

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2019

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова (геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии)

Научный руководитель:

Еремин Николай Николаевич
доктор химических наук, профессор РАН,
кафедра кристаллографии и кристаллохимии
Геологического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

Блатов Владислав Анатольевич
доктор химических наук, профессор
Самарский государственный технический университет,
профессор;
Международный научно-исследовательский
центр по теоретическому материаловедению,
директор

Кусков Олег Львович
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
Институт геохимии и аналитической химии РАН,
лаборатория термодинамики и математического
моделирования природных процессов,
заведующий лабораторией

Мохов Андрей Владимирович
доктор геолого-минералогических наук,
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН
лаборатория кристаллохимии минералов
имени академика Н.В. Белова,
заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «26» апреля 2019 года в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, ГЗ МГУ, Геологический факультет, аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27) и на сайте <https://istina.msu.ru/dissertations/162128210/>

Автореферат разослан «25» марта 2019 г.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Белоконева Е.Л.

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 крайне мало достоверных данных, 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 в большинстве своем минералы представляют собой твердые растворы. Хорошо известно, что эффекты упорядочения компонентов по кристаллографическим позициям сильно влияют на физические свойства кристаллов переменного состава. Влияние упорядочения примесных элементов в мантийных фазах на их структуры и физические свойства изучено на сегодняшний день 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.

Предсказание новых минеральных фаз, которые могут реализовываться 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 актуальными 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 минеральных 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 минеральных фаз, которые могут существовать в мантии Земли, с использованием эволюционного алгоритма программы USPEX.

Для достижения целей работы были поставлены следующие задачи:

1. Создание трансферабельной модели потенциалов межатомного взаимодействия, применимой для моделирования предполагаемых главных нижнемантийных мантийных фаз [CaSiO_3 , 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 между предполагаемыми главными минеральными фазами нижней мантии Земли с учетом различных схем дефектообразования.

3. Исследование влияния степени упорядочения железа в катионной подрешетке гранатового твердого раствора скиагит – Fe-мэйджорит на его упругие свойства 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 в широком 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 фосфатов РЗЭ. В качестве основы была использована модель для твердых растворов со структурами монацита, ксенотима и рабдофана. 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 Земли.

Теоретически оценены изоморфные емкости предполагаемых главных нижнемантийных минеральных фаз по ряду примесных элементов.

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

С помощью эволюционного алгоритма USPEX показана возможность существования минеральных фаз с новыми кристаллическими структурами в системе Ca–Al–O; уточнена фазовая диаграмма CaAl_2O_4 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 твердых растворов со структурами монацита, ксенотима и рабдофана, содержащих редкоземельные элементы позволила, позволила провести анализ количественного распределения последних применительно к перовскитоподобным силикатам мантии Земли. Она также пригодна для моделирования термодинамических характеристик и радиационной устойчивости фосфатных матриц переменного состава.

Предложенные соединения с новыми структурами в системе Ca-Al-O позволили уточнить фазовую диаграмму для этой системы и предположить 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 и 2 статьи приняты в печать. Также опубликовано 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-е Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Екатеринбург, 2014), Международная конференция 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).

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка из 226 цитируемых источников. Общий объём диссертации составил 114 страниц, в том числе 36 рисунков, 21 таблица.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Основная часть расчетов проводилась на компьютерном кластере кафедры кристаллографии и кристаллохимии. Часть расчетов осуществлялась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и суперкомпьютера Сколковского института науки и технологий.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, доктору химических наук, профессору РАН Николаю Николаевичу Еремину 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели и выносимые на защиту положения диссертационной работы, отражается научная новизна, теоретическая и практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад автора.

Глава 1 является обзорной, рассматривается современное состояние науки в области экспериментального и теоретического исследования основных минеральных фаз мантии Земли. Рассмотрено распределение примесных элементов по минеральным фазам мантии, приведены обобщенные данные о кристаллических структурах нижнемантийных фаз и их физических свойствах.

Глава 2 посвящена современным методикам теоретического моделирования, используемым в настоящей работе. 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.

В дополнение к атомистическим расчетам проводилось квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с использованием ультрамягких псевдопотенциалов [Vanderbilt, 1990] взаимодействия ядер с валентными электронами. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран функционал PW91 [Perdew and Wang, 1992].

В **разделе 2.1** дается краткое описание программных продуктов и методов, при помощи которых осуществлялись расчеты в настоящей работе. Так, поиск новых кристаллических структур в системе Ca-Al-O проводился с использованием эволюционного алгоритма программы USPEX [Oganov and Glass, 2006]. Расчет энергий в ходе глобальной оптимизации проводился как в рамках полуэмпирического подхода, реализованного в программе GULP 4.5 [Gale and Rohl, 2003], так и с помощью теории функционала плотности, реализованной в программных пакетах Quantum Espresso [Giannozzi

et al., 2009] и VASP [Kresse and Furthmüller, 1996]. Визуализация кристаллических структур соединений осуществлялась при помощи программы VESTA [Momma and Izumi, 2011].

Конструирование сверхъячеек с оптимальными разупорядоченными конфигурациями для твердых растворов осуществлялось при помощи программы BINAR [Eremin *et al.*, 2008].

В разделе 2.2 проведен сравнительный анализ существующих моделей межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов, содержащих лантаноиды и актиноиды. Показано, что ни одна из существующих моделей не в состоянии одновременно с хорошей точностью описать структурные, упругие и термодинамические свойства изучаемых соединений. Разработан новый согласованный набор частично ионных потенциалов межатомного взаимодействия для структурного моделирования фосфатов редкоземельных элементов. Согласованность модели обеспечивается аналогичной формой потенциалов для изоморфно замещающих друг друга атомов и фиксацией параметров общих потенциалов взаимодействия во всех структурах (P-O и O-O 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.

Параметры D_M , α и r_0 потенциалов Морзе (TR-O, O-O и P-O) 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-O 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]. Оптимизированные параметры короткодействующих потенциалов для разработанной модели приведены в таблице 1.

Таблица 1. 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

Показано, что новый набор обеспечивает отличное описание кристаллических структур фосфатов и с хорошей точностью воспроизводит упругие и термодинамические свойства кристаллов, что позволяет использовать его для моделирования частично ионных структур из других классов химических соединений, в том числе оксидных и силикатных фаз мантии.

На рис. 1 показана рассчитанная зависимость энтальпии смешения в бинарных системах $\text{LaPO}_4\text{-EuPO}_4$ и $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ от состава твердого раствора в сравнении с другими теоретическими и экспериментальными исследованиями этих систем. Как видно, настоящая модель хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований квантово-химическими расчетами, термодинамическими оценками и прецизионными экспериментальными измерениями.

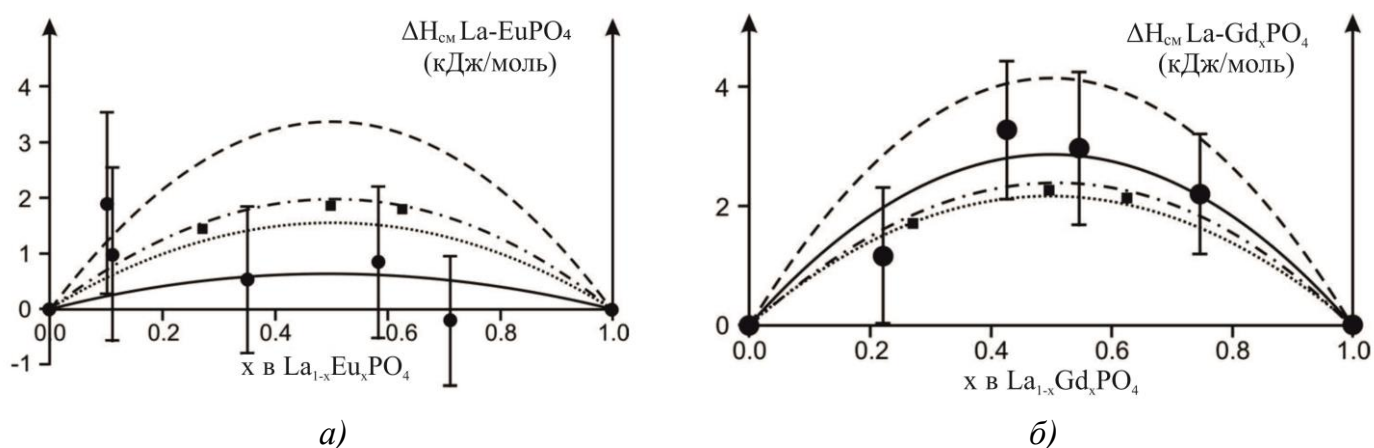


Рис. 1. Зависимость энтальпии смешения в бинарных системах $\text{LaPO}_4\text{-EuPO}_4$ (а) и $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ (б) по различным литературным данным и результатам настоящих расчетов (линия показана коротким пунктиром).

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. Согласие структурных параметров предсказанного и синтезированного соединения с формулой SmPO_4 весьма хорошее – отклонения рассчитанных параметров элементарных ячеек от экспериментальных значений не превышают 1%. Методом моделирования в сверхъячейках были рассчитаны параметры взаимодействия и энтальпии смешения твердого раствора $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$ в сравнении с расчетом в приближении бесконечного разбавления. На рис. 2а 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.

Расчеты энтропии смешения показали, что для систем $\text{LaPO}_4 - \text{GdPO}_4$, $\text{LaPO}_4 - \text{PuPO}_4$, $\text{PuPO}_4 - \text{GdPO}_4$ вклад от $\Delta S_{\text{см}}$ составляет от 5 до 20%, а определяющим является именно конфигурационная составляющая $S_{\text{к}}$. Построенные концентрационные зависимости $\Delta G_{\text{см}}$ показали, что в системе $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4$ полная смесимость наступает уже при 150К. В системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ полная смесимость наступает $\approx$ при 550К, а в системе $\text{GdPO}_4\text{-PuPO}_4$ – при 300К. На рис. 2б 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.

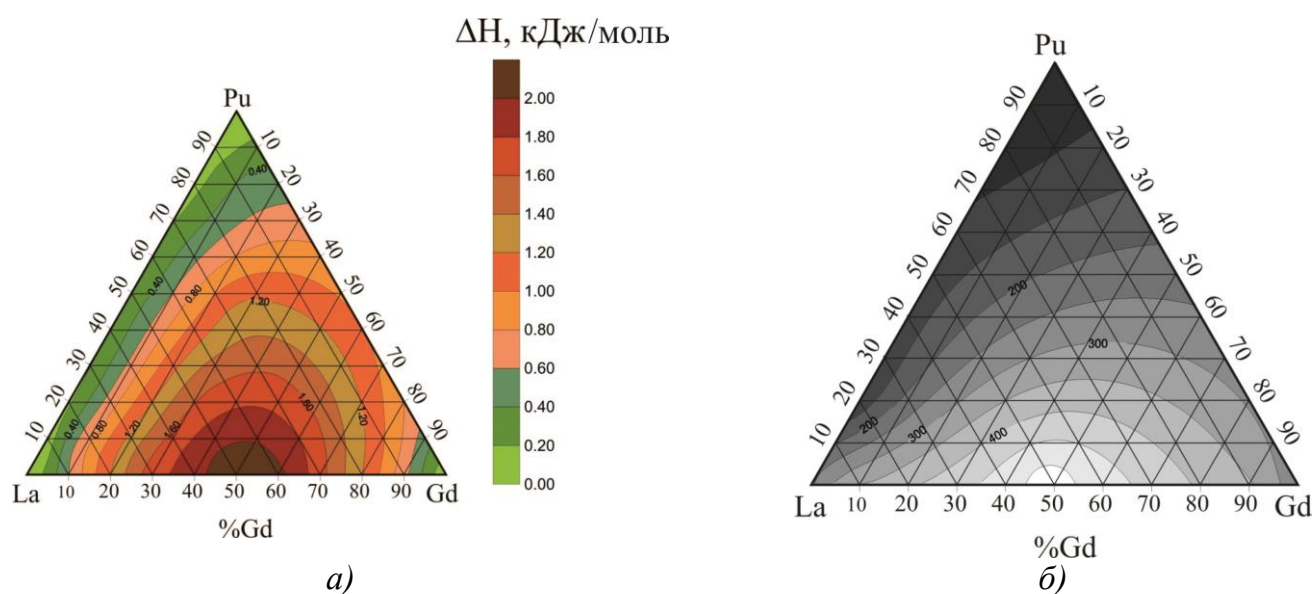


Рис. 2: а) Энтальпия смешения тройной системы $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$, б) температурная зависимость линии сольвуса в системе $\text{LaPO}_4\text{-PuPO}_4\text{-GdPO}_4$.

Для последующих расчетов в системах CaSiO_3 , MgSiO_3 , $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ набор был дополнен межатомными потенциалами для моделирования вхождения ионов калия, натрия и хрома.

Глава 3 посвящена практической части. В **разделе 3.1** приведена теоретическая оценка характера распределения редкоземельных элементов в нижнемантийных перовскитах (MgSiO_3 и CaSiO_3) и магнезиовюстите, 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 2.1). Методами атомистического моделирования с использованием сверхъячеек 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. 4 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. 3), 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.

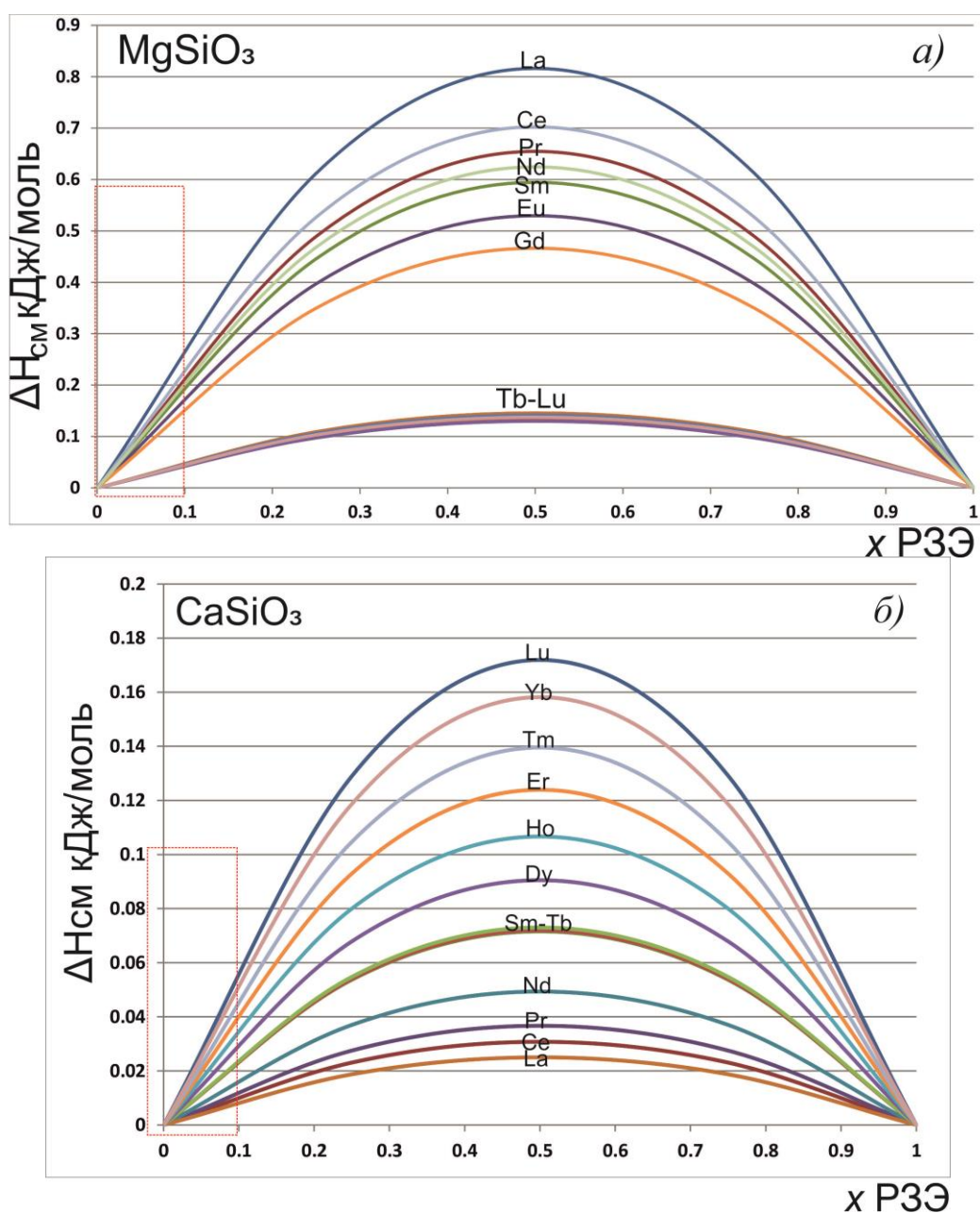


Рис. 3. Зависимости энтальпии смешения от состава твердых растворов CaSiO_3 (a) и MgSiO_3 (б) с гипотетическими REE миналами. Прямоугольниками показаны

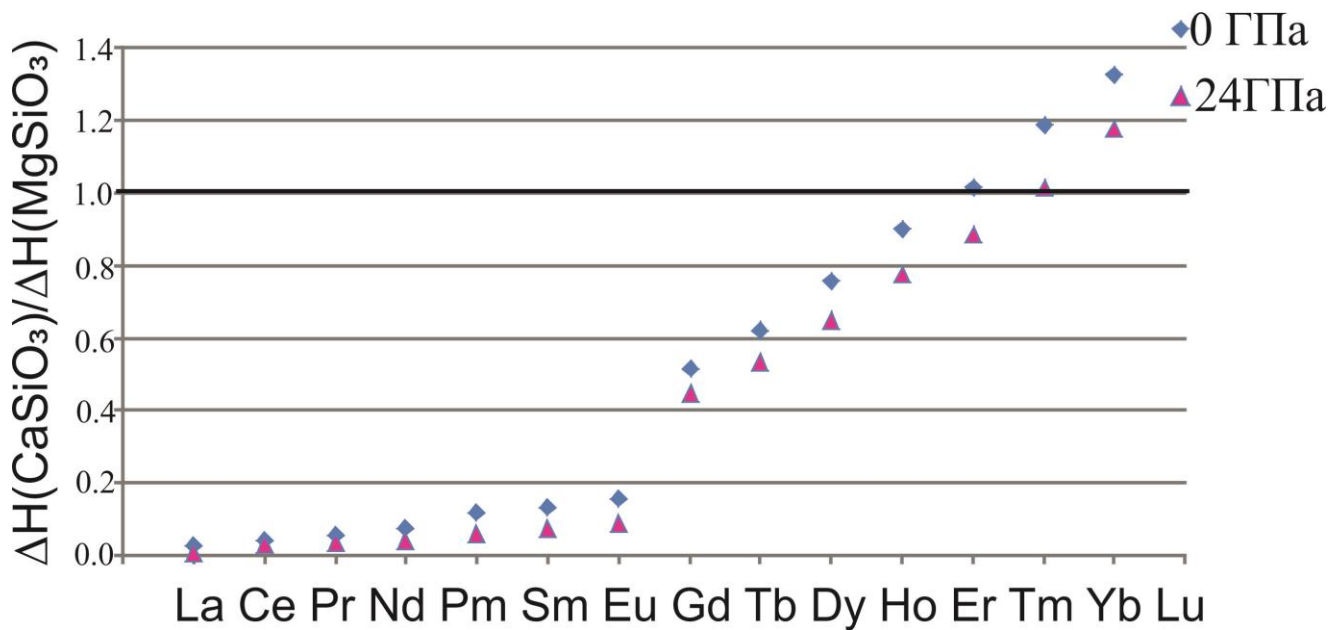


Рис. 4. Коэффициенты перераспределения РЗЭ относительно CaSiO_3 и MgSiO_3 .

В разделе 3.2 представлены результаты исследования влияния упорядочения катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Si по октаэдрическим позициям в твердом растворе *ski* - *Fe-maj* с формулами конечных членов $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ и $\text{Fe}_3^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Si})_2[\text{SiO}_4]_3$ 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 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ вида Морзе (2). Такая модель потенциалов позволила воспроизвести структурные характеристики твердого раствора *ski* - *Fe-maj* во всем диапазоне составов в приближении виртуального кристалла (рис. 5 пунктирная линия) в отличном согласии с экспериментальными данными. Однако, в приближении виртуального кристалла кристаллографические позиции заселены статистически, что может сильно отличаться от реальной локальной структуры. 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 недостижимый в эксперименте минал Fe-мэйджорита. На рис. 5 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.

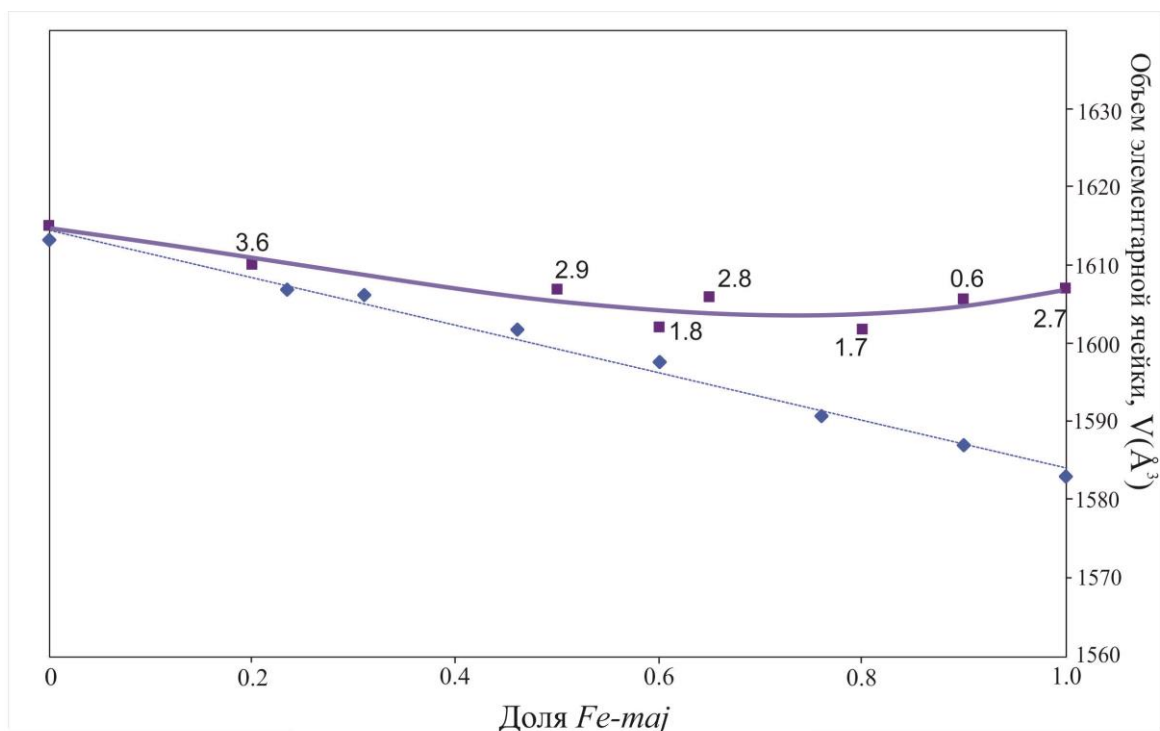


Рис. 5. Зависимость объема элементарной ячейки от состава и степени упорядочения твердого раствора *ski* - *Fe-maj*. Ромбами показаны результаты по модели виртуального кристалла, квадратами – расчеты неупорядоченных конфигураций. Цифрами показаны значения χ^2 использованной в расчете атомной конфигурации.

Таблица 2. Энергии, объемы элементарных ячеек и модули всестороннего сжатия B (в приближении Хилла) для конфигураций с различным упорядочением Si и Fe по октаэдрическим позициям в мэйджорите.

Механизм упорядочения	$\Delta H/\text{эл.яч.}, \text{эВ}$	$V/\text{эл.яч.}, \text{\AA}^3$	$B, \text{ГПа}$
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

Помимо упорядоченных конфигураций были дополнительно рассмотрены различные варианты упорядочения Fe и Si 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 $1\text{SiO}_6 \leftrightarrow 1\text{FeO}_6$ 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 2 видно, что наиболее выгодной по энергии является структура с послойным упорядочением SiO_6 и FeO_6 , как показано на рисунке 6. Следует также отметить, 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 ($1558.89 \text{ \AA}^3$).

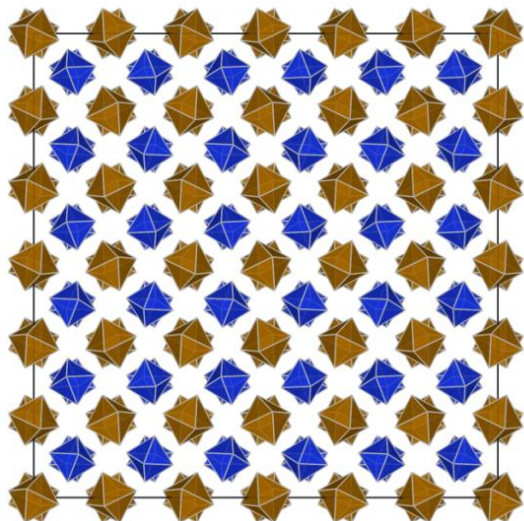


Рис. 6. Подрешетка октаэдров сверхъячейки $3 \times 3 \times 3$ Fe-мэйджорита с послойным упорядочением FeO_6 и SiO_6 октаэдров в проекции ab . Синим цветом показаны октаэдры SiO_6 , коричневым - FeO_6 .

В разделе 3.3 приводятся результаты теоретического исследования вхождения калия и натрия в CaSiO_3 и MgSiO_3 перовскиты в диапазоне давлений 18–25 ГПа и температур и 1873–2223 К методом моделирования в сверхъячейках. Как известно, для нижней мантии Земли характерен парагенезис ферропериклаза, бриджманита и CaSiO_3 -перовскита. 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, что подтверждается экспериментальными данными [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 качестве стартовых моделей областей дефектов в исследуемых структурах использовались два геометрических варианта: изолированные друг от друга на значительные расстояния дефекты в сверхъячейке и локальные ассоциаты. Были рассмотрены следующие схемы вхождения K^+ и Na^+ в CaSiO_3 со структурой кубического перовскита и бриджманита:



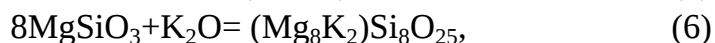
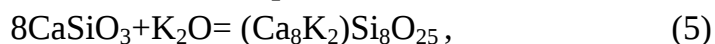
где V_o – вакансия кислорода.

Расчеты показали, что схема (3) является более предпочтительной, чем схема (4). Локальные ассоциаты дефектов по схеме замещения (3) оказались более выгодными по энергии, чем дефекты, изолированные друг от друга на значительные расстояния в

кристаллической структуре. Следует отметить, что в исследуемом диапазоне давлений и температур Na предпочтительнее входит в структуру CaSiO_3 , чем K. 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. 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 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 (5) и (6) для K^+ определялись соотношением активностей компонентов и рассчитывались для схемы замещения (3) 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 калия, так и для натрия с увеличением давления концентрация дефектов в CaSiO_3 и MgSiO_3 возрастает на несколько порядков. При этом изоморфная емкость по калию в обеих структурах на несколько порядков выше, чем по натрию, несмотря на то, что энергии образования дефектов с Na ($2\text{Na}+\text{V}_\text{o}$) систематически ниже аналогичных дефектов с K во всем изучаемом термодинамическом диапазоне. Так, при давлении 25 ГПа и температуре 2223 К мольная доля $2\text{K}+\text{V}_\text{o}$ дефектов достигает 10^{-5} мол.% в CaSiO_3 и MgSiO_3 , тогда как для $2\text{Na}+\text{V}_\text{o}$ 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 (3) более выгодно по энергии, чем по схеме (4). Вхождение ионов Na^+ в структуры CaSiO_3 и MgSiO_3 энергетически более выгодно (и составляет в среднем 20 эВ для ассоциата дефектов $2\text{Na}+\text{V}_\text{o}$), чем K^+ (33 эВ для ассоциата $2\text{K}+\text{V}_\text{o}$), что можно объяснить большей близостью ионного радиуса натрия к кальцию и магнию в сравнении с калием. 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} .

Полученные 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 достаточно ограничены.

В разделе 3.4 приводятся результаты теоретического исследования вхождения хрома в бриджманит и CaSiO_3 со структурой кубического перовскита, которые являются его

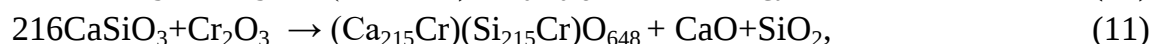
потенциальными фазами-концентраторами в нижней мантии. Рассмотрены следующие схемы вхождения Cr^{3+} в CaSiO_3 , MgSiO_3 :



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

Полученные энергии ассоциатов дефектов позволили оценить изоморфную емкость CaSiO_3 и MgSiO_3 по примесным ионам. Конструирование миналов с большими коэффициентами в правых частях уравнений (10-12) связано с необходимостью обеспечить концентрации хрома, сопоставимые с его ожидаемой 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 (7-9) через свободные энергии всех фаз и компонентов реакции:



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

Таким образом, в результате проведенных расчетов было показано, что для CaSiO_3 , MgSiO_3 мантийных перовскитов дефектообразование по схеме (8) более выгодно по энергии, чем по схемам (7), (9). Вхождение ионов Cr^{3+} энергетически более выгодно в MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 . В исследуемом диапазоне давлений (18-25 ГПа) и температур (1873-2223 К) изоморфная емкость перовскитовой структуры MgSiO_3 по Cr-дефектам остается стабильной и составляет 1.03 по схеме (7), 1.02 по (8), 0.86 по наименее энергетически выгодной схеме (9), что не противоречит экспериментальным данным. Для CaSiO_3 эти значения составляют 0.72, 0.44 и 0.76, соответственно.

В разделе 3.5 приводятся результаты по уточнению фазовой диаграммы для CaAl_2O_4 и поиску новых кристаллических структур в системе Ca-Al-O. Теоретический расчет количественного распределения алюминия по перовскитовым фазам мантии показал, что не все количество Ca и Al может быть сосредоточено в этих фазах (рис. 7), следовательно, представляется возможным образование в мантии собственных фаз Ca и Al.

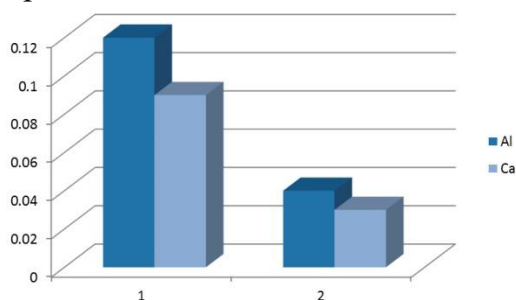


Рис. 7. Распространенность Ca и Al в пересчете на 1 атом Si: (1) по пиролитовой модели согласно [Irifune and Tsuchiya, 2007]; (2) – содержание Ca и Al в перовскитовых фазах по результатам расчета [Марченко и др., 2017].

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, которые представляли основной интерес в настоящей работе. На рис. 8 приведены известные и некоторые гипотетические структуры CaAl_2O_4 с октаэдрами AlO_6 .

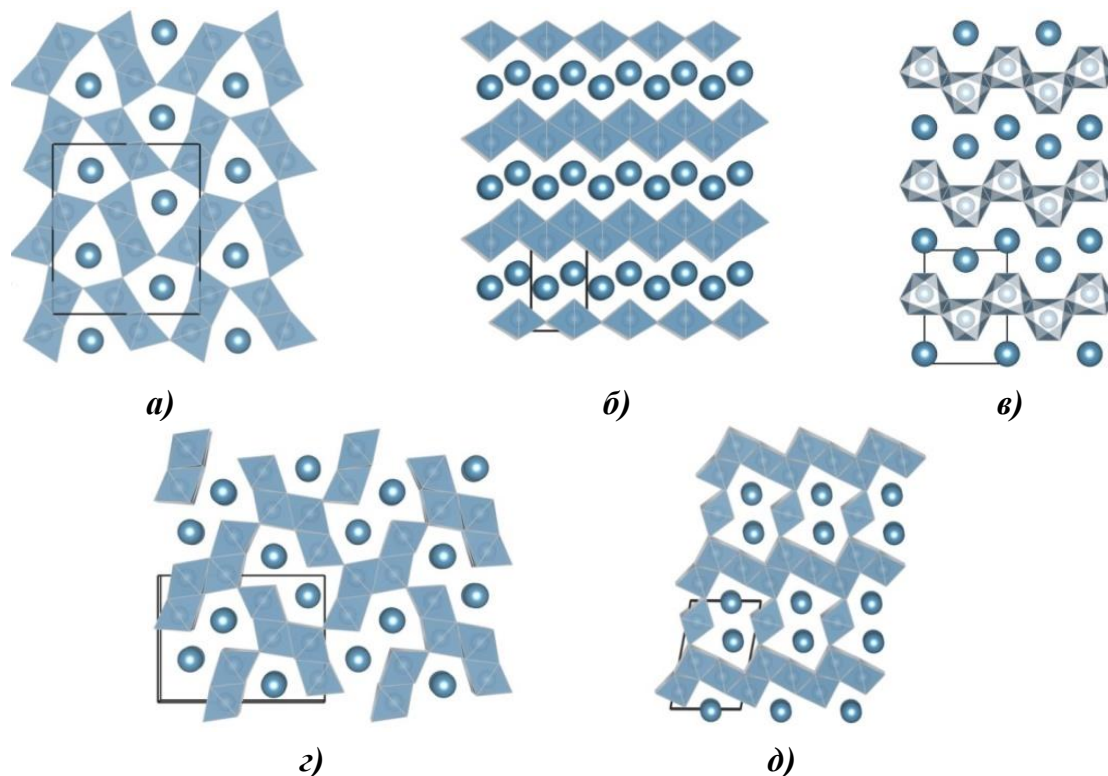


Рис. 8. Известные и гипотетические структуры CaAl_2O_4 с октаэдрами AlO_6 :

а) $Pnma$ -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] (sp.g. $P2_12_12$), 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 .

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 $Pnma$ 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. 9, где область относительно низких давлений, в которой проявляются модификации CaAl_2O_4 со слоями из AlO_6 октаэдров, выделена отдельной вставкой.

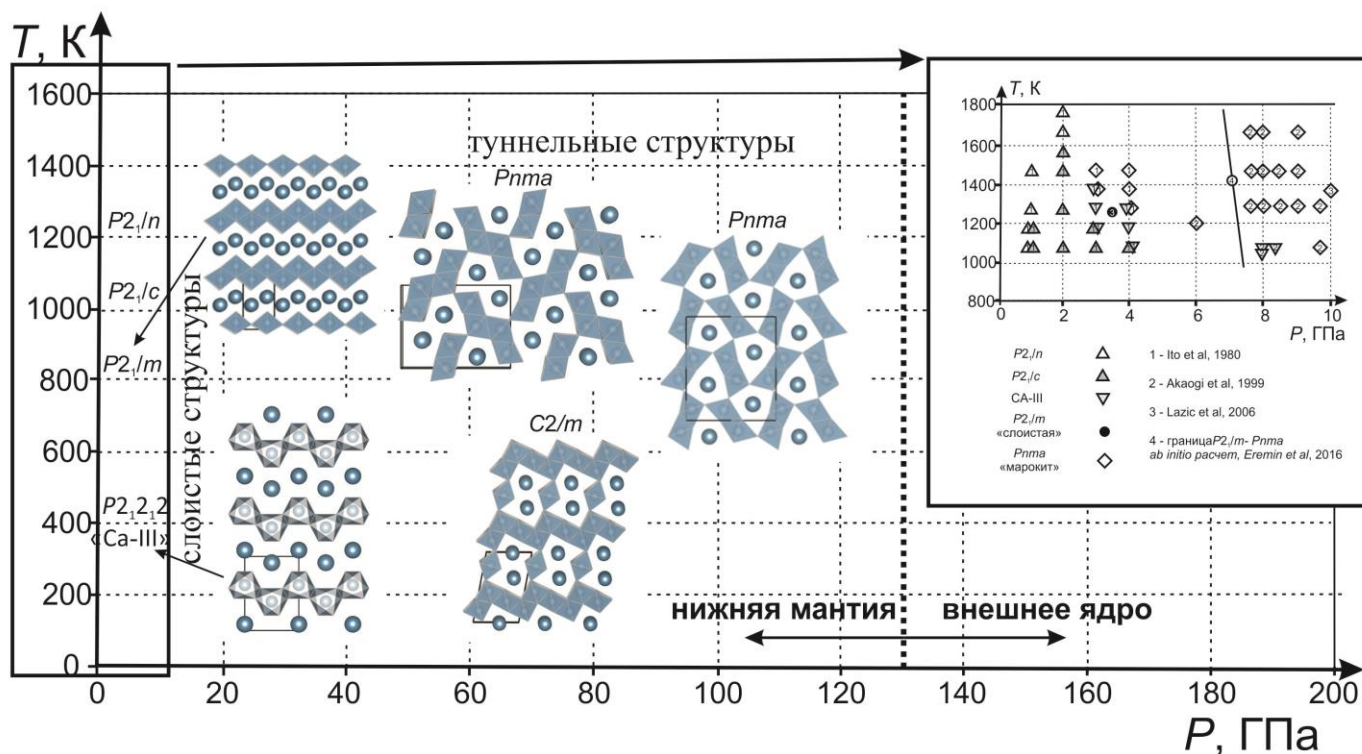
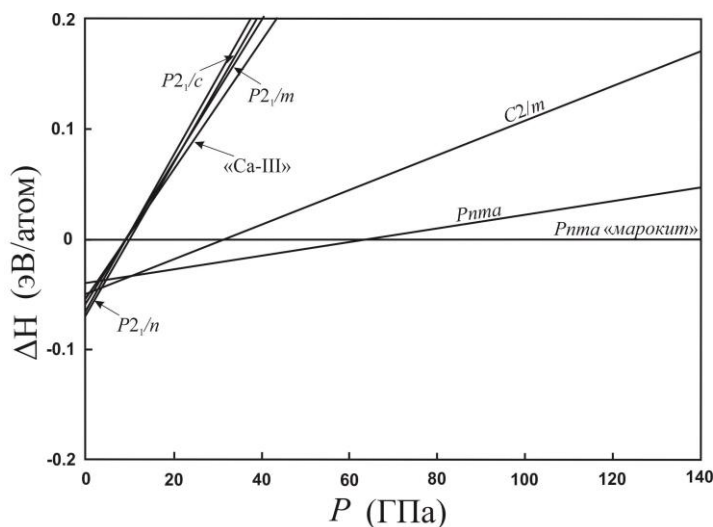
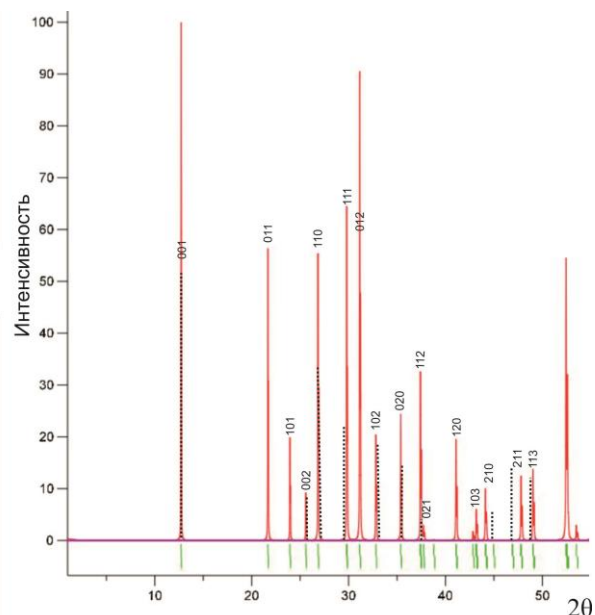


Рис. 9. Обобщенная фазовая диаграмма CaAl_2O_4 по данным работ [Ito et al., 1980], [Akaogi et al., 1999], [Lazic et al., 2006] и настоящих расчетов.

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. 8д). 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 O, образуя «стенки» из четырех связанных по ребрам AlO_6 двух ориентаций. В структуре наблюдаются сдвоенные каналы, которые по топологии схожи с одиночными «марокитовыми» каналами. Атомы Ca находятся в восьмивершинниках атомов O и заполняют все пустоты каналов структуры. Параметры элементарной ячейки (при $P=0$ 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.



а)



б)

Рис. 10. а) ΔH - P диаграмма для CaAl_2O_4 . $Pnma$ «марокитовая» фаза выбрана в качестве эталона.

б) Теоретическая дифрактограмма (Cu-K α излучение) предсказанной «СА-III» модификации согласно настоящим расчетам (красный) и экспериментальным данным из работы [Ito et al., 1980] (пунктиром).

Из рисунка 8д 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 политипов MgSiO_3 в процессе перехода Pv в постперовскит (PPv) [Oganov et al., 2005]. Исследования стабильности полиморфных модификаций CaAl_2O_4 по данным настоящих расчетов показаны на графике зависимости энтальпии от давления (рис. 10а).

В результате расчетов с фиксированными параметрами элементарной ячейки для «СА-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. 8б) является слоистой (рис. 8в) и кристаллизуется в пространственной группе $P2_12_12$. AlO_6 октаэдры в этой структуре сочленяются по ребрам и граням, образуя слои, между которыми располагаются атомы Ca. Сравнение теоретического дифракционного спектра предсказанной «СА-III» структуры с данными эксперимента [Ito et al., 1980] показано на рис. 10б. Совпадение основных интенсивных пиков теоретической и экспериментальной дифрактограмм позволяет судить 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 в 1980 году.

В результате проведенных расчетов ($P=100$ ГПа) среди кислородных соединений Ca и Al, помимо CaAl_2O_4 вероятно также появление гипотетических 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 11. Как видно из рисунка, во всех этих гипотетических структурах проявляются бесконечные

каналы различной топологии, образованные Al-O полиэдрами; внутри каналов локализируются катионы кальция. В моноклинной структуре $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (рис. 11а) 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. 11б) канал образован четырьмя тригональными бипирамидами AlO_5 и двумя октаэдрами AlO_6 , связанными между собой вершинами. Такая смешанная координация атомов алюминия по кислороду не противоречит существующим экспериментальным данным. Три другие гипотетические структуры содержат алюминий только в октаэдрической координации. В структуре $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$ (рис. 11в) наблюдается тройной канал вдоль оси y , образованный десятью AlO_6 октаэдрами. Структура $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ (рис. 11г) 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. 11д) октаэдры AlO_6 сочленяются по ребрам, образуя бесконечные цепочки вдоль оси z , объединяющиеся кальциевыми полиэдрами.

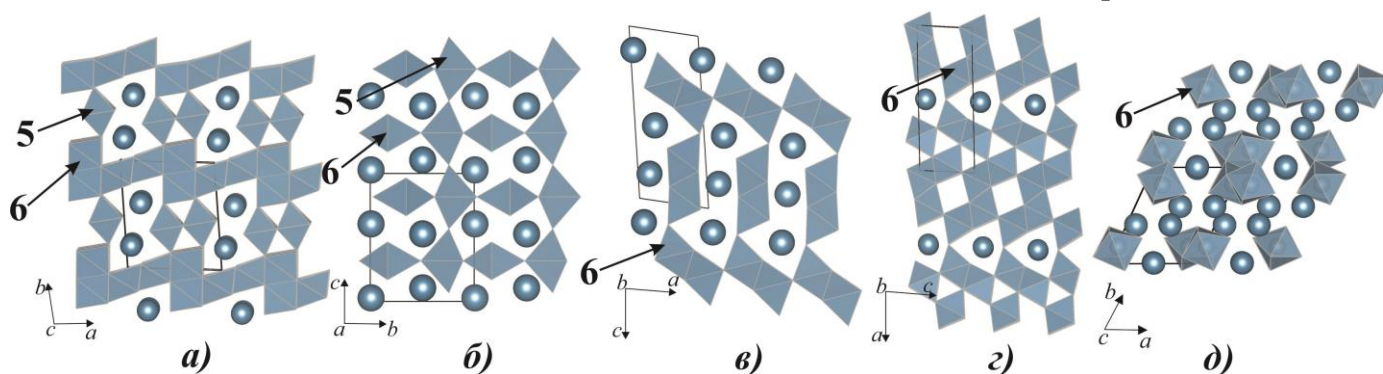


Рис. 11. Кристаллические структуры системы Ca-Al-O, предсказанные с помощью программы USPEX при 100 ГПа. а) $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, б) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, в) $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$, г) $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$, д) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Атомы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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

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 смещения 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 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 550K (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 $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ 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 K-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 «CA-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: $Ca_2Al_6O_{11}$ (пр. гр. $C2/m$), $Ca_2Al_2O_5$ (пр. гр. $Cmcm$), $Ca_3Al_4O_9$ (пр. гр. $C2/m$), $CaAl_6O_{10}$ (пр. гр. $P1$), $Ca_3Al_2O_6$ (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.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в реферируемых журналах

1. Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties // Computational Material Science. Elsevier BV (Netherlands). 2019. V. 157. Pp. 43-50. DOI: [10.1016/j.commatsci.2018.10.025](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.025) (IF 2.53)
2. 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 // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. Изд-во Моск. ун-та (М.). 2017. № 4. С. 3-7.
(DOI: [10.3103/S0145875217050076](https://doi.org/10.3103/S0145875217050076) – переводная версия)
3. Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I. Atomistic and ab-initio modeling of $CaAl_2O_4$ high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions // Crystallography Reports. Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation). 2016. V. 61. №3. Pp. 432-442. (IF 0.762)
4. Еремин Н.Н., Бобров А.В., Марченко Е.И. Оценка вхождения примесных ионов К и Na в кристаллические структуры $CaSiO_3$ и $MgSiO_3$ при давлениях 18-25 ГПа // Доклады Академии наук. 2019. (IF 0.58) (принято в печать)
5. Марченко Е.И., Бобров А.В., Еремин Н.Н. Оценка механизмов вхождения примеси хрома в $CaSiO_3$ и $MgSiO_3$ фазы нижней мантии Земли // Доклады Академии наук. 2019. (IF 0.58) (принято в печать)

6. *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 Enviromental Sciences. Springer Nature, Switzerland. DOI 10.1007/978-3-030-00925-0_38
7. *Marchenko E.I., Ismailova L.S., Eremin N.N., Bobrov A.V.* Computer modeling of the influence of cation ordering effects on structural characteristics of skiaigite-Fe-majorite solid solution // Experiment in Geosciences. 2018. V. 24 N. 1. Pp. 85-86.
8. *Iskrina A., Spivak A., Bobrov A., Eremin N., Marchenko E., Dubrovinsky L.* Synthesis and crystal structures of Ca aluminates under the conditions of transition zone and lower mantle of the Earth // Bayerisches Forschungsinstitut für Experimentelle Geochemie und Geophysik Universität Bayreuth Annual Reports. Bayerisches Geoinstitut Bayreuth. V.1.
9. *Iskrina A.V., Spivak A.V., Bobrov A.V., Dubrovinsky L.S., Eremin N.N., Marchenko E.I.* Synthesis of the phases in the system Ca-Al-O at 15 GPa and 1600°C // Proceedings of XXXV International Conference "Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits". Moscow, Russia. 2018. Pp. 114-116.
10. *Марченко Е.И., Исмаилова Л.С., Еремин Н.Н., Бобров А.В.* Компьютерное моделирования влияния эффектов катионного упорядочения на структурные характеристики твердого раствора скиагит - Fe-мэйджорит // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ВЕСЭМППГ-2018. ГЕОХИ РАН, Москва. 2018. С. 42-44.
11. *Искрина А.В., Спивак А.В., Бобров А.В., Дубровинский Л.С., Ерёмин Н.Н., Марченко Е.И.* Синтез и кристаллические структуры фаз системы Ca-Al-O в условиях переходной зоны Земли // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ВЕСЭМППГ-2018. ГЕОХИ РАН, Москва. 2018 .
12. *Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И.* 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. 2017. Т. 1. № 3. С. 95-108.
13. *Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Марченко Е.И.* Теоретическая оценка механизмов вхождения алюминия в Ca – и Mg - мантийные перовскиты // Вестник филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе. 2017.Т. 1. № 1. С. 100-107.
14. *Marchenko E.I., Eremin N.N.* Computer modeling of Ca- and Mg- perovskites containing al atoms under Earth's mantle thermodynamic conditions // Experiment in GeoSciences. 2016. V. 22. № 1. Pp. 29-30.

15. Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование Са- и Mg-перовскитов, содержащих атомы Al, при термодинамических условиях мантии Земли // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2016. –М:ГЕОХИ РАН. С. 17-18.
16. Искрина А.В., Бобров А.В., Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Еремин Н.Н., Марченко Е.И. Синтез и структурные особенности алюминатов кальция в условиях переходной зоны Земли // Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле. ИПЦ НГУ Новосибирск. 2018. Т. 1. С. 228-230.
17. Марченко Е.И., Бобров А.В., Еремин Н.Н. Теоретическое моделирование распределения редкоземельных элементов между магнезиальными фазами мантии Земли // Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле. ИПЦ НГУ Новосибирск. 2018. Т. 1. С. 351-352.
18. Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Структурное моделирование высокотемпературных модификаций алюмината кальция CaAl_2O_4 // Сборник 9-ых Научных чтений памяти Г.П. Кудрявцевой. Москва. 2016.
19. Марченко Е.И., Исмаилова Л.С., Еремин Н.Н., Бобров А.В. Катионное упорядочение в твердом растворе скиагит Fe-мэйджорит по данным компьютерного моделирования // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования", место издания Издательство Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН. Екатеринбург. 2018. С. 124-125.
20. Муромцев Н.А., Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. Кристаллохимический анализ путей диффузии актиноидов в структурах монацитов легких редких земель // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования", место издания Издательство Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН. Екатеринбург. 2018. С. 135-136.
21. Марченко Е.И., Исмаилова Л.С., Еремин Н.Н., Бобров А.В. Компьютерное моделирование влияния эффектов катионного упорядочения на структурные характеристики твердого раствора скиагит – Fe-мэйджорит // Сборник тезисов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии (ВЕСЭМПГ-2018). ГЕОХИ РАН. Москва. 2018. С. 54.
22. Уланова А.С., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Издательство Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН. Екатеринбург. 2018. С. 188-190.

23. Марченко Е.И., Уланова А.С., Петров В.Г., Митрофанов А.А., Еремин Н.Н. Расчет энтальпии смешения и параметров взаимодействия для бинарных твердых растворов монацитов редких земель и актиноидов // Сборник тезисов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии (ВЕСЭМПГ-2018). Издательство ГЕОХИ РАН. Москва. 2018. С. 54-55.
24. Марченко Е.И. Распределение алюминия в минеральных фазах мантии Земли по данным теоретического моделирования // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» . Москва. — М.: МАКС Пресс. 2017. ISBN 978-5-317-05504-2.
25. Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Бычков А.Ю. Компьютерное моделирование Ca- и Mg- перовскитов, содержащих атомы Al, при термодинамических условиях мантии Земли // Тезисы VIII Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Екатеринбург. 2016. С. 115-116.
26. Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Бычков А.Ю. Компьютерное моделирование вхождения примесей алюминия в структуры CaSiO_3 и MgSiO_3 при термодинамических условиях мантии Земли // Тезисы докладов Первого Российский кристаллографического конгресса (21-26 ноября, 2016, Москва). Москва. Ин-т Кристаллографии РАН. 2016. С. 93.
27. Марченко Е.И. Структурное моделирование вхождения примесей алюминия в CaSiO_3 и MgSiO_3 -перовскиты при термодинамических условиях мантии Земли // Материалы XXIII Международного молодежного научного форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016». Москва. 2016.
28. 2015 Marchenko E.I., Eremin N.N., Grechanovsky A.E. CaAl_2O_4 phase diagram ab-initio and atomistic theoretical prediction // Discovery of Novel Nanoparticles, Surfaces and bulk Materials. Abstract Book. Université de Poitiers. France. 2015. P. 19.
29. Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Гречановский А.Е. Квантовохимическое и атомистическое предсказание высокобарных сверхплотных фаз алюмината кальция CaAl_2O_4 // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2015). Москва. ГЕОХИ РАН. 2015. С. 64.
30. Grechanovsky A.E., Urusov V.S., Eremin N.N., Marchenko E.I. Theoretical prediction of new CaAl_2O_4 high-pressure super dense phase // 92-nd Annual Meeting of the German Mineralogical Society (DMG) 2014. Jena. Germany. 204. Abstract book. P. 242.

31. Марченко Е.И. Компьютерное моделирование полиморфных модификаций алюмината кальция // Материалы XXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" , серия Геология. Макс пресс Москва. 2014. Т. С. 1-2. ISBN 978-5-317-04715-3
32. Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Урусов В.С. Структурное моделирование высокобарных модификаций алюмината кальция CaAl_2O_4 // Материалы XVIII международного совещания "Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов - 2014". ИПЦ УрФУ Екатеринбург. 2014. С. 114-115.