1126/science.1181443.
85. *Ismaililova L. et al.* (2017) Effect of composition on compressibility of skiaigite-Fe-majorite garnet // *American mineralogist*. V. 102. Pp. 184-191.
86. *Ito S. et al.* (1980) High-pressure modifications of CaAl_2O_4 and CaGa_2O_4 // *Materials Research Bulletin*. V. 15. Pp. 925–932.
87. *Ito E., Navrotsky A.* (1985) MgSiO_3 ilmenite: calorimetry, phase equilibria, and decomposition at atmospheric pressure // *American Mineralogist*. V. 70 (9-10). Pp. 1020-1026.
88. *Ito E., Takahashi E.* (1989) Postspinel transformations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ and some geophysical implications // *J. Geophys. Res.* V. 94 (B8). Pp. 10637-10646.
89. *Janakova S., Salavcova L., Renaudin G.* (2007) Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. V. 68. Pp. 1147–1151.
90. *Jardin R. et al* (2008) The high-temperature behavior of PuPO_4 monazite and some other related compounds // *J. of Nuclear Materials*. V. 378. P. 167.
doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.05.011
91. *Javoy M. et al.* (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models // *Earth and Planet. Sci. Lett.* V. 293 (3–4). Pp. 259–268.
92. *Joswig W. et al.* (1999) New Ca-silicate inclusions in diamonds—Tracers from the lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 173 (1–2). Pp. 1–6.
93. *Jung D. Y., Oganov A. R.* (2005) Ab initio study of the high-pressure behavior of CaSiO_3 perovskite // *Physics and Chemistry of Minerals*. V. 32. Pp. 146–153. doi:10.1007/s00269-005-0453-z.
94. *Kahlenberg V., Fischer R.X., Shaw C.S.J.* (2000) Rietveld analysis of dicalcium aluminate ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) - a new high pressure phase with the Brownmillerite-type structure // *American*

Mineralogist. V. 85. Pp. 1061-1065.

95. *Kahlenberg V., Fischer R.X., Shaw C.S.J.* (2000) High-pressure $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$: an example of a calcium aluminate with three different types of coordination polyhedra for aluminium // *American Mineralogist*. V. 85. Pp. 1492-1496.
96. *Kato K., Saalfeld H.* (1968) Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ // *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*. V. 54. Pp. 536-536.
97. *Kaminsy F.V.* The Earth's lower mantle. – Springer, 2017. – T. 331
98. *Kaminsky F. V.* (2012) Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // *Earth-Science Reviews*. V. 110 (1–4). Pp. 127–147.
99. *Kaminsky, F. V. et al.* (2009a) Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Lithos*. V. 112S(2). Pp. 833–842.
100. *Kaminsky, F. V. et al.* (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 140 (6). Pp. 734–753.
101. *Kaminsky F. et al.* (2009b) Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: Evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // *Mineralogical Magazine*. V. 73 (5). Pp. 797–816.
102. *Kaminsky F., Wirth R. Schreiber A.* (2015) A microinclusions of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond // *Canadian Mineralogist*. V. 53. Pp. 83-104.
103. *Katsura T. et al.* (2010). Adiabatic temperature profile in the mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 183. Pp. 212–218. doi:10.1016/j.pepi.2010.07.001.
104. *Kingma K.J. et al.* (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressure // *Nature*. V. 374. Pp. 243-245.
105. *Knittle E., Jeanloz R.* (1987) Synthesis and equation of state of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ perovskite to over 100 gigapascals // *Science*/ V. 235. Pp. 668–670.
106. *Komabayashi T. et al.* (2007) Phase transition in CaSiO_3 perovskite // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 260. Pp. 564–569.
107. *Kondo T. et al.* (2004) Phase transitions of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ at megabar pressures // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 143–144. Pp. 201–213.
108. *Kohn W., Sham L.J.* (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation // *Effects*. *Phys. Rev.* V.140 (4a).
109. *Kubo T., Suzuki T., Akaogi M.* (1997) High pressure phase equilibria in the system CaTiO_3 – CaSiO_3 : Stability of perovskite solid solutions // *Physics and Chemistry of Minerals*/ V. 24. Pp. 488–494.
110. *Kurashina T. et al.* (2004) Phase transition in Al-bearing CaSiO_3 perovskite: Implications for seismic discontinuities in the lower mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V.

145. Pp. 67–74.

111. *Lazic B. et al.* (2006) On the polymorphism of CaAl_2O_4 – structural investigations of two high pressure modifications // *Solid State Sciences*. V. 8. Pp. 589–597.
112. *Lazic B. et al.* (2008) Incommensurate structure of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ at high temperatures - structure investigation and Raman spectroscopy // *Acta Crystallographica B*. V. 64. Pp. 417-425.
113. *Li Y. et al* (2014) Calculation of excess properties of $\text{La}_{1-x}(\text{Ln}, \text{An})_x\text{PO}_4$ solid solutions // *J. Solid State Chemistry*. V. 220. Pp. 137-141.
114. *Li L. et al.* (2006) Phase stability of CaSiO_3 perovskite at high pressure and temperature: Insights from ab initio molecular dynamics // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 155. Pp. 260–268.
115. *Liebske C. et al.* (2005) Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts. // *Contribs. Mineral. and Petrol.* 2005. V. 149. Pp.113–128.
116. *Lin J.-F. et al.* (2013). Effects of the electronic spin transitions of iron in lower-mantle minerals: Implications to deep-mantle geophysics and geochemistry // *Reviews of Geophysics*. V. 51. Pp. 244–275. doi:10.1002/rog.20010.
117. *Liu L.-G.* (1974) Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and temperature // *Geophysical Research Letters*. V. 1. Pp. 277–280.
118. *Liu L.* (1976a) Orthorhombic perovskite phases observed in olivine, pyroxene and garnet at high pressures and temperatures // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 11. Pp. 289-298.
119. *Liu Z. et al.* (2016). Phase relations in the system $\text{MgSiO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ up to 52 GPa and 2000 K // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 257. Pp. 18–27. doi:10.1016/j.pepi.2016.05.006.
120. *Lobanov S. S. et al.* (2015) Stable magnesium peroxide at high pressure // *Scientific Review*. V. 5. P. 13582. doi:10.1038/srep13582.
121. *Logvinova A. M. et al.* (2008) Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // *Am. Mineral.* V. 93. Pp. 685-690.
122. *Ma C. et al.* (2011) Krotite, CaAl_2O_4 , A new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite // *American Mineralogist*. V. 96. Pp. 709-715.
123. *Mao H.-K. et al.* (1996) The wüstite enigma // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 96. Pp. 135–145.
124. *Magyari-Köpe B. et al.* (2002a) Low-temperature crystal structure of CaSiO_3 perovskite: An ab initio total energy study // *Physical Review B*. V. 65. P. 193107. doi:10.1103/PhysRevB.65.193107
125. *Matsuishi S. et al.* (2003) High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]4(4e)$ // *Science*. V. 301. Pp. 626-629.
126. *McCammon C. A., Ringwood A. E., Jackson, I.* (1983) Thermodynamics of the system Fe-FeO-

- MgO at high pressure and temperature and a model for formation of the Earth's core // *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*. V. 72. Pp. 577–595.
127. *McDonough W. F., Sun S.-S.* (1995) The composition of the Earth // *Chemical Geology*. V. 120 (3–4). Pp. 223–253.
 128. *McKenna N. M. et al.* (2004) Aspects of diamond mineralization and distribution at the Helam Mine, South Africa // *Lithos*. V. 77. Pp. 193–208.
 129. *Meade C., Mao H. K., Hu J.* (1995) High-temperature phase transition and dissociation of (Mg, Fe)SiO₃ perovskite at lower mantle pressures // *Science*. V. 268 (5218). Pp. 1743–1745.
 130. *Meyer H.O.A., Boyd F.R.* (1972) Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 59. Pp. 110–119.
 131. *Meldrum A. et al* (1997) Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates // *Phys. Rev. B*. V. 56 (21). P. 13805.
 132. *Meldrum A. et al* (1999) Heavy-ion irradiation effects in the ABO₄ orthosilicates: Decomposition, amorphization, and recrystallization // *Phys. Rev. B*. V. 59 (6). Pp. 3981.
 133. *Mesbah A. et al.* (2014) The monoclinic form of the rhabdophane compounds: REEPO₄·0.667 H₂O // *Cryst. Growth Des.* DOI: 10.1021/cg500707b.
 134. *Mikouchi T. et al.* (2009) Dmitryivanovite: A new high-pressure calcium aluminum oxide from the Northwest Africa 470 CH3 chondrite characterized using electron backscatter diffraction analysis // *American Mineralogist*. V. 94 (5-6). Pp. 746–750.
 135. *Mogilevsky P.* (2007) On the miscibility gap in monazite–xenotime systems // *Phys. Chem. Minerals*. V. 34. P. 201.
 136. *Momma K. and Izumi F.* (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* V. 44. Pp. 1272–1276.
 137. *Mondal P., Jeffery J.W.* (1975) The crystal structure of tricalcium aluminate, Ca₃Al₂O₆ // *Acta Crystallographica B*. V. 31. Pp. 689–697.
 138. *Moore R. O. et al.* (1986) The occurrence of moissanite and ferro-periclase as inclusions in diamond // In 4th International Kimberlite Conference Extended Abstracts, Perth. Geological Society of Australia Abstracts. V. 16. Pp. 409–411.
 139. *Moore R.O., Gurney J.J.* (1985) Pyroxene solid solution in garnets included in diamond // *Nature*. V. 318. Pp. 553–555.
 140. *Morgan P.E.D., Marshall D.B.* (1995) Ceramic composites of monazite and alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 78. Pp. 1553.
 141. *Murakami M. et al.* (2004a). Post-perovskite phase transition in MgSiO₃ // *Science*. V. 304. Pp. 855–858.
 142. *Murakami M. et al.* (2005). Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the

pyrolitic lowermost mantle // Geophysical Research Letters. V. 32. L03304.

doi:10.1029/2004GL021956

143. *Neumeier S. et al.* (2016) Thermochemistry of $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ monazites // J. Chem. Thermodynamics. V. 105. Pp. 396-403.
144. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.M.* (2005) Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // Amer. Miner. V. 80. P. 21. doi.org/10.2138/am-1995-1-203.
145. *Niggli P.* Grundlagen der Stereochemie. Basel. 1945 (русский перевод: Ниггли П. Стереохимия / Под ред. Бокия Г.Б. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 359 с.).
146. *Nixon P.H., Hornung G.* (1968) A new chromium garnet end member, knorringite from kimberlite // Am. Mineral. V. 53. Pp. 1833-1840.
147. *Oganov A.R., Glass C.W.* (2006) Crystal structure prediction using evolutionary algorithms: principles and applications // J. Chem. Phys. V. 124. Art. 244704.
148. *Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M.* (2011) How evolutionary crystal structure prediction works--and why // Accounts of chemical research. V. 44 (3). Pp. 227-37.
149. *Oganov A.R. et al.* (2005) Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the MgSiO_3 post-perovskite phase // Nature. V. 438. Pp. 1142-1144.
150. *Oganov A. R. et al.* (2005) Structural stability of silica at high pressures and temperatures // Phys. Rev. B. V. 71 (6). P. 064104. doi=10.1103/PhysRevB.71.064104.
151. *Oganov A. R., Ono S.* (2004) Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO_3 in Earth's D'' layer // Nature. V. 430. Pp. 445-448.
152. *Ono S., Oganov A.R.* (2005) In situ observations of phase transitions between perovskite and CaIrO_3 type phase in MgSiO_3 and pyrolitic mantle composition // Earth and Planet. Sci. Lett. V. 236. Pp. 914-932.
153. *Ono S., Ohishi Y., Mibe K.* (2004) Phase transition of Ca-perovskite and stability of Al-bearing Mg-perovskite in the lower Mantle // American Mineralogist. V. 89. Pp. 1480-1485.
154. *Ohta K. et al.* (2014) Highly conductive iron rich (Mg, Fe)O magnesiowustite and its stability in the Earth's lower mantle // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. V. 119 (6). Pp. 4656-4665.
155. *Ozawa H. et al.* (2010) Phase transition boundary between B1 and B8 structures of FeO up to 210 GPa // Physics of the Earth and Planetary Interiors. V. 179. Pp. 157-163.
156. *Pedone A. et al.* (2006) A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // J. Phys. Chem. B. V. 110. Pp. 11780-11795.
157. *Perdew J., Wang Y.* (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. Condens Matter. V. 45 (23). Pp. 13244-13249.

158. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* V. 77. Pp. 3865–3868.
159. *Perry S.N., Pigott J.S., Panero W.R.* (2017) Ab initio calculations of uranium and thorium storage in CaSiO₃-perovskite in the Earth's lower mantle // *American Mineralogist.* V. 102. Pp. 321–326. doi: 10.2138/am-2017-5816.
160. *Phillips D., Harris J. W., Viljoen K. S.* (2004) Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley, South Africa // *Lithos.* V. 77. Pp. 57-67.
161. *Phillips J.C.* (1970) Ionicity of the chemical bond in crystals // *Reviews of modern physics* V. 42 (3). Pp. 316-356.
162. *Ponomarev V.I., Kheiker D.M., Belov N.V.* (1970) Crystal structure of tetracalcium trialuminate - the aluminate analog of sodalite // *Kristallografiya.* V. 15. Pp. 918-921.
163. *Popa K. et al.* (2007) The low-temperature heat capacity of (Pu_{0.1}La_{0.9})PO₄ // *Solid State Commun.* V. 144. Pp.74–77. doi:10.1016/j.ssc.2007.07.011.
164. *Pushcharovsky D.Yu, Pushcharovsky Yu.M.* (2012) The Mineralogy and the Origin of Deep Geospheres: A Review // *Earth Sci. Rev.* V. 113. Pp. 94–109.
165. *Reid A.F. and Ringwood A.E.* (1969) Newly observed high pressure transformations in Mn₃O₄, CaAl₂O₄, and ZrSiO₄ // *Earth Planet Sci. Letters.* V. 6. P. 205.
166. *Righter K. et al.* (2014) Partition coefficients at high pressure and temperature // In R. W. Carlson (Ed.), *Treatise on geochemistry.* V. 3. Pp. 449–477.
167. *Ringwood A. E.* (1966) Synthesis of Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ spinel solid solution //In: *Advances in Earth Science* (ed. P.M. Hurley). V. 65. Pp. 287–356.
168. *Ringwood A.E.* *Composition and Petrology of the Earth's Mantle* // McGraw-Hill Company. US. 1975. 672 pp.
169. *Ringwood, A. E.* (1962) Mineralogical constitution of the deep mantle // *Journal of Geophysical Research.* V. 67 (10). Pp. 4005–4010.
170. *Ringwood A. E., Major A.* (1971) Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites // *Earth. Planet. Sci. Lett.* V. 12. Pp. 411-418.
171. *Saxena S. K. et al.* (1998) In situ X-ray study of perovskite (MgSiO₃): Phase transition and dissociation at mantle conditions // *European Journal of Mineralogy.* V. 10. Pp. 1275–1281.
172. *Smith S. et al.* (1984) Kimberlites near Orreroo, South Australia // In J. Kornprobst (Ed.), *Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks.* Amsterdam: Elsevier. Pp. 121–142.
173. *Serghiou G., Zerr A., Boehler R.* (1998) (Mg, Fe)SiO₃-perovskite stability under lower mantle conditions // *Science.* V. 280 (5372). Pp. 2093–2095.
174. *Shim S.-H., Jeanloz R., Duffy T.S.* (2002) Tetragonal structure of CaSiO₃ perovskite above 20 GPa // *Geophysical Research Letters.* V. 29 (24). P. 2166.

175. Shim, S. H., Duffy, T. S., & Shen, G. (2001). Stability and structure of MgSiO₃ perovskite to 2300-kilometer depth in Earth's mantle. *Science*, 293(5539), 2437–2440.
176. Shim, S. H., Duffy, T., & Shen, G. (2000b). The equation of state of CaSiO₃ perovskite to 108 GPa at 300 K. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120, 327–338.
177. Shim S.-H., Duffy T. S., Shen G. (2000a) The stability and P–V–T equation of state of CaSiO₃ perovskite in the Earth's lower mantle // *Journal of Geophysical Research*. V. 106 (B11). Pp. 25955–25968.
178. Shim S.-H., Jeanloz R., Duffy T. S. (2002) Tetragonal structure of CaSiO₃ perovskite above 20 GPa // *Geophysical Research Letters*. V. 29 (24). P. 2466. doi:10.1029/2002GL016148.
179. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T (2018) Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the Mg₂SiO₄–MgCr₂O₄ system at 10–24 GPa and 1600°C// *Amer. Miner.* V. 103. Pp. 151–160.
180. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. (2015) Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system Mg₄Si₄O₁₂–Mg₃Cr₂Si₃O₁₂ at 10–24 GPa and 1600°C// *Contribs Mineral. and Petrol.* V. 169(2). DOI: 10.1007/s00410-014-1097-0.
181. Stachel T. et al. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: Lower mantle inclusion parageneses // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V. 140 (1). Pp. 16–27.
182. Stachel T. (2001) Diamonds from the asthenosphere and the transition zone // *Eur. J. Mineral.* V. 13. Pp. 883-892.
183. Steele F.A., Davey W.P. (1929) The crystal structure of tricalcium aluminate // *Journal of the American Chemical Society*. V. 51. Pp. 2283-2293.
184. Stixrude L. et al. (1996) Prediction of phase transition in CaSiO₃ perovskite and implications for lower mantle structure // *American Mineralogist*. V. 81. Pp. 1293-1296.
185. Stixrude L. et al. (2007) Phase stability and shear softening in CaSiO₃ perovskite at high pressure // *Physical Review B*. V. 75. P. 024108.
186. Sugahara M. et al. (2006) Reinvestigation of the MgSiO₃ perovskite structure at high pressure // *American Mineralogist*. V. 91 (4). Pp. 533-536.
187. Sun N. et al. (2016) Confirming a pyrolitic lower mantle using self-consistent pressure scales and new constraints on CaSiO₃-perovskite // *Journal of Geophysical Research*. V. 121 (7). Pp. 4876–4892. doi:10.1002/2016JB013062.
188. Swamy V., Dubrovinsky L. S. (1997) Thermodynamic data for the phases in the CaSiO₃ system // *Geochim. Cosmo-chim. Acta*. V. 61. Pp. 1181–1191.
189. Takafuji N. et al. (2002) Study on Al₂O₃ content and phase stability of aluminous-CaSiO₃

- perovskite at high pressure and temperature // *Physics and Chemistry of Minerals*. V. 29. Pp. 532–537. doi:10.1007/s00269-002-0271-5.
190. *Tappert R. et al.* (2005a) Diamonds from Jagersfontein (South Africa): Messengers from the sublithospheric mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 150 (5). Pp. 505–522.
 191. *Thiriet C. et al.* (2005a) Low temperature heat capacity of PuPO_4 // *J. Nucl. Mater.* V. 344. Pp. 56–60.
 192. *Thiriet et al.* (2005b) The low temperature heat capacity of LaPO_4 and GdPO_4 , the thermodynamic functions of the monazite-type LnPO_4 series // *J. Chem. Thermodynamics*. V. 37. P. 131.
 193. *Thomson A. R. et al.* (2014). Origin of sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite (Brazil): Constraints from carbon isotopes and inclusion compositions // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 168. P. 1081.
 194. *Tomiooka N., Fujino K.* (1997) Natural (Mg, Fe) SiO_3 -ilmenite and perovskite in the Tenham meteorite // *Science*. V. 277. Pp. 1084–1086.
 195. *Tschauner O. et al.* (2014) Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite // *Science*. V. 346 (6213). Pp. 1100–1102.
 196. *Tsuchiya T., Kawai, K.* (2013) Ab initio mineralogical model of the Earth's lower mantle // In: Karato S.-I. (Ed.), *Physics and chemistry of the deep earth*. Pp. 213–243.
 197. *Tsuchiya T. et al.* (2004b) Phase transition in MgSiO_3 perovskite in the earth's lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 224. Pp. 241–248.
 198. *Urusov V.S., Eremin N.N.* Atomistic computer modeling of the structure and properties of inorganic crystals and minerals, their defects and solid solutions, GEOS. Moscow. 2012. 428 pp.
 199. *Vanderbilt D.* (1990) Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev.* V. 41. Pp. 7892–7895.
 200. *Vanpeteghem C. et al.* (2006). Al, Fe substitution in the MgSiO_3 perovskite structure: A single-crystal X-ray diffraction study // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 155 (1–2). Pp. 96–103.
 201. *Kresse G., Furthmüller J.* (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. // *Phys. Rev. B*. V. 54. P. 11169.
 202. *Vincent M.G., Jeffery J.W.* (1978) The crystal structure of pentacalcium trialuminate, $5(\text{CaO}) \cdot 3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ // *Acta Crystallographica B*. V. 34. Pp. 1422–1428.
 203. *Wang W., Gasparik T., Rapp R.* (2000) Partitioning of rare earth elements between CaSiO_3 perovskite and coexisting phases: Constraints on the formation of CaSiO_3 inclusions in diamond // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 181 (3). Pp. 291–300.
 204. *Wang Z. et al.* (2002) In situ x-ray diffraction and Raman spectroscopy of pressure-induced

- phase transformation in spinel // *Phys. Rev. B*. V.66. P.024103.
doi = 10.1103/PhysRevB.66.024103.
205. Warren M. C. *et al.* (1998). Phase transitions in silicate perovskites from first principles // *Mineralogical Magazine*. V. 62 (5). Pp. 585–598.
 206. Wentzcovitch R. M., Ross N. L., Price G. D. (1995) Ab initio study of MgSiO₃ and CaSiO₃ perovskites at lower-mantle pressures // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 90 (1–2). Pp. 101–112.
 207. Wilding M. C., Harte B., Harris J. W. (1991) Evidence for a deep origin for the Sao Luiz diamonds // In *Fifth International Kimberlite Conference Extended Abstracts*, Araxa, Pp. 456–458.
 208. Wilding M. C. (1990) A study of diamonds with syngenetic inclusions. Unpublished PhD Thesis. University of Edinburg, UK. 281 p.
 209. Wicks J. K. *et al.* (2015) Thermal equation of state and stability of (Mg_{0.06}Fe_{0.94})O // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 249. Pp. 28–42.
 210. Wood B. J. (2000) Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 174 (3–4). Pp. 341–354.
 211. Wyckoff R.W.G. (1960) *Crystal Structures* // Interscience Publishers. V.2. 588 p.
 212. Yamamoto T., Yuen D.A., Ebisuzaki T. (2003) Substitution mechanism of Al ions in MgSiO₃ perovskite under high pressure conditions from firstprinciples calculations // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 206. Pp. 617–625.
 213. Yamamoto S. *et al.* (2009) Coesite and clinopyroxene exsolution lamellae in chromites: In-situ ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet // *Lithos*. V. 109 (3–4). Pp. 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.05.003>.
 214. Yamanaka T., Uchida A., Nakamoto Y. (2008) Structural transition of post-spinel phases CaMn₂O₄, CaFe₂O₄, and CaTi₂O₄ under high pressures up to 80 GPa // *American Mineralogist*. V. 93. Pp. 1874–1881.
 215. Zedgenizov D. A. *et al.* (2014a) Local variations of carbon isotope composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // *Chemical Geology*. V. 240 (1–2). Pp. 114–124. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.033.
 216. Zedgenizov D. A. *et al.* (2016) The mineralogy of Ca-rich inclusions in sublithospheric diamonds // *Geochemistry International*. V. 54 (10). Pp. 890–900.
doi:10.1134/S0016702916100116.
 217. Zedgenizov D. A. *et al.* (2015). Evidence for phase transitions in mineral inclusions in superdeep diamonds of the Sao Luiz deposit, Brazil // *Russian Geology and Geophysics*. V. 56 (1). Pp 296–305.

218. *Zerr A., Serghiou G., Boehler R.* (1997) Melting of CaSiO_3 perovskite to 430 kbar and first in situ measurements of lower mantle eutectic temperatures // *Geophysical Research Letters*. V. 12 (24). Pp 909–912.
219. *Zhang J., Weidner D.J.* (1999) Thermal Equation of State of Aluminum-Enriched Silicate Perovskite // *Science*. V. 284. Pp. 782-784.
220. *Zhu Q., Oganov A. R., Lyakhov A. O.* (2013). Novel stable compounds in the Mg–O system under high pressure // *Physical Chemistry Chemical Physics*. V. 15. Pp. 7696–7700.
221. *Zou Y., Irifune T.* (2012) Phase relations in $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. V. 107 (5). Pp. 197-205. DOI: 10.2465/jmps.120318.
222. *Mondal P., Jeffery, J.W.* (1975) The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ // *Acta Crystallographica B*. 1975. V. 31. Pp. 689-697.
223. *Lyakhov et al.* (2013) New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comp. phys. Comm.* V. 184. Pp. 1172-1182.
224. *Xu S., Lin J.-F., Morgan D.* (2017) Iron speciation induced chemical and seismic heterogeneities in the lower mantle // *Journal of Geophysical Research. Solid Earth*. V. 122. doi:10.1002/2016JB013543.
225. *Marchenko E.I., Ismailova L.S., Eremin N.N., Bobrov A.V.* (2018) Computer modeling of the influence of cation ordering effects on structural characteristics of skiaegite-Fe-majorite solid solution // *Experiment in Geosciences*. V. 24 (1). Pp. 85-86.
226. *Ulanova A.S., Marchenko E.I., Eremin N.N.* A new self-consistent interatomic potential set for structure modeling of monazites and xenotimes with variable composition // *Minerals: Structure, properties, methods of investigation*. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer Nature, Switzerland. DOI 10.1007/978-3-030-00925-0_38