

УДК 552.08

ОЦЕНКА ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ K и Na В КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ CaSiO₃ и MgSiO₃ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 18–25 ГПа

Н. Н. Еремин^{1,*}, А. В. Бобров^{1,2,3}, Е. И. Марченко¹

Представлено академиком РАН Д. Ю. Пушаровским 09.10.2017 г.

Поступило 12.10.2017 г.

На основании данных атомистического моделирования проанализированы различные схемы изоморфного вхождения ионов K⁺ и Na⁺ в кристаллические структуры CaSiO₃ и MgSiO₃ в диапазоне давлений 18–25 ГПа и температур 1873–2223 К. При данных *PT*-параметрах проведена оценка содержания K⁺ и Na⁺ в этих структурах. Данные полуэмпирического моделирования находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментов с участием фаз перовскитовой структуры.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, примесные элементы, мантия Земли.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872189-191>

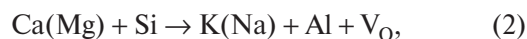
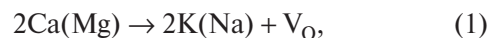
Вхождение примесных элементов в состав мантийных минералов и особенности их межфазового распределения вызывают большой интерес геохимиков и экспериментаторов. Для фазовых ассоциаций нижней мантии Земли, где, по-видимому, значительной распространённостью пользуются минералы со структурой перовскита, такого рода исследования носят ограниченный характер [1–4]. 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 оживлённых дискуссий [5, 6], а во-вторых, не менее актуальна проблема источника вещества в ходе развития щелочного магматизма Земли [7].

Как известно, для нижней мантии Земли характерен парагенезис ферропериклаза, бриджманита и CaSiO₃-перовскита [8]. Можно ожидать, что при невысоких валовых концентрациях натрия (0,4 мас.% Na₂O) и калия (0,03 мас.% K₂O) 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 *PT*-параметрах [2, 9], 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 MgSiO₃ бриджманита и CaSiO₃ перовскита.

Расчёты изоморфного вхождения ионов K⁺ и Na⁺ осуществлялись полуэмпирическим методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP [10] в сверхъядерных размерах 5 × 5 × 5 (625 атомов) для CaSiO₃ и 3 × 3 × 3 (540 атомов) для MgSiO₃ 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 сверхъядерке и локальные ассоциаты. Для расчётов использовалась модель потенциалов межатомного взаимодействия для пар атомов Ca–O, Mg–O, Si–O, O–O, K–O, Na–O, Al–O из [11], корректность которой продемонстрирована авторами на ряде простых и сложных оксидов, силикатов и силикатных стёкол.

В настоящей работе использовались следующие схемы вхождения K⁺ и Na⁺ в CaSiO₃ со структурой кубического перовскита и MgSiO₃ со структурой ромбического перовскита (бриджманит):



где V_O — вакансия кислорода.

¹ Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

² Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Российской Академии наук, Москва

³ Институт экспериментальной минералогии

Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

*E-mail: neremin@geol.msu.ru

Таблица 1. Энергии вхождения К и Na в CaSiO₃ по схеме 1

<i>P</i> , ГПа	<i>T</i> , К	2К + V _О (локаль- ный ассо- циат) Δ <i>G</i> , эВ	2Na + V _О (локаль- ный ассо- циат) Δ <i>G</i> , эВ	2К + V _О (изолиро- ванные дефекты) Δ <i>G</i> , эВ	2Na + V _О (изолиро- ванные дефекты) Δ <i>G</i> , 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

Расчёты показали, что схема (1) является более предпочтительной, чем схема (2). Локальные ассоциаты дефектов по схеме замещения (1) оказались более выгодными по энергии, чем дефекты, изолированные друг от друга на значительные расстояния, в отличие от схемы (2), 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 CaSiO₃, чем К, со значительным (12–14 эВ) выигрышем по энергии. В табл. 1 приведены значения рассчитанных энергий вхождения К и Na в структуру CaSiO₃ по схеме (1). Результаты моделирования показали, что для MgSiO₃ также более выгоден локальный ассоциат дефектов 2Na + V_О, чем 2К + V_О.

Результаты расчётов в сверхъячейках были сопоставлены с расчётами 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 расчётов двумя способами согласуются между собой: по расчёту методом вложенных сфер также энергетически более выгодна схема дефекта с Na, нежели с К, как для CaSiO₃, так и для MgSiO₃.

Полученные энергии ассоциатов дефектов, отвечающих номинальным компонентам, позволили оценить изоморфную ёмкость CaSiO₃ и MgSiO₃ по примесным ионам по методике, подробно изложенной в [12].

Термодинамические константы реакций типа (3) и (4) для К⁺ определялись соотношением активностей компонентов и рассчитывались для схемы замещения (1) через свободные энергии всех фаз и компонентов реакции:



где (Ca₈K₂)Si₈O₂₅ и (Mg₈K₂)Si₈O₂₅ являются миналами с V_О.

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

В результате расчётов обнаружено, что как для К, так и для Na с увеличением глубины концентрация дефектов в CaSiO₃ и MgSiO₃ возрастает на несколько порядков. При этом изоморфная ёмкость К в обеих структурах на несколько порядков выше, чем Na, несмотря на то, что энергии образования дефектов с Na (2Na + V_О) систематически ниже аналогичных дефектов с К во всём изучаемом термодинамическом диапазоне. Так, при давлении 25 ГПа и температуре 2223 К мольная доля 2К + V_О дефектов достигает 10⁻⁵ мол.% в CaSiO₃ и MgSiO₃, тогда как для 2Na + V_О эта величина равна всего 10⁻¹⁶ мол.% в CaSiO₃ и 10⁻¹⁰ мол.% в MgSiO₃.

Таким образом, в результате расчётов показано, что для CaSiO₃ и MgSiO₃ мантийных перовскитов дефектообразование по схеме (1) более выгодно по энергии, чем по схеме (2). Вхождение ионов Na⁺ в структуры CaSiO₃ и MgSiO₃ энергетически более выгодно, чем К⁺. Тем не менее в исследуемом диапазоне давлений и температур изоморфная ёмкость перовскитовых структур по К-дефектам на несколько порядков выше, чем по Na-дефектам, и может достигать по данным полуэмпирических расчётов 10⁻⁵, что требует дальнейшей проверки квантовохимическими методами расчётов.

Полученные нами новые данные позволяют впервые на количественной основе обсуждать вопросы вхождения Na и К в состав бриджманита и CaSiO₃-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.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17–17–01169).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corgne A., Alan N.L., Wood B.J.* // Phys. Earth and Planet. Inter. 2003. V. 139. P. 113–127.
2. *Corgne A., Wood B.J.* // Contribs Mineral. and Petrol. 2005. V. 149. P. 85–97.
3. *Liebske C., Corgne A., Frost D.J., et al.* // Contribs Mineral. and Petrol. 2005. V. 149. P. 113–128.

4. *Andraut D.* Advances in High-Pressure Mineralogy // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 2007. V. 421. P. 15–36.
5. *Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M.* // Earth Sci. Rev. V. 113. P. 94–109.
6. *Javoy M., Kaminski E., Guyot F.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 2010. V. 293. № 3/4. P. 259–268.
7. *Козарко Л.Н.* // ДАН. 2008. Т. 418. № 1. С. 86–89.
8. *Рингвуд А.Е.* Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
9. *Bindi L., Tamarova A., Bobrov A.V., et al.* // Amer. Mineral. 2016. V. 101. P. 483–486.
10. *Gale J.D., Rohl A.L.* // Mol. Simulation. 2003. V. 29. № 5. P. 291–341.
11. *Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Serge A.* A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11780–11795.
12. *Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Бычков А.Ю., Гречановский А.Е.* Са- и Mg-перовскитовые фазы мантии Земли как возможный резервуар Al по данным компьютерного моделирования // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 2017. № 4. С. 3–7.

ESTIMATION OF THE ACCUMULATION OF IMPURITY K AND Na IONS IN THE CaSiO₃ AND MgSiO₃ CRYSTAL STRUCTURES AT PRESSURES 18–25 GPa

N. N. Eremin¹, A. V. Bobrov^{1,2,3}, E. I. Marchenko¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Science,
Moscow Region, Chernogolovka, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS D.Yu. Pushcharovskii October 9, 2017

Received October 12, 2017

Based on the data of atomistic modeling, various schemes of the isomorphic occurrence of K⁺ and Na⁺ ions in the crystal structures of CaSiO₃ and MgSiO₃ in the pressure range 18–25 GPa and temperatures of 1873–2223 K were analyzed. Under these *PT* parameters, the content of K⁺ and Na⁺ in structures under investigation was estimated. The semiempirical simulation data are in good agreement with the results of experiments with perovskite structure phases.

Keywords: computer modeling, impurity elements, the Earth's mantle.