

УДК 550.425

КИСЛОРОДНЫЕ И КРЕМНИЕВЫЕ β -ФАКТОРЫ ЦИРКОНА, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2019 г. Д. П. Крылов

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия*

E-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.;
Получена после доработки 30.01.2019 г.;
Принята к публикации 08.02.2019 г.

Определены β -факторы циркона при замещениях $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ в зависимости от температуры. Вычисления выполнены на основе теории функционала плотности (DFT) методом «замороженных фононов». Полученные значения геометрических параметров кристаллической ячейки циркона и частот колебаний хорошо согласуются с экспериментальными данными. Результаты выражены в виде кубических полиномов в зависимости от $x = 10^6/T(\text{K})^2$: $1000 \ln\beta_{\text{zm}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 9.83055x - 0.19499x^2 + 0.00388x^3$; $1000 \ln\beta_{\text{zm}}(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}) = 7.89907x - 0.17978x^2 + 0.00377x^3$.

Полученные соотношения можно использовать для построения геотермометров в сочетании с β -факторами сосуществующих фаз. Приведены новые калибровки изотопных геотермометров кварц–циркон. Новые значения $1000 \ln\beta_{\text{zm}}$ и полученные факторы изотопного фракционирования между кварцем и цирконом ($1000 \ln\beta_{\text{qtz}} - 1000 \ln\beta_{\text{zm}}$) существенно отклоняются от ранее использованных экспериментальных, эмпирических и полуэмпирических калибровок изотопных равновесий.

Ключевые слова: изотопная геотермометрия, циркон, β -факторы

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274420-430>

ВВЕДЕНИЕ

Циркон (ZrSiO_4) встречается в породах различного химического состава и генезиса и представляет важные свидетельства условий, соответствующих процессам, проходящим на разных стадиях образования и преобразования магматических, осадочных и метаморфических комплексов. В ряде случаев кристаллохимические особенности циркона отражают первичные условия кристаллизации даже при наложении высокотемпературных преобразований, что дает возможность использовать циркон в качестве уникального трассера древнейших процессов в докембрийских комплексах (например, Valley et al., 2014). Возможность вхождения урана в кристаллическую решетку циркона при замещении циркония в октаэдрических позициях (Zr^{4+} замещается на U^{4+}) и низкая подвижность урана и продуктов его распада определяют наиболее распространенное применение циркона в качестве U-Pb

геохронометра. Вместе с тем важнейшие перспективы цирконометрии обуславливаются возможностью сопоставления результатов датирования геологических процессов или процессов кристаллизации, с одной стороны, и определения условий процессов на основе анализа стабильных изотопов (кислорода, кремния) — с другой. Таким образом, возможна непосредственная петрологическая интерпретация результатов датирования (изотопная термохронометрия).

Необходимым условием использования изотопных отношений кислорода циркона в качестве геохимических трассеров (в геотермометрии; при определении условий взаимодействия пород с флюидами; оценках степени достижения равновесия реакций изотопного обмена) является знание величин (факторов) фракционирования используемых стабильных изотопов между цирконом и другими фазами в зависимости от температуры.

Для определения факторов фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ циркона применялись различные методы: полуэмпирический метод динамики решетки (Kieffer, 1982), полуэмпирические методы «инкрементов» (Hoffbauer et al., 1994) и «модифицированных инкрементов» (Zheng, 1993), метод позиционного (site) потенциала (Smyth, 1989), эмпирический метод определения распределения изотопов в природных ассоциациях (Valley et al., 2003) и, наконец, экспериментальные калибровки (Krylov et al., 2002; Trail et al., 2009). Явные или неявные упрощения и предположения, определяющие применимость перечисленных методов, приводят к существенно разным результатам и, как правило, затрудняют оценки точности и достоверности полученных калибровок (Trail et al., 2009). «Из первых принципов» (без использования каких-либо эмпирических предположений) β -факторы циркона были рассчитаны на основе теории функционала плотности в сочетании с методом динамики решетки (Qin et al., 2016). Также на основе методов DFT были рассчитаны (Chaplot et al., 2006) термодинамические параметры циркона, плотность фононных состояний и ее проекции на колебания подрешеток кремния и кислорода, что также дает возможность оценивать β -факторы. Перспективы изотопных DFT калибровок обуславливаются как применимостью к неограниченному набору минералов, так и возможностью расчета факторов фракционирования любых пар изотопов.

Цель настоящей работы – расчет кислородных ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) и кремниевых ($^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$) β -факторов циркона путем сочетания квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности (DFT) и метода супер-ячеек (например, Evarestov, Smirnov, 1997).

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Общая методология

В общепринятых обозначениях при равновесных условиях коэффициент (фактор) изотопного фракционирования между фазами А и В, $\alpha_{A/B}$ равен:

$$1000 \ln \alpha_{A/B} = 1000 \ln \beta_A - 1000 \ln \beta_B \approx \delta_A - \delta_B, \quad (1.1)$$

где β – величины так называемых приведенных отношений статистических сумм (или β -факторы), которые численно равны константе равновесия данной фазы (соединения) с одноатомным идеальным газом рассматриваемого

элемента (Bigeleisen, Mayer, 1947; Kieffer, 1982). Необходимо отметить, что значения β -факторов относятся к индивидуальным фазам, тогда как значения факторов изотопного фракционирования отражают распределение изотопов между разными фазами.

Для идеального кристалла в гармоническом приближении (т.е. когда частоты колебаний кристаллической решетки и объем ячейки постоянны при всех рассматриваемых условиях и соответствуют равновесной структуре кристалла) β -факторы можно вычислить (например, Meheut et al., 2007) с помощью соотношения:

$$\ln \beta = \frac{1}{N_q} \sum_{\{q\}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N_{at}} \ln \left(\frac{v_{q,i}^* \cdot \sinh(h v_{q,i}/2kT)}{v_{q,i} \cdot \sinh(h v_{q,i}^*/2kT)} \right) \right], \quad (1.2)$$

где $v_{q,i}$ – частота нормального колебания (фонона) с волновым вектором q первой зоны Бриллюэна и индексом фононной ветви i от 1 до $3N_{at}$ (N_{at} – количество атомов в примитивной ячейке). T – температура (градусы Кельвина), h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, N – число атомов элемента, подвергающегося изотопному замещению в ячейке, N_q – количество векторов q , учитываемых при суммировании в первой зоне Бриллюэна. Надстрочный индекс * относится к более тяжелому изотопу. Выражение в квадратных скобках представляет собой вклад фононов с волновым вектором q с учетом полного изотопного замещения в примитивной ячейке, $\ln \beta_q$. Таким образом, $\ln \beta$ представляется как средний вклад фононов $\ln \beta_q$ по волновым векторам первой зоны Бриллюэна. В приведенном выражении β -фактор нормирован на единицу при температуре, стремящейся к бесконечности (с учетом правила Редлиха–Теллера).

Необходимо отметить, что N_q должно быть достаточно большим для достижения необходимой точности вычисления β -факторов (суммирование по бесконечному количеству волновых векторов обеспечит «точный» результат, но недостижимо). В настоящей работе ограничения, обусловленные конечностью набора волновых векторов при суммировании, N_q преодолеваются путем определения зависимости $\ln \beta$ от N_q (Krylov, Evarestov, 2018).

Вычисления

Частоты фононов вычислены с использованием метода «замороженных фононов»

(реализованного в программе CRYSTAL14, Dovesi et al., 2016) в гармоническом приближении с применением набора гауссовых полноэлектронных базисов и гибридного функционала V3LYP-D*, в котором обменный функционал дополнен локальным корреляционным функционалом с дисперсионной поправкой (Grimme, 2006). Для Si и O использовались наборы полноэлектронных базисов, опубликованных на сайте CRYSTAL (все наборы базисов и их обозначения приведены на сайте <http://www.crystal.unito.it>) с совокупностью базисных функций 88-1111G(d) (Porter et al., 1999) и m-6-311G(d) (Heyd, 2005), соответственно. Для внешних электронных оболочек Zr адаптирован набор базисных функций SC_HAYWSC-3111(32111dfG) (Sophia et al., 2013). Однако, вместо использованного ранее (*ibid.*) псевдопотенциала (в котором внутренние электронные орбитали представлены усредненным потенциалом, ECP), нами адаптирована основная часть полноэлектронного базиса Dovesi (<http://www.crystal.unito.it>). Для улучшения точности вычислений (которые в программе CRYSTAL контролируются параметром TOLINTEG) выбраны значения 8 8 8 9 30, критерий сходимости энергии самосогласованного поля (SCF) установлен на уровне 10^{-11} Хартри. Узлы суммирования обратной решетки определяются фактором сжатия IS = 3, что соответствует шести (пространственная группа симметрии циркона $I4_1/amd$) независимым k -векторам неприводимой части зоны Бриллюэна. При расчетах матричных элементов обменно-корреляционного потенциала применена прецизионная сетка из 99 радиальных и 1454 угловых точек (параметр XXLGRID).

Процесс оптимизации геометрии решетки включал релаксацию координат ядер атомов и параметров решетки (FULLOPTG) по квазиньютоновскому алгоритму. Сходимость в процессе оптимизации геометрии оценивалась по среднеквадратичному отклонению (RMS) и абсолютному значению наибольшей компоненты градиентов и смещений ядер для всех атомов. Для максимальных и среднеквадратичных (RMS) градиентов выбраны уточненные значения (0.0001, 0.00003 а.у.); для максимальных значений смещений атомов приняты стандартные величины (0.00180, 0.00120 а.у.). Достоверность проведенных DFT вычислений подтверждается сравнением вычисленных в результате оптимизации геометрических параметров ячеек с экс-

периментальными. Отклонения от параметров решетки, полученных экспериментально (Mursic et al., 1992) для кристаллографических параметров примитивной ячейки, составляют 0.3% (6.592 Å), -1.3% (6.081 Å) и -0.8% (264.247 Å³) для a , c и V , соответственно.

Результаты расчетов

Для определения температурной зависимости β -факторов (теоретических калибровок β) были: а) определены частоты фононов для различных изотопологов циркона и изменения частот при изотопных замещениях; б) вычислены значения β (в общепринятых терминах $1000 \ln\beta$) для различных дискретных значений температур (с учетом пределов устойчивости циркона); в) проведена интерполяция $1000 \ln\beta_{zm}$ с помощью подходящего многочлена, $1000 \ln\beta_{zm}(T)$.

Вычисления частот фононов

Как отмечено выше, вычисленные величины частот колебаний зависят от выбранных q -векторов, по которым производится суммирование в пределах зоны Бриллюэна. В рамках расчетов, реализованных в программе CRYSTAL, точность средних значений в уравнении (1.2), полученных при суммировании по q -векторам, определяется построением расширенных ячеек (супер-ячеек, supercells) посредством линейных комбинаций (целочисленных линейных преобразований) единичных векторов примитивных ячеек (Dovesi et al., 2016). Расчеты по супер-ячейкам большего объема (т.е. с большими определителями матриц преобразований, $\det L = N_q$) в общем уменьшают ошибки определения средних значений, но ограничиваются вычислительными ресурсами. Для оценки влияния N_q на результаты расчетов в настоящей работе частоты колебаний циркона вычислены по расширенным ячейкам варьирующего объема, соответствующим $N_q = 1$ (исходная ячейка), $N_q = 2, 4, 16$ и 27 . Преобразования определялись матрицами с элементами строк $\{1\ 0\ 0/0\ 1\ 0/0\ 0\ 1\}$ (исходная ячейка), $\{0\ 1\ 1/1\ 0\ 1/1\ 1\ 0\}$ ($N_q = 2$), $\{2\ 1\ 1/1\ 2\ 1/1\ 1\ 2\}$ ($N_q = 4$), $\{2\ 0\ 0/0\ 2\ 0/0\ 0\ 2\}$ ($N_q = 8$), $\{0\ 2\ 2/2\ 0\ 2/2\ 2\ 0\}$ ($N_q = 16$), $\{3\ 0\ 0/0\ 3\ 0/0\ 0\ 3\}$ ($N_q = 27$). Такие расширенные ячейки соответствуют суммированию дисперсий фононов по 1, 2, 4, 8, 16 и 27 k -точкам в пределах первой зоны Бриллюэна по схеме Монкхерста–Пака (Monkhorst, Pack, 1976; Evarestov, Smirnov, 1997). Независимо от

объема супер-ячейки, наборы частот колебаний в центре зоны Бриллюэна ($q=0$) остаются неизменными (центр супер-ячейки не сдвигается).

Нормальные колебательные моды циркона в центре зоны Бриллюэна ($q=0$) по симметрии разделяются по неприводимым представлениям на

$$\Gamma: 2A_{1g} + A_{2g} + A_{1u} + 4A_{2u} + 4B_{1g} + B_{2g} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_g + 5E_u. \quad (2.1)$$

Моды A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} и E_g активны в спектре комбинационного рассеяния (Рамана), а моды A_{2u} и E_u активны в инфракрасном спектре (моды $1E_u$ и $1A_{2u}$ соответствуют трансляциям), остальные моды неактивны. Для оценки качества вычислений полученные значения частот колебаний сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными при $N_q=1$ (табл. 1). Средние абсолютные отклонения вычисленных частот относительно экспериментальных данных ($|\Delta\omega| = \sum |\omega_i - \omega_{i, \text{exp}}| / n$; $n = 22$) составляют около 9.12 см^{-1} , среднеквадратичная ошибка вычисленных частот составляет 12.59 см^{-1} . Среднее отклонения частот с учетом знака (параметр $\Delta\omega = \sum (\omega_i - \omega_{i, \text{exp}}) / n$), принятое в качестве обобщенной меры неопределенности вычисленных частот (Montanari et al., 2006), равно 0.16. Таким образом, при выбранных параметрах экспериментальные частоты воспроизводятся с хорошей точностью. Расчеты плотностей состояний фононов

(PDOS) по результатам расчетов колебаний супер-ячейки ($N_q=27$) также хорошо соответствуют экспериментальной PDOS (рис. 1).

Определение β -факторов

β -факторы изотопного фракционирования кислорода и кремния циркона (в виде логарифмических функций $1000 \ln\beta_{z\text{m}}$) вычислены согласно уравнению (1.2) для $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ и $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ при температурах от 0 до 2000°C с интервалом 20°C (в табл. 2 выборочно с шагом 100°C показаны $1000 \ln\beta_{z\text{m}}$ для $N_q = 1, 4, 8, 16$ и 27). Результаты представлены посредством кубических полиномов $Ax + Bx^2 + Cx^3$, $x = 10^6/T(\text{K})^2$ (Clayton, Kieffer, 1991; Chacko et al., 2001) с помощью аппроксимации β -факторов методом наименьших квадратов в пределах рассматриваемого интервала температур. Значения $1000 \ln\beta_{z\text{m}}$ исходной ячейки ($N_q = 1$) существенно отличается от $1000 \ln\beta_{z\text{m}}$, полученных по супер-ячейкам (например, при 0°C $1000 \ln\beta$ исходной ячейки на 4% меньше, чем по супер-ячейке $N_q = 27$, табл. 2). При этом наблюдается линейная зависимость между полиномиальными коэффициентами разложения $1000 \ln\beta_{z\text{m}}$ и обратной величиной N_q^{-1} . В пределе, при стремлении количества волновых векторов к бесконечности (или, что то же самое, при стремлении N_q^{-1} к 0), полиномиальные коэффициенты стремятся к значениям $A = 9.83055$, $B = -0.19499$ и $C = 0.00388$ ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Таким образом, $1000 \ln\beta_{z\text{m}}$ при стремлении количе-

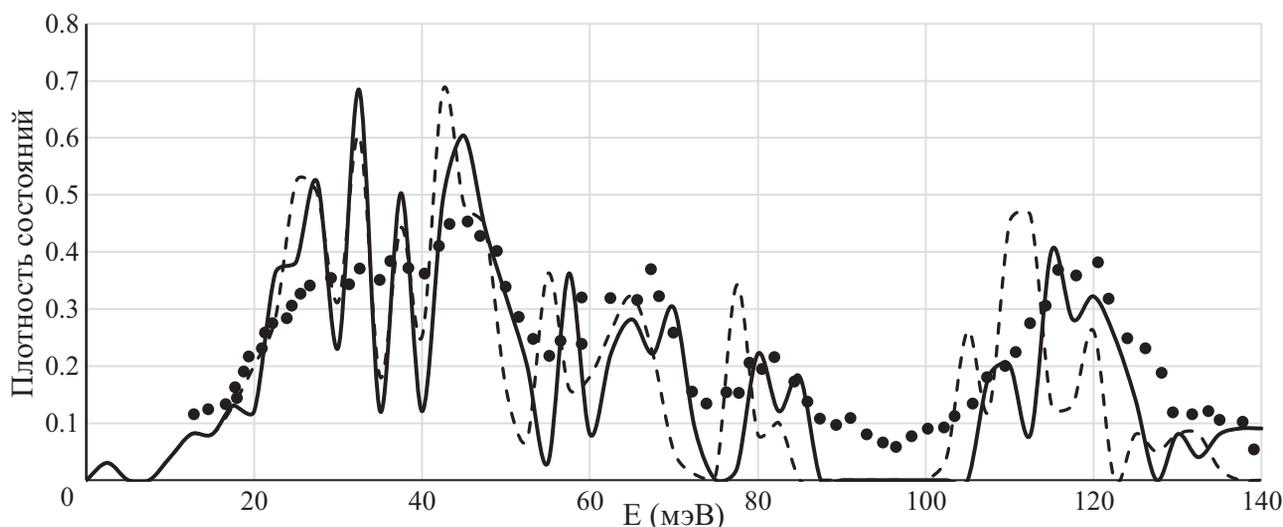


Рис. 1. Плотности состояний фононов PDOS.

По горизонтали — энергия фононов, по вертикали — плотности состояний (произвольная шкала). Затемненные кружки — данные по неупругому рассеянию нейтронов (Chaplot et al., 2006), сплошная и пунктирная линии — результаты настоящей работы (для изотопологов циркона ^{18}O и ^{16}O , соответственно при $N_q = 27$).

Таблица 1. Частоты колебаний для изотопомеров ^{16}O (ω^{16}), ^{18}O (ω^{18}) и ^{30}Si (ω^{30}), вычисленные по примитивной ячейке циркона ($N_q = 1$)

Симметрия моды	ω^{16} (см $^{-1}$)	ω^{18} (см $^{-1}$)	ω^{18}/ω^{16}	ω^{30} (см $^{-1}$)	ω^{30}/ω^{28}	Данные экспериментов ⁽¹⁾
A1g	428.8074	404.2192	0.9427	428.8074	1.0000	431.51
A1g	992.0560	935.1706	0.9427	992.0560	1.0000	975.12 ⁽³⁾
A1u	444.6490	419.1525	0.9427	444.6490	1.0000	411.34
A2g	258.4119	243.5943	0.9427	258.4119	1.0000	263.74
A2u	324.5738	314.173	0.9682	324.3707	0.9994	339.56 ⁽²⁾
A2u	609.6329	591.0584	0.9694	600.6355	0.9852	606.53
A2u	987.5852	955.5091	0.9675	973.9879	0.9862	977.54 ⁽²⁾
B1g	222.9582	222.9209	0.9998	222.8004	0.9993	211.32
B1g	391.3808	375.8959	0.9613	386.8127	0.9883	388.76
B1g	647.4292	620.5426	0.9561	641.0871	0.9902	661.37
B1g	1008.2596	973.4347	0.9670	995.6188	0.9875	1009.00 ⁽³⁾
B1u	119.6253	112.7659	0.9427	119.6253	1.0000	143.57
B2g	257.3132	242.5587	0.9427	257.3132	1.0000	274.23
B2u	576.1301	543.0943	0.9427	576.1301	1.0000	
B2u	964.2912	908.9978	0.9427	964.2912	1.0000	
Eg	199.1376	189.7384	0.9540	198.0704	0.9946	204.86
Eg	226.9030	222.8685	0.9811	226.0819	0.9964	224.22
Eg	376.6658	364.8171	0.9687	374.5551	0.9944	361.34
Eg	559.8031	537.1074	0.9591	554.8781	0.9912	553.30
Eg	924.6715	890.6277	0.9633	914.1405	0.9886	926.73
Eu	287.0058	278.3264	0.9701	286.6207	0.9987	288.75
Eu	384.8811	362.9566	0.9429	384.7502	0.9997	388.76
Eu	431.3852	418.7353	0.9703	424.7942	0.9847	435.54
Eu	869.483	838.4171	0.9644	858.8815	0.9878	871.88 ⁽²⁾

Примечание. ω^{18}/ω^{16} , ω^{30}/ω^{28} – сдвиги частот при изотопных замещениях, выраженные как отношения частот соответствующих колебательных мод.

⁽¹⁾Данные по цирконам с природными отношениями изотопов: результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов (Chaplot et al., 2006), ⁽²⁾(Nipko, Loong, 1997); ⁽³⁾данные рамановской спектроскопии (Dawson et al., 1971).

ства волновых векторов к бесконечности представляется в виде:

$$1000 \ln\beta_{\text{zm}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 9.83055x - 0.19499x^2 + 0.00388x^3. \quad (2.2)$$

Аналогично, в пределе $N_q = \infty$ полиномиальные коэффициенты $1000 \ln\beta_{\text{zm}}(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si})$ сходятся к значениям:

$$1000 \ln\beta_{\text{zm}}(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}) = 7.89907x - 0.17978x^2 + 0.00377x^3. \quad (2.3)$$

Следует подчеркнуть, что представленные уравнения не учитывают влияние ангармоничности, для учета которой необходимо использовать уравнение, отличающееся от уравнения Бигелейзена–Майер (1.2). Источниками ошибок $1000 \ln\beta$ могут быть отклонения сдвигов частот при изотопных замещениях вследствие ангармоничности колебаний, неполного учета электронных корреляций, использования конечных наборов базисных функций для атомов (напри-

Таблица 2. Вычисленные $1000 \ln \beta_{zm}$ при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$) и объемах супер-ячеек и аппроксимирующие коэффициенты кубических полиномов

N_q	1	2	4	8	16	27	Chaplot et al., 2006	Qin et al., 2016
$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$								
0	102.00	103.93	105.18	105.57	105.74	105.88	103.30	
100	59.58	60.66	61.42	61.68	61.79	61.86	60.47	62.13
200	38.80	39.48	39.99	40.16	40.24	40.28	39.38	40.25
300	27.13	27.60	27.96	28.08	28.14	28.17	27.56	28.15
400	19.97	20.32	20.58	20.68	20.72	20.74	20.31	20.75
500	15.30	15.56	15.76	15.83	15.87	15.88	15.56	15.91
600	12.08	12.28	12.44	12.50	12.53	12.54	12.30	12.57
700	9.77	9.93	10.07	10.11	10.13	10.15	9.95	10.18
800	8.06	8.20	8.31	8.35	8.36	8.37	8.22	8.40
900	6.77	6.88	6.97	7.00	7.02	7.03	6.90	7.05
1000	5.76	5.85	5.93	5.96	5.97	5.98	5.87	6.00
1100	4.96	5.04	5.11	5.13	5.14	5.15	5.06	5.17
1200	4.31	4.38	4.44	4.46	4.47	4.48	4.40	4.50
1300	3.79	3.85	3.90	3.92	3.93	3.93	3.86	3.95
1400	3.35	3.41	3.45	3.47	3.48	3.48	3.42	3.50
1500	2.99	3.03	3.08	3.09	3.10	3.10	3.05	3.12
1600	2.68	2.72	2.76	2.77	2.78	2.78	2.73	2.79
1700	2.41	2.45	2.49	2.50	2.50	2.51	2.46	2.52
1800	2.19	2.22	2.25	2.26	2.27	2.27	2.23	2.28
1900	1.99	2.02	2.05	2.06	2.07	2.07	2.03	2.08
2000	1.82	1.85	1.88	1.89	1.89	1.89	1.86	1.90
<i>A</i>	9.4451	9.6013	9.7305	9.7780	9.7977	9.8098	9.6178	9.87055
<i>B</i>	-0.1868	-0.1873	-0.1912	-0.1932	-0.1940	-0.1944	-0.1957	-0.22965
<i>C</i>	0.0037	0.0037	0.0038	0.0038	0.0039	0.0039	0.0040	0.00832
$^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$								
0	80.82	81.75	82.06	82.45	82.57	82.64	84.18	
100	47.63	48.24	48.45	48.72	48.80	48.84	50.76	47.88
200	31.15	31.59	31.75	31.94	31.99	32.02	33.29	31.14
300	21.83	22.15	22.28	22.41	22.45	22.48	23.39	21.84
400	16.10	16.34	16.44	16.54	16.57	16.59	17.28	16.13
500	12.34	12.53	12.60	12.69	12.71	12.72	13.27	12.38
600	9.75	9.90	9.96	10.03	10.04	10.06	10.50	9.79
700	7.89	8.02	8.06	8.12	8.13	8.14	8.50	7.93
800	6.51	6.62	6.66	6.70	6.72	6.72	7.02	6.56
900	5.47	5.55	5.59	5.63	5.64	5.64	5.90	5.51
1000	4.65	4.73	4.76	4.79	4.80	4.80	5.02	4.69
1100	4.01	4.07	4.10	4.12	4.13	4.14	4.33	4.04
1200	3.49	3.54	3.57	3.59	3.60	3.60	3.77	3.51
1300	3.06	3.11	3.13	3.15	3.16	3.16	3.31	3.09
1400	2.71	2.75	2.77	2.79	2.79	2.80	2.93	2.73
1500	2.41	2.45	2.47	2.49	2.49	2.49	2.61	2.44
1600	2.16	2.20	2.21	2.23	2.23	2.24	2.34	2.18
1700	1.95	1.98	2.00	2.01	2.01	2.02	2.11	1.97
1800	1.77	1.80	1.81	1.82	1.83	1.83	1.91	1.79
1900	1.61	1.64	1.65	1.66	1.66	1.66	1.74	1.63
2000	1.47	1.50	1.51	1.52	1.52	1.52	1.59	1.49
<i>A</i>	7.6405	7.7682	7.8168	7.8705	7.8861	7.8954	8.2191	7.71985
<i>B</i>	-0.1639	-0.1718	-0.1751	-0.1780	-0.1789	-0.1794	-0.1802	-0.20269
<i>C</i>	0.0033	0.0035	0.0036	0.0037	0.0037	0.0038	0.0027	0.00782

Примечание. Полиномиальные коэффициенты аппроксимированы с шагом 20°C с коэффициентом детерминации $R^2 \approx 0.99$; в таблице приведены выборочные $1000 \ln \beta_{zm}$ с шагом 100°C . Расчеты по данным (Chaplot et al., 2006) проведены с применением программы В.Б. Полякова.

мер, Blanchard et al., 2009; Schauble, 2011; Widanagamage et al., 2014). Порядок возможных отклонений β -факторов от вычисленных значений можно оценить путем распространения ошибок $\Delta\omega$ (Blanchard et al., 2009). В частности, зависимости полиномиальных коэффициентов от вариаций частот $\Delta\omega$ циркона при выбранном гамильтониане передаются выражениями:

$$\begin{aligned} A &= 9.83055 + 0.04869 \times \Delta\omega \quad (R^2 = 0.97), \\ B &= -0.19499 - 0.00215 \times \Delta\omega \quad (R^2 = 0.93), \\ C &= 0.00388 + 0.00006 \times \Delta\omega \quad (R^2 = 0.92). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$(\partial 1000 \ln \beta_{zrn}) / (\partial \Delta\omega) = -0.04869 \times Ax + 0.00215 Bx^2 + 0.00006 Cx^3,$$

и при погрешности вычисленных частот колебаний $\Delta\omega = 0.16$ (табл. 1) неопределенность $1000 \ln \beta_{zrn}$ составляет по порядку величины $0.1 \times 10^6 / T^2$. Например, при температуре 0°C возможные отклонения $1000 \ln \beta_{zrn}$ оцениваются в $\approx 1.3\%$, при 500°C — $\approx 0.16\%$, при 1000°C — $\approx 0.06\%$.

Полученные значения β -факторов циркона близки значениям, полученным с применением методов динамики решетки и расчетам по данным неупругого рассеяния нейтронов (табл. 2, см. также ниже).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение факторов изотопного фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ между цирконом и кварцем, определенных различными методами

Для использования β -факторов циркона в геотермометрии, они должны быть скоординированы с β -факторами других минералов. Можно предположить, что более точные факторы фракционирования получаются при близких параметрах расчетов, включая одинаковые методы DFT-вычислений и согласованные наборы базисов для одинаковых атомов. Для сравнения с калибровками изотопного фракционирования кислорода циркона, полученного эмпирическими («природные» калибровки, Valley et al., 2003), полуэмпирическими (калибровки методом инкрементов, Zheng, 1993; Hoffbauer et al., 1994; калибровки с использованием закономерностей изменений частот при изотопных замещениях, Kieffer, 1982) и экспериментальными калибровками (Krylov et al., 2002; Trail et al., 2009) в качестве единой референтной фазы, чаще всего, используется кварц. Относительно кварца определяются факторы изотопного фракционирования кварц–циркон, которые согласно соотношению (1.1) равны $1000 \ln \beta_{qtz} - 1000 \ln \beta_{zrn}$. На рис. 2а показаны факторы фракционирования

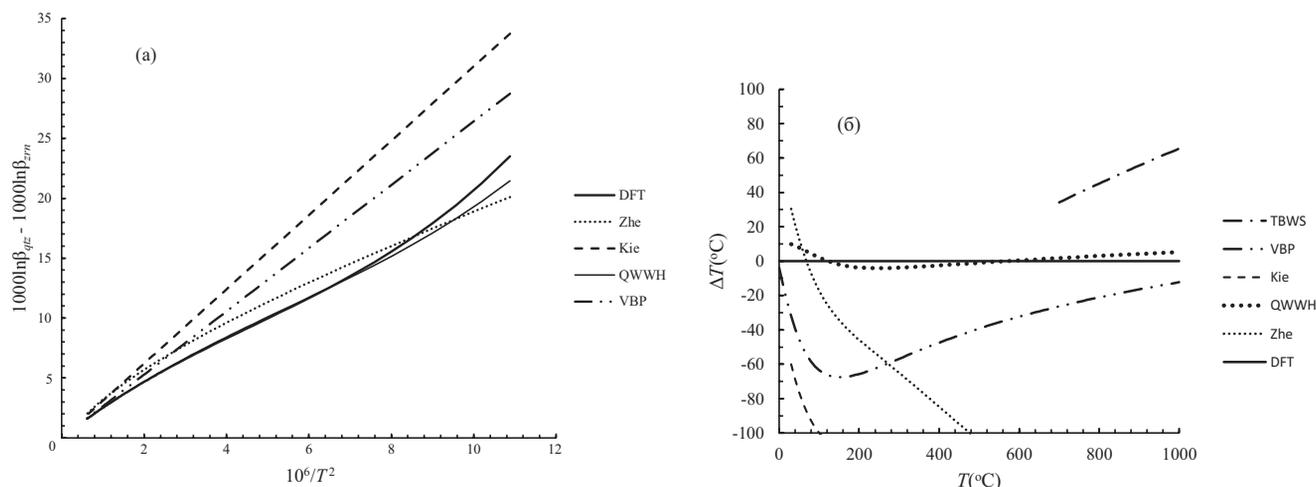


Рис. 2. Сравнение калибровок изотопного фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ между кварцем и цирконом. (а) Зависимость факторов изотопного фракционирования $\Delta = 1000 \ln \beta_{qtz} - 1000 \ln \beta_{zrn}$ от температуры, $x = 10^6/T^2$ (К). В качестве $1000 \ln \beta_{qtz}$ приняты значения: $1000 \ln \beta_{qtz} = 12.55277x - 0.41976x^2 + 0.01979x^3$ (Qin et al., 2016). (б) Отклонения температур, полученных с применением различных калибровок изотопного равновесия кварц–циркон, от результатов настоящей работы. DFT — β_{zrn} по соотношению (2.2), $\Delta = 2.72222x - 0.122477x^2 + 0.01591x^3$; Zhe — методом «модифицированных инкрементов» (Zheng, 1993), $\Delta = 0.72x + 4.26x^{1/2} - 1.79$; VBP — «природная» калибровка (Valley et al., 2003), $\Delta = 2.64x$, Kie — расчеты на основе совокупности полуэмпирических правил для определения сдвигов частот при изотопных замещениях (Kieffer, 1982), $\Delta = 3.1x$; QWWH — ab-initio расчеты методом «линейного отклика» с использованием псевдопотенциалов в виде суперпозиции плоских волн (Qin et al., 2016), $\Delta = 2.68222x - 0.19011x^2 + 0.01147x^3$. Экспериментальная калибровка $\Delta = 2.33x$ (Trail et al., 2009) в ограниченном интервале $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ в масштабе рис. 2а совпадает с DFT и показана на рис. 2б (TBWS).

между кварцем и цирконом, определенные разными методами в зависимости от температуры. На рис. 26 демонстрируются возможные отклонения температур, определенных с помощью различных калибровок относительно рассчитанных в настоящей работе. Значительные (более ста градусов) расхождения могут обуславливаться, например, отсутствием равновесия и неточностью определения температур в природных минеральных ассоциациях («природные» эмпирические калибровки); влиянием состава растворов и условий при экспериментальных калибровках; отсутствием критериев достоверности и точности применения эмпирических закономерностей в полуэмпирических калибровках (Horita, Clayton, 2007; Trail et al., 2009).

Квазигармоническое приближение и оценка влияния давления на изотопное фракционирование циркона

В рамках гармонического приближения (НА) частоты колебаний не зависят от температуры и объема ячейки. Известные данные свидетельствуют об отсутствии существенного влияния ангармоничности на сдвиги частот при изотопных замещениях большинства минералов при умеренных температурах и давлениях (например, Polyakov, 1998; Schauble et al., 2004). Наши вычисления при различных объемах ячейки циркона, соответствующих тепловому расширению при 25, 500, 1000, 1100 и 1750°C (Mursie et al., 1992), демонстрируют сдвиги частот каждой колебательной моды в зависимости от объема, $\partial\omega_i/\partial V$ и эти данные исполь-

Таблица 3. Изменение частот колебаний (^{16}O и ^{18}O) при изменении объема ячейки циркона

$T, ^\circ\text{C}$	25–500		500–1000		1000–1100		1100–1750	
	$\partial\omega_i^{16}/\partial V$	$\partial\omega_i^{18}/\partial V$						
A1g	-1.526	-1.438	-0.302	-0.284	-8.152	-7.685	-0.938	-0.885
A1g	-5.159	-4.863	-4.559	-4.298	-11.336	-10.686	-4.570	-4.308
A1u	-0.266	-0.250	-0.461	-0.435	-0.514	-0.485	-0.120	-0.113
A2g	1.178	1.110	0.841	0.793	1.129	1.065	0.689	0.650
A2u	-2.139	-2.066	-2.091	-2.048	-6.531	-6.264	-1.470	-1.423
A2u	-2.013	-2.001	-2.033	-2.025	-3.587	-3.530	-1.682	-1.682
A2u	-5.171	-4.914	-5.142	-4.883	-9.263	-8.831	-4.314	-4.088
B1g	-1.602	-1.593	-1.795	-1.788	-3.668	-3.654	-1.368	-1.365
B1g	-1.880	-1.853	-1.733	-1.698	-4.580	-4.542	-1.468	-1.443
B1g	-1.746	-1.631	-1.765	-1.673	-3.614	-3.265	-1.401	-1.294
B1g	-4.654	-4.483	-4.741	-4.553	-8.487	-8.208	-3.697	-3.574
B1u	4.711	4.441	3.781	3.564	8.902	8.391	2.820	2.659
B2g	1.440	1.358	0.950	0.895	3.082	2.905	0.667	0.629
B2u	-2.222	-2.095	-1.799	-1.696	-5.562	-5.243	-1.552	-1.463
B2u	-4.205	-3.964	-4.312	-4.065	-8.459	-7.974	-3.836	-3.616
Eg	0.454	0.486	0.629	0.736	0.428	0.522	0.389	0.503
Eg	-0.839	-0.898	-0.598	-0.755	-1.834	-1.979	-0.372	-0.521
Eg	-4.083	-3.907	-4.142	-3.974	-7.796	-7.452	-3.681	-3.530
Eg	-0.618	-0.690	-0.566	-0.636	-2.429	-2.505	-0.642	-0.717
Eg	-4.713	-4.454	-4.751	-4.485	-8.295	-7.760	-4.085	-3.846
Eu	-1.586	-1.400	-2.125	-1.922	-3.042	-2.757	-1.946	-1.798
Eu	-1.512	-1.462	-1.391	-1.351	-4.559	-4.311	-1.049	-0.993
Eu	-0.721	-0.931	-0.913	-1.095	-0.172	-0.592	-0.634	-0.787
Eu	-5.038	-4.753	-4.846	-4.570	-8.858	-8.321	-4.059	-3.830

Примечание. В таблице представлены результаты, соответствующие примитивной ячейке, $N_q = 1$.

зованы для оценки влияния ангармоничности на β -факторы циркона (в табл. 3 представлены результаты вычислений при $N_q = 1$). В рамках квазигармонического приближения (только когда частоты явно не зависят от T) для заданной температуры справедливы соотношения $\omega_i = \omega_{0i} + (\partial\omega_i/\partial T)_P(T - T_0)$ (Gillet et al., 1989) и $(\partial\omega_i/dT)_P = (\partial\omega_i/dV)_T \times \alpha_V \times V$, где α_V – объемный коэффициент теплового расширения. С поправкой на тепловое расширение до 1750°C (верхняя граница температуры обусловлена условиями эксперимента, Finch, Nanchar, 2003) в рамках квазигармонического приближения (QHA):

$$1000 \ln\beta_{zm} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}: \text{QHA}) = 10.16937x - 0.19810x^2 + 0.00321x^3 \quad (0 < T, ^\circ\text{C} < 1750). \quad (3.1)$$

Эффект давления на β выражается (Polyakov, Kharlashina, 1994; Polyakov, 1998):

$$\left(\frac{\partial \ln\beta}{\partial P}\right)_T = -\frac{\gamma T}{K_T} \left(\frac{\partial \ln\beta}{\partial T}\right)_V, \quad (3.2)$$

где γ – модальный параметр Грюнайзена, K_T – изотермический модуль объемной упругости; $(\partial \ln\beta/\partial T)_V$ определяется дифференцированием соотношения (3.1). В качестве оценки K_T принято значение 225 ГПа (Ozkan, 2008). Вместо модального параметра Грюнайзена γ для оценки зависимости β -фактора от давления принято значение экспериментально полученного теплового параметра Грюнайзена ($\gamma = 1.14$, Ozkan, Jamieson, 1978). Таким образом, влияние давления на β -факторы изотопного фракционирования кислорода циркона можно оценить посредством соотношений:

$$\begin{aligned} (\partial(1000 \ln\beta)/\partial P)_T \text{ (кбар)} &\approx 0.00865 \times 10^6/T(\text{K})^2; \\ 1000 \ln\beta_P - 1000 \ln\beta_0 &\approx 0.00865 \times 10^6/T(\text{K})^2 \times P. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Поскольку модальный параметр γ обычно меньше теплового параметра Грюнайзена (до 25%, см. Hofmeister, Mao, 2002), то приведенные оценки зависимости β -факторов от давления можно считать максимальными. При высоких давлениях около 100 кбар циркон становится неустойчивым и переходит в высокобарическую шеелитоподобную модификацию I4_{1/a} (реидит), поэтому, судя по соотношениям (3.3), эффект давления на изотопное фракционирование кислорода циркона при температурах более 750°C не превышает 0.15–0.20‰, а при $T > 1000^\circ\text{C}$ не превышает 0.05–0.10‰.

ВЫВОДЫ

Впервые методом «замороженных фононов» в рамках теории функционала плотности (DFT) определены β -факторы ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$) циркона в гармоническом и квазигармоническом приближениях с поправками на ограничения суммирования по волновым векторам и соответствующие факторы изотопного равновесия кварц–циркон для изотопов кислорода. β -факторы рассчитаны при дискретных температурах от 0 до 2000°C с шагом 20°C и интерполированы кубическими полиномами.

В рамках гармонического приближения, без учета изменения колебательного спектра и геометрических параметров кристаллической решетки с температурой:

$$1000 \ln\beta_{zm} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 9.83055x - 0.19499x^2 + 0.00388x^3,$$

$$1000 \ln\beta_{zm} (^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}) = 7.89907x - 0.17978x^2 + 0.00377x^3.$$

В рамках квазигармонического приближения (QHA):

$$1000 \ln\beta_{zm} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}: \text{QHA}) = 10.16937x - 0.19810x^2 + 0.00321x^3 \quad (0 < T, ^\circ\text{C} < 1750).$$

Расчеты “из первых принципов” являются одним из важных методов оценки изотопных факторов фракционирования. Они подтверждаются сравнением с известными экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов и сравнением с результатами расчетов, использующих другие методы (например, методы динамики решетки). В качестве критериев достоверности вычислений и для оценки погрешностей результатов можно также использовать сравнение вычисленных кристаллографических параметров фаз.

Благодарности. Автор выражает признательность В.Б. Полякову (ИЭМ РАН) за большой труд по рецензированию статьи и ценные рекомендации. Расчеты β -факторов по данным неупругого рассеяния нейтронов выполнены с применением программы рецензента.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-05-00175). Вычислительные ресурсы предоставлены Ресурсным Центром «Вычислительный центр СПбГУ» (<http://cc.spbu.ru>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bigeleisen J., Mayer M.G.* Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 15. № 5. P. 261–267.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., et al.* Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3): A first-principles density functional theory study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. № 21. P. 6565–6578.
- CRYSTAL14 : A program for the ab initio investigation of crystalline solids // *Int. J. Quantum Chem.* 2014. V. 114. № 19. P. 1287–1317.
- Clayton R.N., Kieffer S.W.* Oxygen isotopic thermometer calibrations // *Geochem. Soc. Spec. Publ.* 1991. V. 3. P. 3–10.
- Chacko T., Cole D.R., Horita J.* Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. V. 43. № 1. P. 1–81.
- Chaplot S.L., Pintschovius L., Choudhury N., Mittal R.* Phonon dispersion relations, phase transitions, and thermodynamic properties of ZrSiO_4 : Inelastic neutron scattering experiments, shell model, and first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 9. P. 094308.
- Dawson P., Hargreave M.M., Wilkinson G.R.* The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO_4) // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971. V. 4. № 2. P. 240–256.
- Dovesi R., Orlando R., Erba A., et al.* CRYSTAL14 User's Manual. 2016. 382 p.
- Evarestov R.A., Smirnov V.P.* Symmetrical transformation of basic translation vectors in the supercell model of imperfect crystals and in the theory of special points of the Brillouin zone // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. № 14. P. 3023–3031.
- Finch R.J., Hanchar J.M.* Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. V. 53. № 1. P. 1–25.
- Grimme S.* Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. № 15. P. 1787–1799.
- Heyd J., Peralta J. E., Scuseria G. E., Martin R. L.* Energy Band Gaps and Lattice Parameters Evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Hybrid Functional // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 17. P. 174101.
- Hoffbauer R., Hoernes S., Fiorentini E.* Oxygen isotope thermometry based on a refined increment method and its applications to granulite-grade rocks from Sri Lanka // *Precambrian Res.* 1994. V. 66. № 1–4. P. 199–220.
- Hofmeister A.M., Mao Ho-kwang.* Redefinition of the mode Grüneisen parameter for polyatomic substances and thermodynamic implications // *PNAS.* 2002. V. 99. № 2. P. 559–564.
- Horita J., Clayton R.N.* Comment on the studies of oxygen isotope fractionation between calcium carbonates and water at low temperatures by Zhou and Zheng (2003; 2005) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. № 12. P. 3131–3135.
- Kieffer S.W.* Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties // *Rev. Geophys.* 1982. V. 20. № 4. P. 827–849.
- Krylov D.P., Evarestov R.A.* Ab-initio (DFT) calculations of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) oxygen isotope fractionation // *Eur. J. Mineral.* 2018. *in press.*
- Krylov D.P., Zagnitko V.N., Hoernes S., et al.* Oxygen isotope fractionation between zircon and water: experimental determination and comparison with quartz-zircon calibrations // *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14. № 4. P. 849–853.
- Monkhorst H., Pack J.* Special points for Brillouin zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
- Meheut M., Lazzeri M., Balan E., Mauri F.* Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system: Prediction from first-principles density-functional theory // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. № 13. P. 3170–3181.
- Montanari B., Civalleri B., Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R.* Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) // *Int. J. Quantum Chem.* 2006. V. 106. № 7. P. 1703–1714.
- Mursi Z., Vogt T., Boysen H., Frey F.* Single-crystal neutron diffraction study of metamict zircon up to 2000 K // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. № 4. P. 519–523.
- Nipko J.C., Loong C.-K.* Inelastic neutron scattering from zircon // *Physica B. Condensed Matter.* 1997. V. 241–243. P. 415–417.
- Ozkan H., Jamieson J.C.* Pressure dependence of the elastic constants of nonmetamict zircon // *Phys. Chem. Mineral.* 1978. V. 2. № 3. P. 215–224.
- Ozkan H.* Correlations of the temperature and pressure dependencies of the elastic constants of zircon // *J. European Ceramic Soc.* 2008. V. 28. № 16. P. 3091–3095.
- Polyakov V.B.* On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. № 18. P. 3077–3085.
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N.* Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. № 21. P. 4739–4750.
- Porter A.R., Towler M.D., Needs R.J.* Muonium as a hydrogen analogue in silicon and germanium; quantum effects and hyperfine parameters // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. № 19. P. 13534–13546.
- Qin T., Wu F., Wu Z., Huang F.* First-principles calculations of equilibrium fractionation of O and Si isotopes in quartz, albite, anorthite, and zircon // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. V. 171. № 11. P. 1–14.
- Schauble E.A.* First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide,

- carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. № 3. P. 844–869.
- Schauble E., Rossman G.R., Taylor H.P.* Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations // *Chem. Geol.* 2004. V. 205. № 1–2. P. 99–114.
- Smyth J.R.* Electrostatic characterization of oxygen sites in minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. № 5. P. 1101–1110.
- Sophia G., Baranek P., Sarrazin C., et al.* First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* 2013. V. 86. № 11. P. 1069–1084.
- Trail D., Bindeman I.N., Watson E.B., Schmitt A.K.* Experimental calibration of oxygen isotope fractionation between quartz and zircon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. № 23. P. 7110–7126.
- Valley J.W., Bindeman I.N., Peck W.H.* Empirical calibration of oxygen isotope fractionation in zircon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. № 17. P. 3257–3266.
- Valley J.W., Cavosie A.J., Ushikubo T., et al.* Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography // *Nature Geoscience.* 2014. V. 7. № 3. P. 219–223.
- Widanagamage I.H., Schauble E.A., Scher H.D., Griffith E.M.* Stable strontium isotope fractionation in synthetic barite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 147. № 1. P. 58–75.
- Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 5. P. 1079–1091.

OXYGEN AND SILICON β -FACTORS OF ZIRCON ESTIMATED FROM FIRST PRINCIPLES

D.P. Krylov

*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, 199034, Russia*

E-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu

Zircon β -factors have been calibrated against temperature for isotopic substitutions of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$. Calculations were performed using the density functional theory (DFT) with the “frozen phonon” approach. The deduced geometric parameters of the zircon unit cell, and the phonon frequencies calculated, agree well with the experimental data. The results are expressed by the cubic polynomials on $x = 10^6/T(\text{K})^2$: $1000\ln\beta_{\text{zrn}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 9.83055x - 0.19499x^2 + 0.00388x^3$; $1000\ln\beta_{\text{zrn}}(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}) = 7.89907x - 0.17978x^2 + 0.00377x^3$.

The expressions deduced can be utilized to construct geothermometers if combined with β -factors of coexisting phases. New calibrations of quartz-zircon are given. The new values of $1000\ln\beta_{\text{zrn}}$ and the estimated isotope fractionation factors between quartz and zircon ($1000\ln\beta_{\text{qtz}} - 1000\ln\beta_{\text{zrn}}$) deviate considerably from previously used experimental, empirical, and semi-empirical calibration of the isotopic equilibrium.

Keywords: zircon β -factors, density functional theory, geothermometry

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274420-430>