

УДК 552.08:548.32

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ:
РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОСТАВА
ВКЛЮЧЕНИЙ В НИЖНЕМАНТИЙНЫХ АЛМАЗАХ© 2024 г. В. В. Бучинский¹, Е. И. Марченко^{1,*}, А. В. Искрина^{1,2},
член-корреспондент РАН Н. Н. Еремин¹, А. В. Бобров^{1,2}

Поступило 22.11.2023 г.

После доработки 14.12.2023 г.

Принято к публикации 22.12.2023 г.

Методом полуэмпирического моделирования исследованы свойства смешения твердых растворов постшпинелевых фаз состава $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ и $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgFe}_2\text{O}_4$ в диапазоне температур 1873–2223 К и давлений 18–25 ГПа. При данных *PT*-параметрах проведена оценка энергий образования примесных дефектов ионов трехвалентных металлов (алюминия и железа) в изоморфных позициях. Показано, что (1) для исследованных бинарных твердых растворов характерна полная смесимость, (2) вхождение примесного иона Fe^{3+} в постшпинелевые фазы MgCr_2O_4 и CaCr_2O_4 менее выгодно по энергии, чем вхождение ионов Al^{3+} во всем диапазоне исследуемых давлений и температур. Полученные результаты использованы для интерпретации состава постшпинелевых фаз, образующих включения в нижнемантийных алмазах.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, мантия Земли, постшпинелевые фазы

DOI: 10.31857/S2686739724040106

ВВЕДЕНИЕ

Постшпинелевые фазы представляют собой соединения с общей формулой AB_2O_4 , где в позициях А и В находятся ионы различных двух- (А) и трехвалентных (В) металлов [1]. В качестве главных представителей таких соединений рассматриваются фазы со структурами феррита кальция (CF , CaFe_2O_4) [2], марокита (CM , CaMn_2O_4) [3] или титаната кальция (CT , CaTi_2O_4) [4], в которых октаэдры из ионов металлов в окружении ионов кислорода образуют заполненные крупными катионами каналы (рис. 1). Эти структурные типы отличаются поворотами колонок из октаэдров друг относительно друга и положением катиона в октаэдрах относительно их центров масс. Для природных постшпинелевых фаз характерны ряды твердых растворов [5], что определяет появление соединений сложного состава, как по содержанию

главных компонентов, так и по элементам-примесям. В частности, для предполагаемых ассоциаций, формирующихся в зонах субдукции, где происходит обогащение мантии коровым материалом, постшпинелевые фазы рассматриваются в качестве возможных концентраторов целого ряда компонентов, таких как Al_2O_3 , CaO , FeO , Na_2O , K_2O и др. [6].

В природе постшпинелевые фазы высокого давления были обнаружены в качестве включений в алмазах, в метеоритах и породах импактных кратеров (см. обзор [1]). В работе [7] в многофазных включениях в алмазах из кимберлитовой трубки Juina-5 (Бразилия) были идентифицированы соединения состава $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, предположительно, со структурой типа CF , в ассоциации с новой гексагональной алюмосодержащей фазой (NAL) и другими соединениями. Авторы этих находок интерпретировали их как результат ретроградного преобразования постшпинелевых фаз сложного состава $(\text{Na}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_4$, первоначально сформировавшихся в условиях нижней мантии Земли в материале глубоко субдуцированной океанической коры и испытавших затем подъем в зоны меньшей глубинности.

¹Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт экспериментальной минералогии имени
академика Д.С. Коржинского Российской академии наук,
Черноголовка, Московская область, Россия

*E-mail: marchenko-ekaterina@bk.ru

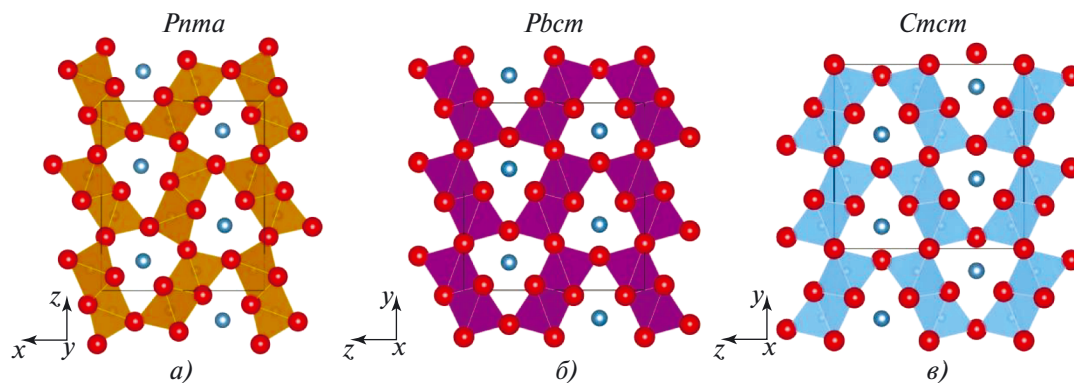


Рис. 1. Структурные типы феррита кальция (CaFe_2O_4) (а), марокита (CaMn_2O_4) (б) и титаната кальция (CaTi_2O_4) (в). Октаэдры FeO_6 , MnO_6 и TiO_6 показаны в полиэдрическом виде соответственно. Ионы кальция показаны в виде шаров в каналах структур.

В работе [8] в составе многофазного включения в алмазе региона Juina (Бразилия) были обнаружены два соединения с формулами $(\text{Ca}_{1.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 1.11}(\text{Cr}_{1.71}\text{Fe}_{0.06}^{3+}\text{V}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1.89}\text{O}_4$ и $((\text{Mg}_{0.90}\text{Mn}_{0.18})_{\Sigma 1.08}(\text{Cr}_{1.37}\text{Fe}_{0.39}^{3+}\text{V}_{0.11}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 1.92}\text{O}_4)$. В упрощенной форме их составы можно представить как CaCr_2O_4 и $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ соответственно.

В целом ряде работ рассматриваются результаты экспериментального изучения постшпинелевых фаз различного состава и некоторых их твердых растворов. Так, твердый раствор постшпинелевых фаз состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaAl}_2\text{O}_4$ был изучен до давления $\sim 26,5$ ГПа и температуры 1873 К [9]. Авторами этой работы была показана ограниченная смесимость в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaAl}_2\text{O}_4$. При этом растворимость Mg-компонента в фазе CaAl_2O_4 увеличивается с давлением, начиная с 15 ГПа. Для фазы MgFe_2O_4 со структурой CM была установлена стабильность вплоть до давления 46 ГПа [10]. В работе [11] сообщается, что фаза CaFe_2O_4 со структурой CF при давлении ~ 50 ГПа претерпевает спиновый переход, происходит изменение ее структуры с сохранением пространственной группы $Pnma$ [12]. В работе [13] было показано, что в диапазоне до 16 ГПа CaCr_2O_4 кристаллизуется в структурном типе CF и не претерпевает фазовых переходов.

В связи с крайне ограниченным объемом и неоднозначностью данных о составе постшпинелевых фаз, образующих включения в природных алмазах, а также малым количеством экспериментальной и термодинамической информации, в настоящей работе проведено исследование энергии смешения

и дефектообразования в бинарных твердых растворах составов $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{—CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{—CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ и $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{—MgFe}_2\text{O}_4$ в диапазоне давлений 18–25 ГПа и температур 1873–2223 К с использованием полуэмпирического метода моделирования кристаллических структур с целью установления механизмов перераспределения трехвалентных ионов алюминия и железа в мантийных фазах CaCr_2O_4 и MgCr_2O_4 .

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты энергий точечных дефектов и энергий Гиббса смешения твердых растворов осуществлялись методами полуэмпирического моделирования с использованием программы GULP [14] в $P\text{—}T$ диапазоне от 18 до 25 ГПа и от 1873 до 2223 К с использованием набора потенциалов межатомного взаимодействия, хорошо зарекомендовавших себя при моделировании кристаллических структур сложных оксидов в широком диапазоне температур и давлений [15]. Параметры парных межатомных потенциалов взаимодействия Морзе использовались без дополнительной оптимизации параметров. Эффективные заряды ионов в кристаллических структурах в использованной модели были следующими: $Z_{\text{Ca, Mg}} = +1,2e$; $Z_{\text{Al, Fe}} = +1,8e$; $Z_{\text{O}} = -1,2e$. Моделирование осуществлялось в сверхъячейках оптимального размера $3 \times 3 \times 3$, содержащих 756 атомов. Распределение ионов-примесей в твердых растворах по кристаллографическим позициям проводилось в приближении разупорядоченного твердого раствора. Оптимальные разупорядоченные составы твердых растворов в исследуемых

диапазонах были найдены с помощью программы Binar [16]. Стартовая структурная информация о постшпинелевых фазах была взята из базы данных MaterialsProject [17]. Расчет термодинамики твердых растворов при различных давлениях и температурах проводился с учетом конфигурационного и колебательного вкладов в энтропию.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате расчетов энергии образования точечных дефектов показано, что вхождение примесного иона Fe^{3+} в постшпинелевые фазы $MgCr_2O_4$ и $CaCr_2O_4$ в позиции Cr^{3+} менее выгодно по энергии, чем вхождение ионов Al^{3+} во всем диапазоне исследуемых давлений и температур. Так, для $MgCr_2O_4$ энергия замещения 1 иона Cr^{3+} на Fe^{3+} на 0.005 эВ выше, чем для замещения Cr^{3+} на Al^{3+} (рис. 2). Кроме того, вхождение Al^{3+} в структуру $MgCr_2O_4$ является энергетически более предпочтительным, чем в $CaCr_2O_4$. Стоит отметить, что значения рассчитанных энергий точечных дефектов являются отрицательными, что означает возможность существования бинарных твердых растворов $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2O_4$.

Результаты расчетов параметров взаимодействия для регулярных твердых растворов (энергии смешения) Q_1 , Q_2 , Q_3 и Q_4 для составов $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ соответственно рассчитывались из формулы (1)

$$Q = \frac{G}{x_1 x_2}, \tag{1}$$

где G – энергия Гиббса твердого раствора, x_1 и x_2 – доли компонентов крайних составов твердого

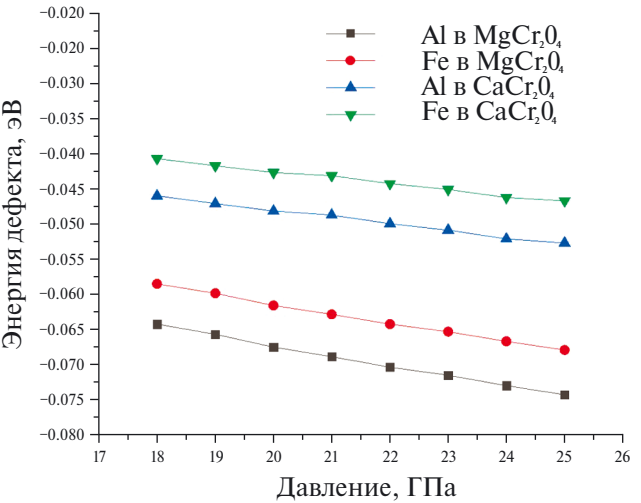


Рис. 2. Зависимость энергии дефектов изоморфного замещения ионов Cr^{3+} на Fe^{3+} и Al^{3+} в постшпинелевых фазах состава $MgCr_2O_4$ и $CaCr_2O_4$ от давления. Диапазону давлений 18–25 ГПа соответствуют значения температур 1873–2223 К.

раствора, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы 1, полученные значения параметра взаимодействия для вхождения примеси Fe в фазы $CaCr_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ оказались большими, чем для Al.

В результате расчетов энергии Гиббса смешения твердых растворов $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ и $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2O_4$ при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1873 и 2223 К показано (рис. 3 и 4), что в исследованных бинарных твердых растворах наблюдается полная смешимость. Кривые, показанные на рис. 3 и 4, рассчитывались по формуле (2)

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}, \tag{2}$$

где ΔH_{mix} – энтальпия смешения, ΔS_{mix} – энтропия смешения, ΔG_{mix} – энергия Гиббса. Энтальпия смешения ΔH_{mix} определялась уравнением (3)

Таблица 1. Параметры взаимодействия (Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4) в эВ для $CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ при давлении 25 ГПа ($T = 2223$ К)

Q1 ($CaCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$)	Q2 ($CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$)	Q3 ($MgCr_2O_4$ – $CaFe_2O_4$)	Q4 ($MgCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$)	Концентрация примеси Al или Fe, %
4.351	0.146	0.132	0.101	10
4.056	0.082	0.088	0.062	20
3.565	0.024	0.064	0.042	30
2.852	0.030	0.037	0.018	40
2.373	0.023	0.023	0.011	50
1.897	0.012	0.017	0.009	60
1.423	0.011	0.009	0.002	70
0.948	0.004	0.006	0.005	80
0.474	0.002	0.004	0.002	90

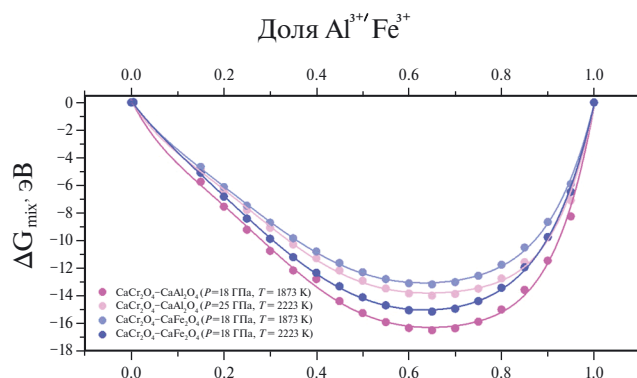


Рис. 3. Энергия Гиббса смешения твердых растворов CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 и CaCr_2O_4 – CaFe_2O_4 при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1873 и 2223 К соответственно.

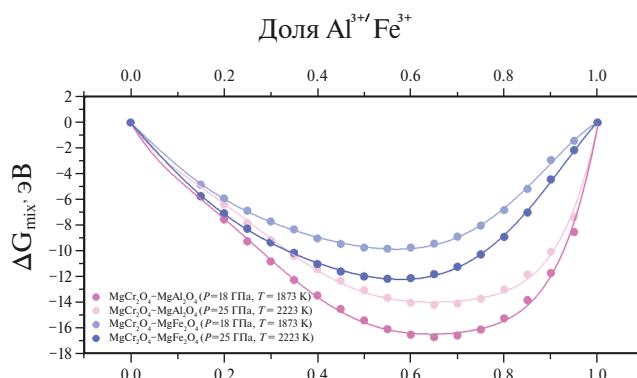


Рис. 4. Энергия Гиббса смешения твердых растворов MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 – MgFe_2O_4 при давлениях 18 и 25 ГПа и температурах 1873 и 2223 К соответственно.

$$\Delta H_{\text{mix}} = U_{ss} - xU_{ar} - (1-x)U_{str}, \quad (3)$$

где U_{ss} – структурная энергия твердого раствора, а U_{ar} и U_{str} – структурные энергии чистых компонентов.

Энтропия смешения ΔS_{mix} определялась суммой конфигурационной (S_c) и колебательной (ΔS_{vib}) составляющих

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_c + \Delta S_{\text{vib}}. \quad (4)$$

Конфигурационная энтропия оценивалась по формуле (5)

$$S_c = kN [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \quad (5)$$

где k – константа Больцмана, N – число Авогадро.

Стоит отметить, что минимумы энергии Гиббса смешения существенно смещены в сторону обогащенных по алюминию составов как для Ca- (рис. 3), так и для Mg- (рис. 4) твердых растворов (отношения Al/Fe^{3+} находятся в диапазоне от 0.6 до 0.8). По данным термодинамических расчетов, энергия смешения твердых растворов с Al^{3+} ниже, чем с Fe^{3+} , что говорит о том, что ионам Al^{3+} более энергетически выгодно встраиваться в CaCr_2O_4 и MgCr_2O_4 постшпинелевые фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные нами исследования наряду с анализом крайне ограниченных данных по включениям постшпинелевых фаз в алмазах и экспериментальных результатов позволяют нам провести интерпретацию их составов.

Постшпинелевые фазы, преимущественно со структурой CF, широко представлены среди

продуктов опытов по изучению преобразования океанической коры в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Эти фазы рассматриваются как одни из главных концентраторов алюминия, и их присутствие в виде включений в сверхглубинных алмазах района Juina соответствует представлениям о возможности погружения вещества океанической коры на нижнемантийные глубины. Проведенная в работе [18] реконструкция первичного состава постшпинелевых фаз показывает, что, кроме $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, значительную роль в них играют компоненты MgFe_2O_4 (более 10 мол.%) и NaAlSiO_4 , которые также являются признаками корового вещества. Характерной особенностью этих включений является отсутствие в их составе хрома – элемента мантийных перидотитов.

Высокохромистые соединения упрощенных составов CaCr_2O_4 и $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, описанные в работе [19], в составе многофазного включения в алмазе региона Juina (Бразилия), по аналогии с подразделением для верхнемантийных парагенезисов, могут быть отнесены к ультраосновной (верлитовой) ассоциации. Реконструкция первичного состава данного включения позволяет рассматривать эту фазу как твердый раствор с участием компонентов CaCr_2O_4 , MgCr_2O_4 и MgFe_2O_4 лишь с незначительной примесью алюминия.

Таким образом, с учетом принадлежности рассмотренных постшпинелевых фаз из включений в алмазах к разным фазовым ассоциациям (богатым Al, Fe, с одной стороны, и Cr, с другой стороны), полученные нами результаты находятся в неплохом соответствии с природными наблюдениями.

ВЫВОДЫ

В результате проведения компьютерного структурного моделирования энергий дефектообразования в рамках полуэмпирического подхода для постшпинелевых фаз состава CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 , CaCr_2O_4 – CaFe_2O_4 , MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 – MgFe_2O_4 в диапазоне температур 1873–2223 К и давлений 18–25 ГПа показано, что энергия вхождения ионов Al^{3+} в состав постшпинелевых фаз ниже по сравнению с Fe^{3+} , что подтверждается расчетом параметров взаимодействий для этих твердых растворов. Расчеты энергий Гиббса смешения для указанных твердых растворов показали, что в исследуемом PT -диапазоне наблюдается полная смесимость с минимумами, существенно смещенными в сторону обогащенных Al^{3+} составов.

Вместе с тем для редких находок постшпинелевых фаз в природных алмазах устанавливается отчетливая связь с составом субстрата, в котором происходит их кристаллизация, что накладывает ограничение на диапазон состава этих соединений. Тем самым постшпинелевые фазы могут быть использованы для разграничения парагенезисов нижнемантийных алмазов, для которых, по аналогии с верхнемантийными минеральными ассоциациями, могут быть условно выделены ультраосновной и основной парагенезисы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-17-00147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Искрина А.В., Бобров А.В., Спивак А.В. Постшпинелевые фазы в мантии Земли // Геохимия. 2022. Т. 67. № 4. С. 303–317.
- Decker B.F., Kasper J.S. The structure of calcium ferrite // Acta Crystallographica. 1957. No. 10. P. 332–337.
- Giesber H.G., Pennington W.T., Kolis J.W. Redetermination of CaMn_2O_4 // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 2001. V. 57. P. 329–330.
- Rogge M.P., Caldwell J.H., Ingram D.R., Green C.E., Geselbracht M.J., Siegrist T. A New Synthetic Route to Pseudo-Brookite-Type CaTi_2O_4 // Journal of Solid State Chemistry. 1998. V. 141. P. 338–342.
- Kaminsky F.V. The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure // Springer Geology. 2017. P. 340.
- Kesson S.E., Fitz Gerald J.D., Shelley J.M. Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower mantle pressures // Nature. 1994. V. 372. P. 767–769.
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions // Science. 2011. V. 334. P. 54–57.
- Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. A Microinclusion of Lower-Mantle Rock and Other Minerals and Nitrogen Lower-Mantle Inclusions in a Diamond // Canadian Mineralogist // 2015. V. 53(1). P. 83–104.
- Akaogi M., et al. High Pressure Transitions in the System MgAl_2O_4 – CaAl_2O_4 : A New Hexagonal Aluminous Phase with Implication for the Lower Mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1999. V. 115(1). P. 67–77.
- Andrault D., Bolfan-Casanova N. High-pressure phase transformations in the MgFe_2O_4 and Fe_2O_3 – MgSiO_3 system // Phys. Chem. Min. 2001. V. 28. P. 211–217.
- Merlini M., Hanfland M., Gemmi M., Huotari S., Simonelly L., Strobel P. Letter: Fe^{3+} spin transition in CaFe_2O_4 at high pressure // American Mineralogist. 2010. V. 95. No. 1. P. 200–203.
- Yamanaka, T., Uchida A., Nakamoto Y. Structural transition of post-spinel phases CaMn_2O_4 , CaFe_2O_4 , and CaTi_2O_4 under high pressures up to 80 GPa // Am. Mineral. 2008. V. 93(11–12). P. 1874–1881.
- Zhai S., Yin Y., et al. High-Pressure X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy of CaFe_2O_4 -Type β - CaCr_2O_4 // Physics and Chemistry of Minerals. 2016. V. 43(4). P. 307–14.
- Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // Molecular Simulation. 2003. V. 29(5). P. 291–341.
- Pedone A., et al. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110(24). P. 11780–95.
- Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. Choice of the Supercell with the Optimum Atomic Configuration in Simulation of Disordered Solid Solutions // Glass Physics and Chemistry. 2008. V. 34(1). P. 9–18.
- Jain A., et al. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // APL Materials. 2013. V. 1(1).

FEATURES OF ISOMORPHISM OF POST-SPINEL PHASES: RESULT OF COMPUTER SIMULATION OF THE COMPOSITION OF INCLUSIONS IN LOWER MANTLE DIAMONDS

V. V. Buchinskiy¹, E. I. Marchenko^{1, #}, A. V. Iskrina^{1, 2},
Corresponding Member of the RAS N. N. Eremin¹, A. V. Bobrov^{1, 2}

Received November 22, 2023

After revision December 14, 2023

Accepted December 22, 2023

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

²*D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

[#]*E-mail: marchenko-ekaterina@bk.ru*

The mixing properties of solid solutions of post-spinel phases of the composition $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4\text{--CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgFe}_2\text{O}_4$ in the temperature range 1873–2223 K and pressures 18–25 GPa were studied using the method of semi-empirical modeling. With these PT parameters, the energies of formation of impurity defects of trivalent metal ions (aluminum and iron) in isomorphic sites were estimated. It is shown that (1) the studied binary solid solutions are characterized by complete miscibility, (2) the incorporation of the Fe^{3+} impurity ion into the post-spinel phases of MgCr_2O_4 and CaCr_2O_4 is less favorable in terms of energy than the incorporation of Al^{3+} ions over the entire range of pressures and temperatures under study. The results obtained were used to interpret the composition of post-spinel phases forming inclusions in lower mantle diamonds.

Keywords: computer modeling, Earth's mantle, post-spinel phases