

УДК 550.425

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В ПОЛИМОРФАХ TiO<sub>2</sub> (РУТИЛ, АНАТАЗ, БРУКИТ), ОПРЕДЕЛЁННОЕ ИЗ “ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ”

Д. П. Крылов\*, член-корреспондент РАН А. Б. Кузнецов

Поступило 16.04.2019 г.

На основе теории функционала плотности определены зависимости от температуры  $\beta$ -факторов фракционирования при замещениях  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в полиморфных модификациях TiO<sub>2</sub>:

$$1000 \ln \beta_{\text{rt}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 6,93039x - 0,08158x^2 + 0,00116x^3 + 0,08305 * P,$$

$$1000 \ln \beta_{\text{ant}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 7,34275x - 0,09906x^2 + 0,00153x^3 + 0,08027 * P,$$

$$1000 \ln \beta_{\text{brk}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 7,19088x - 0,09157x^2 + 0,00139x^3 + 0,07601 * P,$$

$x = 10^6/T(\text{K})^2$ ,  $P$  — давление (GPa).

Полученные зависимости можно применять в изотопной геотермометрии в сочетании с  $\beta$ -факторами сосуществующих фаз.

*Ключевые слова:*  $\beta$ -факторы, TiO<sub>2</sub>, геотермометрия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652489162-64>

Полиморфные модификации TiO<sub>2</sub> (rt — рутил, ant — анатаз, brk — брукит) встречаются в магматических, осадочных и метаморфических породах земного происхождения, а также среди космогенного вещества. Эти фазы используются для определения источников вещества, в катионной термометрии и геохронологии [1]. Возможности сопоставления результатов датирования и условий кристаллизации определяют перспективы применения TiO<sub>2</sub> в петрохронологии [2]. При известных параметрах фракционирования изотопный состав TiO<sub>2</sub> может представлять достоверную геохимическую информацию о палеотемпературах, источниках вещества и составах минералообразующих флюидов. Для определения факторов фракционирования  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в TiO<sub>2</sub> применялись полуэмпирические методы динамики решётки и “модифицированных инкрементов”, эмпирический метод определения распределения изотопов в природных ассоциациях и эксперименты гидротермального синтеза (например, [3–5]). Упрощения и предположения перечисленных методов приводят к разным результатам и, как правило, затрудняют оценки их точности и достоверности.

Цель настоящей работы — определение изотопного фракционирования  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в TiO<sub>2</sub> путём вычисления  $\beta$ -факторов из “первых принципов” без использования эмпирических предположений. В настоящее время такие определения становятся популярными в связи с развитием теории функционала

плотности (DFT) и перспективами применения к неограниченному набору минералов и изотопов.

Фракционирование между фазами при изотопном равновесии:

$$\delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \beta_A - 1000 \ln \beta_B, \quad (1)$$

где  $\beta$  — величины приведённых отношений статистических сумм ( $\beta$ -факторов), которые можно вычислить [6] из соотношения

$$\ln \beta = \frac{1}{N_{\mathbf{q}}} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}} \ln \left( \frac{v_{\mathbf{q},i}^*}{v_{\mathbf{q},i}} \cdot \frac{\text{sh}(hv_{\mathbf{q},i}/2kT)}{\text{sh}(hv_{\mathbf{q},i}^*/2kT)} \right) \right], \quad (2)$$

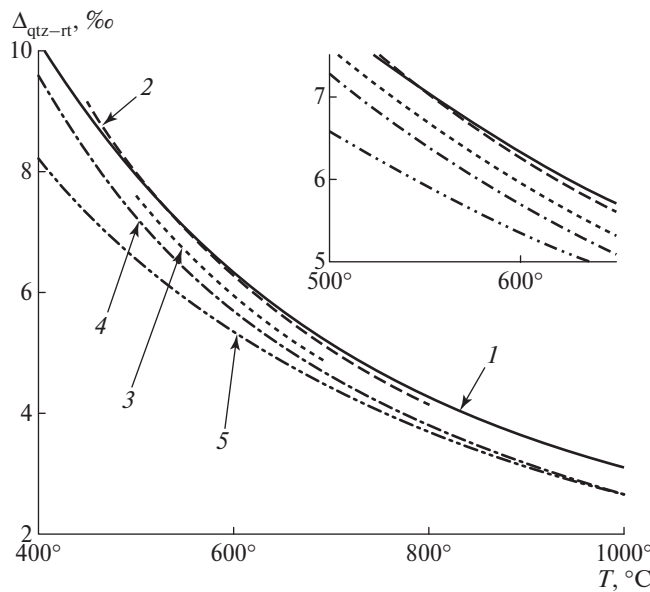
где  $v_{\mathbf{q},i}$  — частота фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и индексом фононной ветви  $i$  от 1 до  $3N_{\text{at}}$  ( $N_{\text{at}}$  — количество атомов в примитивной ячейке).  $T$  — температура (K),  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N$  — число атомов элемента, подвергающегося изотопному замещению в ячейке,  $N_{\mathbf{q}}$  — количество векторов  $\mathbf{q}$ , учитываемых при суммировании. Надстрочный индекс \* относится к более тяжёлому изотопу.

В данной работе частоты вычислены методом “замороженных фононов” (реализованного в программе CRYSTAL17 [7]) в гармоническом (НА, частоты каждого фонона постоянны) и квазигармоническом (QНА, частоты фононов зависят от объёма ячейки) приближениях с применением набора гауссовых полноэлектронных базисов и гибридного функционала B3LYP. Используются наборы базисов (<http://www.crystal.unito.it>) с совокупностью базисных функций 86-411(d311f) для Ti и 8-411d11G для O.

*Институт геологии и геохронологии докембрия  
Российской Академии наук, Санкт-Петербург*

\*E-mail: [dkrylov@dk1899.spb.edu](mailto:dkrylov@dk1899.spb.edu)

Точность вычислений (параметр TOLINTEG) установлена на уровне 8\_8\_8\_9\_24, критерий сходимости энергии самосогласованного поля (SCF) установлен на уровне 10<sup>-12</sup> Хартри. Узлы суммирования обратной решётки определяются фактором сжатия IS = 6. Для оценки и коррекции влияния N<sub>q</sub> на результаты [8] частоты колебаний TiO<sub>2</sub> вычислены по расширенным ячейкам варьирующего объёма, соответствующим N<sub>q</sub> = 1 (исходная ячейка), N<sub>q</sub> = 8, 16 и 27 (1, 4 и 8 для брукита). Процесс оптимизации геометрии решётки включал релаксацию координат ядер атомов и параметров решётки по квазиьютоновскому алгоритму. Отклонения вычисленных величин *a*, *c* и *V* от экспериментальных составляют для рутила [9] -0,45% (4,57 Å), -0,02% (2,95 Å) и -0,91% (61,578 Å<sup>3</sup>), для анатаза (Ibid) -0,13% (3,77 Å), -0,93% (9,41 Å) и -1,19% (134,289 Å<sup>3</sup>). -0,30% (*a*), для брукита [10] -0,13% (*b*), -0,48% (*c*) и -0,92% (*V*). Среднеквадратичное отклонение вычисленных частот колебаний от экспериментальных [9, 10] соответственно 12, 12 и 15 см<sup>-1</sup>. Таким образом, точность воспроизведения экспериментальных параметров вполне удовлетворительная, что свидетельствует о достоверности проведённых вычислений.



**Рис. 1.** Изотопное фракционирование <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O между кварцем (qtz) и рутилом (rt) в зависимости от температуры  $\Delta_{qtz-rt} = \delta^{18}O_{qtz} - \delta^{18}O_{rt}$ . Методы калибровки: 1 — DFT, настоящая работа; 2 — эмпирическая (природная),  $\Delta_{qtz-rt} = 4,78/T^2$  [12]; 3 — интерполяция экспериментальных данных при 500, 600 и 700 °C с учётом зависимости  $\Delta_{qtz-rt} = 4,54/T^2$  [13]; 4, 5 — “модифицированных инкрементов”.  $\Delta_{qtz-rt} = 4,35/T^2$  [4] и  $\Delta_{qtz-rt} = 1,09 \cdot 10^6/T^2 + 5,43 \cdot 10^3/T - 2,29$  [5], *T*(K). Врезка — увеличенное для наглядности изображение в области 500–650 °C.

β-факторы вычислены согласно уравнению (2) при температурах от 0 до 2000 °C. При увеличении объёмов расширенных ячеек (количества волновых векторов [10]) выражения для β-факторов стремятся к предельным значениям:

$$\begin{aligned} 1000 \ln \beta_{rt} (^{18}O/^{16}O) &= 6,93039x - \\ &- 0,08158x^2 + 0,00116x^3 + 0,08305 * P, \\ 1000 \ln \beta_{ant} (^{18}O/^{16}O) &= 7,34275x - \\ &- 0,09906x^2 + 0,00153x^3 + 0,08027 * P, \\ 1000 \ln \beta_{brk} (^{18}O/^{16}O) &= 7,19088x - \\ &- 0,09157x^2 + 0,00139x^3 + 0,07601 * P, \end{aligned} \quad (3)$$

$x = 10^6/T(K)^2$ , *P* — давление (GPa).

Влияние давления на β-факторы TiO<sub>2</sub> (последние слагаемые в (3)) вычислено в рамках квазигармонического приближения [11]. Как правило, в условиях земной коры поправка 1000 ln β<sub>TiO<sub>2</sub></sub> на давление не превышает 0,15–0,20‰.

Для построения изотопных геотермометров β-факторы TiO<sub>2</sub> сопоставляются с β-факторами других фаз. Обычно в качестве референтной фазы используется кварц, что позволяет сравнивать разные методы калибровок изотопных равновесий (для рутила представлены на рис. 1). Результаты настоящей работы идеально согласуются с результатами “природных” (эмпирических) калибровок [12], при этом расхождения вычисленных температур не превышают 5–10 °C. Полуэмпирические калибровки [13] дают оценки приблизительно на 25 °C ниже, тогда как отклонения от оценок методом инкрементов [4, 5] достигают 50–100 °C. Значительные отклонения результатов, полученных методом инкрементов, могут обуславливаться, например, применением необоснованных эмпирических поправок при вычислениях инкрементов [14]. Расхождения с экспериментальными калибровками могут обуславливаться проблемами достижения и контроля изотопных равновесий и/или влиянием состава раствора в условиях гидротермального синтеза. Кроме того, имеются расхождения в определениях β-факторов референтных фаз и, в частности, кварца [3].

Вычисленные β-факторы увеличиваются в ряду рутил—брукит—анатаз, что можно учитывать при практических определениях температур по изотопным отношениям в этих фазах. При *T* около 0 °C 1000 ln β<sub>rt</sub>, 1000 ln β<sub>brk</sub>, 1000 ln β<sub>ant</sub> равны соответственно 81,03; 83,28 и 84,30, а при 500 °C 11,37; 11,78 и 12,01.

В целом можно отметить, что методы теоретических определений изотопных факторов фрак-

ционирования устраняют неопределённости, присутствующие эмпирическим, полумпирическим и экспериментальным калибровкам изотопных геотермометров.

**Благодарности.** Вычислительные ресурсы предоставлены РЦ “Вычислительный центр СПбГУ” (<http://cc.spbu.ru>).

**Источники финансирования.** Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19–05–00175) и темы НИР № 0153–2019–0003.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meinhold G.* // Earth-Science Reviews. 2010. V. 102. № 1/2. P. 1–28.
2. *Zack T., Kooijman E.* // Rev. Mineral. Geochem. 2017. V. 83. P. 443–467.
3. *Chacko T., Cole D.R., Horita J.* // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 43. № 1. P. 11.
4. *Zheng Y.-F., Zhao Z.-F., Li S.-G., Gong B.* // Geol. Soc. London, Spec. Publ. 2003. V. 220. P. 93–117.
5. *Zheng Y.-F.* // Chinese J. Geochemistry. 1995. V. 14. № 1. P. 1–11.
6. *Meheut M., Lazzeri M., Balan E., Mauri F.* // GCA. 2007. V. 71. № 13. P. 3170–3181.
7. *Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B.* // WIREs Computational Molecular Science. 2018. V. 8. № 4. P. 1360.
8. *Krylov D.P., Evarestov R.A.* // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. № 6. P. 1063–1070.
9. *Muscat J., Swamy V., Harrison N.M.* // Phys. Rev B. 2002. V. 65. № 22. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.224112>.
10. *Shojaee E., Abbasnejad M., Saeedian M., Mohammadzadeh M.R.* // Phys. Rev B. 2011. V. 83. P. 174302.
11. *Erba A.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 12. P. 124115.
12. *Agrinier P.* // Chem. Geol. 1991. V. 91. № 1. P. 49–64.
13. *Matthews A., Schliestedt M.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 88. № 1/2. P. 150–163.
14. *Horita J., Clayton R.N.* // GCA. 2007. V. 71. № 12. P. 3131–3135.

## OXYGEN ISOTOPIC FRACTIONATION IN TiO<sub>2</sub> POLYMORPHS (RUTILE, ANATASE, BROOKITE) ESTIMATED FROM “FIRST PRINCIPLES”

**D. P. Krylov, Corresponding Member of the RAS A. B. Kuznetsov**

*Institute of Precambrian Geology and Geochronology of the Russian Academy of Sciences,  
Saint-Petersburg, Russian Federation*

Received April 16, 2019

Temperature relations of  $\beta$ -factors for  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  substitutions in TiO<sub>2</sub> polymorphs have been determined using the density functional theory (DFT):

$$\begin{aligned} 1000 \ln \beta_{\text{rt}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) &= 6,93039x - 0,08158x^2 + 0,00116x^3 + 0,08305 * P, \\ 1000 \ln \beta_{\text{ant}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) &= 7,34275x - 0,09906x^2 + 0,00153x^3 + 0,08027 * P, \\ 1000 \ln \beta_{\text{brk}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) &= 7,19088x - 0,09157x^2 + 0,00139x^3 + 0,07601 * P, \\ x &= 10^6/T(\text{K})^2, P - \text{pressure (GPa)}. \end{aligned}$$

The relations can be applied for isotope thermometry if combined with  $\beta$ -factors of coexisting phases.

**Keywords:**  $\beta$ -factors, TiO<sub>2</sub>, isotope geothermometry.