



Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

КУРСОВАЯ РАБОТА

«Кристаллические фазы хрома в экстремальных Р-Т условиях»

Выполнила студентка 1 курса
Геологического факультета
Говорко Надежда Борисовна

Руководитель: аспирант 1
г.о. кафедры кристаллографии и
кристаллохимии
Марченко Екатерина Игоревна

Москва

2018

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Высокобарные хромсодержащие фазы мантии Земли
3. Эволюционные методы предсказания кристаллических структур
4. Разработка модели потенциалов межатомного взаимодействия для предсказания кристаллических структур, содержащих Ca, Cr и O различного стехиометрического состава при P-T мантии Земли
5. Заключение
6. Литература

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день немалое внимание в области естественных наук уделяется исследованию состава и строения глубинных геосфер как экспериментальными, так и теоретическими методами. Однако, в отношении минерального состава мантии Земли на сегодняшний день всё ещё остается много вопросов. В частности, в силу ограниченности экспериментальных данных существование ранее неизвестных собственных фаз хрома в мантии Земли остается дискуссионным. Стремительное развитие компьютерных технологий позволяет проводить математические эксперименты и осуществлять моделирование кристаллических структур, экспериментально исследовать которые зачастую весьма затруднительно.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии под руководством аспиранта 1 г.о. Марченко Екатерины Игоревны и посвящена рассмотрению кристаллических фаз хрома применительно к термодинамическим (P - T) условиям мантии Земли. Основными целями и задачами работы являлись: 1) рассмотреть известные на сегодняшний день по литературным данным фазы, концентрирующие хром в мантии Земли; 2) разработать модель потенциалов межатомного взаимодействия, применимую для моделирования кристаллических структур, содержащих Ca, Cr и O с различными стехиометрическими соотношениями; 3) приобрести практические навыки работы в программных пакетах GULP[Gale, 1997], и USPEX[Glass, Oganov and Hansen, 2006].

Высокобарные хромсодержащие фазы мантии Земли

Хром (Cr) – химический элемент шестой (VIb) группы Периодической системы элементов. Название этот химический элемент получил от греч. *Chroma* – цвет, краска, так как данный элемент разнообразен в окрасках своих соединений.

Атомный номер хрома 24, его атомная масса 51,996. В настоящее время известно о существовании 24 изотопов с ^{42}Cr по ^{66}Cr . Изотопы ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr являются стабильными. Как изотопный индикатор применяется радиоактивный изотоп ^{51}Cr , период полураспада которого составляет 27,8 сут.

Вообще, хром – довольно распространенный элемент на Земле. Его среднее содержание в земной коре составляет $8,3 \cdot 10^{-3}$ %. Хром является седьмым по распространенности в мантии Земли после кислорода, магния, кремния, железа, кальция, алюминия. Существует более 25 минералов хрома, но промышленное значение имеют хромшпинелиды.

Хром – элемент переменной валентности. Преобладающими являются трехвалентные и шестивалентные соединения хрома, не смотря на то, что существует множество других химических соединений, в которых находится хром во всех степенях окисления от 0 до +6. Отличительная способность хрома – образование комплексных анионных и катионных ионов, например $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3 . Трехвалентный хром чаще занимает октаэдрические позиции в структуре минералов (гранат, акимотоит, бриджманит, хромит и высокобарические фазы со структурой титанатакальция, вадслеит, рингвудит). Реже находится в додекаэдрической (бриджманит) и тетраэдрической (вадслеит) позициях. Октаэдрический радиус $\text{Cr}^{3+} = 0,615 \text{ \AA}$ находится между $r(\text{VI Al}^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$ и $r(\text{VI Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$, $r(\text{VI Ti}^{4+}) = 0,68 \text{ \AA}$, $r(\text{VI Mg}^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$. В связи с этим Cr^{3+} способен замещать Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и Mg^{2+} в октаэдрических позициях в различных пороодообразующих минералах. Преобладающим является $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ замещение, которое характерно для ряда шпинель (MgAl_2O_4) – хромит (FeCr_2O_4). Не редким является замещение $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, характерное для твердых растворов: магнетит (Fe_3O_4)-хромит (FeCr_2O_4). Замещение типа $\text{Ti}^{4+} - \text{Cr}^{3+}$ характерно для ульвошпинели ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_4$).

Основными пороодообразующими минералами пиролитовой верхней мантии являются оливин, а также ортопироксен, клинопироксен и гранат (рис.1). Для переходной зоны характерными минеральными фазами являются мейджоритовый гранат ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$), акимотоит, ромбический вадслеит.

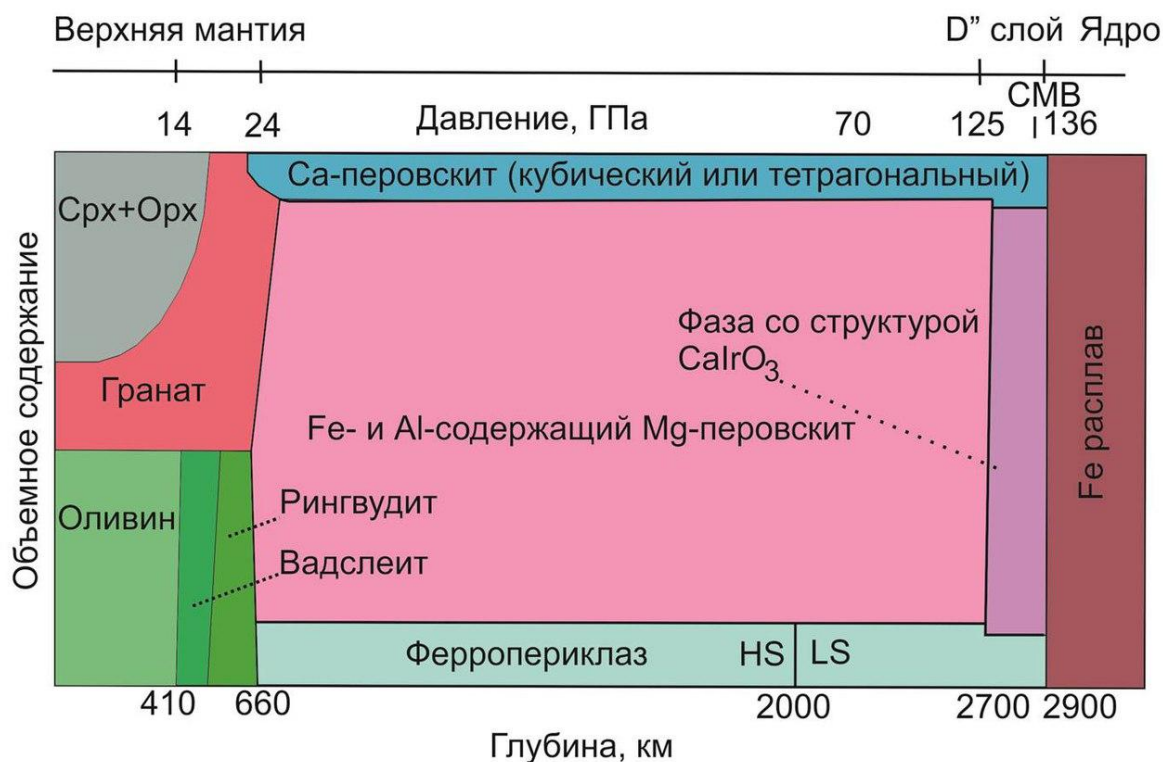


Рис. 1. Диаграмма фазового состава мантии Земли согласно [Oganov et al., 2006]

Хром является литофильным элементом и в процессах частичного плавления перераспределяется в шпинель или моноклинный пироксен, относительно расплава в мантии Земли. Данные фазы сохраняются в процессах частичного плавления в мантии Земли, но не в коровых условиях. В связи с этим концентрация хрома в коре не превышает 100 ppm.

Основным рудным минералом хрома является хромит (FeCr_2O_4), который содержит ~ 55 % мас.% Cr_2O_3 и является акцессорным во многих ультрамафитах. Хромит здесь представляет собой твердый раствор, где Cr^{3+} замещается на Al^{3+} и Fe^{3+} , а Fe^{2+} замещается на Mg^{2+} . Рудные тела представляют собой хромититы-породы, в которых содержание хрома превышает 30 об.%, что приводит к резкому локальному увеличению содержания хрома в веществе мантии Земли.

Хромшпинель, хромсодержащий пироксен и кноррингитовый гранат - главные хромсодержащие фазы в верхней мантии Земли. Содержание хрома в оливине незначительно. Кноррингит ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$) и мэйджоритовый гранат - основные фазы-концентраторы хрома в переходной зоне мантии Земли. Также в переходной зоне мантии присутствует и акимотоит со структурой ильменита. При давлениях, соответствующих нижней мантии Земли (~25-125 ГПа), рингвудит распадается с образованием бриджманитас структурой перовскита MgSiO_3 .

Для хрома характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (0,42 мас.% Cr₂O₃) [Ringwood, 1966], хотя в некоторых мантийных фазах (гранат, хромшпинель др.) содержания хрома весьма значительны [Stachel, Harris, 1997; Harteetal., 1999]. Поскольку структурный тип граната – один из главных концентраторов хрома в мантии, то следует обратить внимание на механизмы вхождения хрома в эти структуры.

Рассмотрим хромит (хромшпинель) , и его высокобарные полиморфные модификации как наиболее богатую хромом фазу мантии земли.

Хромиты офиолитовых комплексов характеризуются высокой хромистостью (75-82 %). При повышении давления (при 20 ГПа) шпинель состава MgCr₂O₄ трансформируется в структурный тип титаната кальция .

Еще одной существенно хромистой фазой мантии земли является гранат, кноррингит-мейджоритового состава. Информацию о таких гранатах экспериментально получают при анализе включений природных алмазов и ксенолитов гранатовых перидотитов. Интерес к изучению мантийных гранатов связан с тем, что они являются индикаторами глубины образования минеральных ассоциаций верхней мантии и переходной зоны. Состав таких мантийных гранатов выражается следующей формулой {X²⁺}₃[Y³⁺]₂(Si)₃O₁₂, где позицию {X} (додекаэдры Сиамеса) занимают двухвалентные катионы (главным образом, Mg, Ca, Fe²⁺ , Mn) , октаэдрическая позиция [Y] заполнена трехвалентными катионами (Al, Cr, Fe³⁺), а (Si) в тетраэдрической координации присутствует в количестве трех катионов на 12 атомов кислорода.

Считается, что с увеличением глубины гранат последовательно обедняется алюминием и хромом и обогащается кремнием.

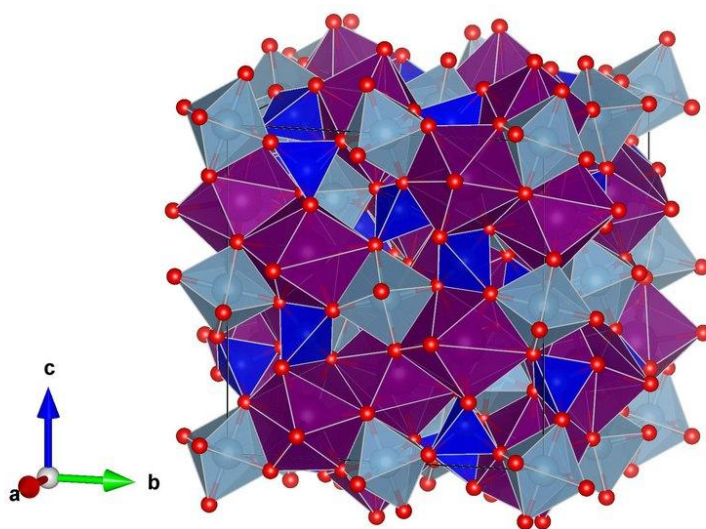


Рис.2. Структурный тип граната. Фиолетовым цветом показаны додекаэдры Сиамеса

(позиция $\{X^{2+}\}$), голубым цветом показаны октаэдры [Y], синим – тетраэдры кремния.

Гранаты, представляющие собой сложные твердые растворы между кубическим гранатом и миналами $\{Mg\}_3[Mg,Si]_2(Si)_3O_{12}$ и $\{Ca,Mg\}_3[Mg,Si]_2(Si)_3O_{12}$, принято называть мейджоритовыми. Собственно, «мейджорит» представляет собой минерал «пироксенового» ($Mg(Mg,Si)[SiO_4]_3$), состава, имеющего структуру граната [Ringwood, Major, 1977].

Другой распространенной фазой мантии земли является фазы состава $(Mg,Fe)_2SiO_4$, представленная форстеритом, вадслеитом, рингвудитом. Содержание хрома в таких фазах по различным оценкам может достигать нескольких мас.%. Cr_2O_3 . Самые богатые хромом фазы с составом оливина (предположительно бывший рингвудит, судя по октаэдрическому облику кристаллов [Robinson et al., 2004] описаны в ультравысокобарных подиморфных хромитов из офиолитов Тибета. Концентрации хрома в них достигают 1,49 мас.% [Lian et al., 2014].

Следует отметить, что хром может входить в структуру магнезиального пироксена $(Mg,Fe)SiO_3$ по «жадеитовой» схеме замещения: $2^{VI}Mg^{2+} = ^{VI}Na^+ + ^{VI}(Al,Cr)^{3+}$. Cr^{3+} в хромсодержащих пироксенах может находиться и в виде аналога молекулы Чермака $(MgCrAlSiO_6)$ по следующей схеме замещения: $^{VI}Mg^{2+} + ^{IV}Si^{4+} = ^{VI}Cr^{3+} + ^{IV}Al^{3+}$. Следует также указать на схему гетеровалентного изоморфизма типа $^{VI}Mg^{2+} + ^{IV}Si^{4+} = ^{VI}Cr^{3+} + ^{IV}Cr^{3+}$, при которой хром входит как в октаэдрическую позицию, замещая магний, так и в тетраэдрическую позицию, замещая кремний, по аналогии с ортокорундовым $(AlAlO_3)$ компонентом пироксена [Berman, Aranovich, 1996].

При P - T параметрах переходной зоны и нижней мантии Земли образуются фазы $MgSiO_3$ со структурами ильменита и перовскита.

Среди других хромсодержащих фаз мантии Земли следует отметить ферропериклаз $(Mg,Fe)O$, в котором хром относится к числу главных примесных компонентов наряду с никелем, марганцем и натрием. Содержание Cr_2O_3 в ферропериклазе по различным оценкам может достигать нескольких мас.%.

Следует также отметить собственную фазу хрома эсколаит с формулой Cr_2O_3 , содержание которого в мантии незначительно.

Таким образом, вполне возможным представляется существование собственных фаз хрома в условиях мантии Земли, которые до сих пор не были обнаружены по причине ограниченности экспериментальной информации.

Эволюционные методы предсказания кристаллических структур

Одной из главных задач теоретической химии, физики, кристаллохимии является предсказание кристаллических структур и их свойств. Методы моделирования кристаллических структур можно разделить на три типа: 1) полуэмпирическое; 2) квантовохимическое; 3) эволюционные.

Атомистическое моделирование, в силу своей меньшей трудоемкости, должно служить подготовительным этапом для выбора наиболее вероятной стартовой геометрии структуры, которая станет предметом уточнения с помощью первопринципных методов.

Как известно, на сегодняшний день все большую популярность набирают методы эволюционного моделирования кристаллических структур. Не так давно предсказание кристаллических структур соединений с использованием в качестве начальных данных только химический состав казалось несбыточным. В дополнение к химическому составу необходимы были знания стартовой геометрии позиций атомов. Однако, в настоящее время активно разрабатываются методы, так называемых, эволюционных подходов.

Наиболее мощной программой для метода полуклассического моделирования является GULP (англ. GeneralUtilityLatticeProgram) [Gale J.D., 2003]. В GULP реализованы все существующие достоинства метода полуэмпирического моделирования, такие как: проведение минимизации энергии в режимах постоянного давления (изменение координат атомов и параметров ячейки), постоянного объема (фиксированные параметры ячейки), а также варьирование только параметрами ячейки с фиксацией атомных координат; использование различных оптимизационных алгоритмов поиска локальных структурных минимумов; использование различных потенциалов парного и многочастичного взаимодействия для моделирования различных типов связи, и учет поляризуемости ионов; оптимизация параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов; расчет различных свойств кристаллов: упругих констант, модулей сжатия и сдвига, скоростей акустических колебаний в материале и т.д.

Для моделирования кристаллических структур, содержащих Са Сг и О был использован частично ионный набор потенциалов межатомного взаимодействия. В этом наборе кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов атомов между собой:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (1)$$

где q_i и q_j – эффективные заряды атомов i и j , R_{ij} - межатомное расстояние,

были использованы короткодействующие потенциалы вида Морзе для пар атомов Cr-O, Ca-O, O-O:

$$V(r) = D \left[\exp(-2\sigma(r - r_0)) - 2\exp(-\sigma(r - r_0)) \right] \quad (2)$$

с параметрами – r расстояние между двумя атомами (Å), D – энергия диссоциации связи между атомами (эВ), σ – параметр мягкости (Å⁻¹), r_0 – длина связи между атомами (Å).

В таблице 1 приведены параметры используемых при расчетах потенциалов межатомного взаимодействия.

В рамках данной работы была разработана модель потенциалов (табл. 1), которая применима для моделирования фаз Ca, Cr и O с различным стехиометрическим соотношением. Такая модель будет полезна при поиске возможных структур фаз состава Ca_nCr_mO_c использованием эволюционного алгоритма программы USPEX.

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия, использованные при моделировании.

| <i>Потенциал Морзе</i> | | | |
|--|----------|----------------------------|-------------------------|
| Пара атомов (с указанием заряда) | D , eV | σ , Å ⁻¹ | r_0 , Å ⁻¹ |
| Ca ^{+1.2} - O ^{-1.2} | 0.030211 | 2.241334 | 2.923245 |
| Cr ^{+1.8} - O ^{-1.2} | 1.479320 | 2.657812 | 2.041843 |
| O ^{-1.2} - O ^{-1.2} | 0.042395 | 1.379316 | 3.618701 |

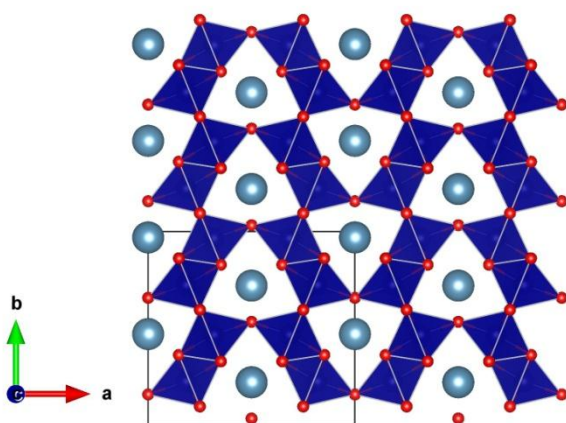
Эволюционный алгоритм программного комплекса USPEX (UniversalStructurePredictor:EvolutionaryXtallography) основан на поиске глобального минимума энергии путем самообучения на каждой итерации расчетов. На каждом шаге алгоритма генерируется «популяция» кристаллических структур, для которых найдены локальные минимумы их структурной энергии. Путем операций наследственности (генерации новых структур с учетом структурных особенностей уже найденных конфигураций), мутаций (случайных перестановок атомов и смещений), мутации решеток и т.п. «популяция» структур обогащается новыми членами.

Достоинствами данного метода являются: знание только химического состава для предсказания кристаллических структур, предсказание структур соединений при

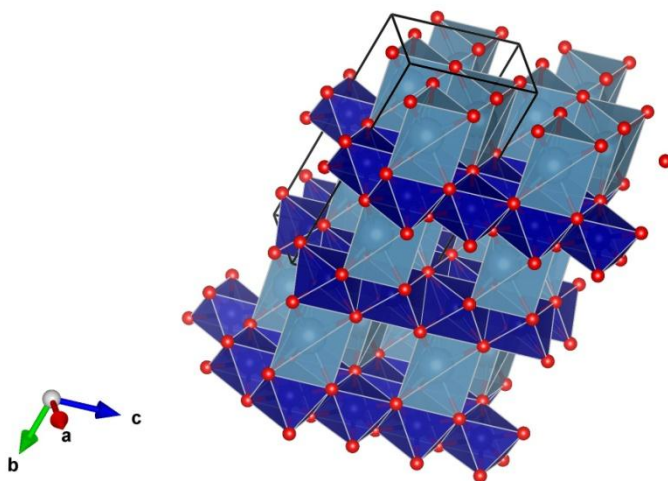
высоких *P-T*-параметрах; получение информации не только о соединении с наименьшей структурной энергией, но и набора метастабильных структур.

Разработка модели потенциалов межатомного взаимодействия для предсказания кристаллических структур, содержащих Ca, Cr и O различного стехиометрического состава при *P-T* мантии Земли

В результате разработки модели потенциалов межатомного взаимодействия были получены модели, которые встречаются природе.



Атомы *Cr* находятся в октаэдрах из кислорода, сочленяющихся по ребрам по 2-е, образуя колонны. Атомы *Ca* находятся в каналах структуры вдоль оси *c*. Среднее расстояние Cr-O = 1,99 Å, объем октаэдра $CrO_6 = 10,32 \text{ \AA}^3$, среднее расстояние Ca-O = 2,497 Å, объем полиэдра = 29,891 Å³



Атомы *Cr* находятся в октаэдрах из O, сочленяющихся по ребрам и образуют слои, перпендикулярно к оси *y* структуры. Атомы *Ca* находятся между слоями в

окружении 6 атомов O с координационным полиэдром- тригональная призма. Среднее расстояние Cr-O в октаэдре- 1,979Å, объем полиэдра- 10,17 Å³, среднее расстояние Cr-O в октаэдре -1,979 Å, объем полиэдра= 10,17Å³, среднее расстояние Ca-O = 2,12 Å, объем полиэдра=12,83Å³

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автором настоящей работы проведен литературный обзор кристаллических мантийных фаз, содержащих Cr³⁺.

Разработанная и опробованная модель потенциалов межатомного взаимодействия является первым шагом при дальнейших теоретических исследованиях кристаллических фаз хрома мантии Земли.

Визуализация кристаллических структур осуществлялась в программе VESTA [MommaandIzumi, 2011].

ЛИТЕРАТУРА

[Ringwood, 1966],

Stachel, Harris, 1997; Harte et al., 1999

Robinson et al., 2004

Oganov et al., 2006

[Ringwood, Major, 1977]

[Liang et al., 2014]

[Berman, Aranovich, 1996]

1. Gale J.D. General Utility Lattice Program (GULP) User manual // London: Royal Institution and Imperial College. 1992-1994.
2. Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. USPEX – evolutionary crystal structure prediction // Comp. Phys. Comm. 2006. V. 175. Pp. 713-720.
3. [Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. Pp. 1272-1276.](#)

приложение 1

poscar7

EA3 10.167 9.493 2.888 90.00 90.00 90.00 Sym.group: 63

1.0000

| | | |
|-----------|----------|----------|
| 10.167167 | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.000000 | 9.492966 | 0.000000 |
| 0.000000 | 0.000000 | 2.887614 |

Ca Cr O
4 8 16

Direct

| | | |
|----------|----------|----------|
| 0.000621 | 0.469540 | 0.486804 |
| 0.000621 | 0.969540 | 0.986804 |
| 0.500621 | 0.720119 | 0.486804 |
| 0.500621 | 0.220119 | 0.986804 |
| 0.817950 | 0.223758 | 0.486804 |
| 0.183292 | 0.223758 | 0.486804 |
| 0.817950 | 0.723758 | 0.986804 |
| 0.183292 | 0.723758 | 0.986804 |
| 0.683292 | 0.465901 | 0.986804 |
| 0.317950 | 0.465901 | 0.986804 |
| 0.683292 | 0.965901 | 0.486804 |
| 0.317950 | 0.965901 | 0.486804 |
| 0.352059 | 0.328136 | 0.486804 |
| 0.649183 | 0.328136 | 0.486804 |
| 0.352059 | 0.828136 | 0.986804 |
| 0.649183 | 0.828136 | 0.986804 |
| 0.750621 | 0.594830 | 0.486804 |
| 0.250621 | 0.594830 | 0.486804 |
| 0.750621 | 0.094829 | 0.986804 |
| 0.250621 | 0.094829 | 0.986804 |
| 0.500621 | 0.032584 | 0.486804 |
| 0.500621 | 0.532584 | 0.986804 |
| 0.149183 | 0.361523 | 0.986804 |
| 0.852059 | 0.361523 | 0.986804 |
| 0.149183 | 0.861523 | 0.486804 |
| 0.852059 | 0.861523 | 0.486804 |
| 0.000621 | 0.157075 | 0.486804 |
| 0.000621 | 0.657075 | 0.986804 |

poscar150

EA3 10.167 9.493 2.888 90.00 90.00 90.00 Sym.group: 63

| | | |
|-----------|----------|----------|
| 1.0000 | | |
| 10.167167 | 0.000000 | 0.000000 |
| 0.000000 | 9.492966 | 0.000000 |
| 0.000000 | 0.000000 | 2.887614 |
| Ca Cr O | | |
| 4 8 16 | | |
| Direct | | |
| 0.000621 | 0.469540 | 0.486804 |
| 0.000621 | 0.969540 | 0.986804 |
| 0.500621 | 0.720119 | 0.486804 |
| 0.500621 | 0.220119 | 0.986804 |
| 0.817950 | 0.223758 | 0.486804 |
| 0.183292 | 0.223758 | 0.486804 |
| 0.817950 | 0.723758 | 0.986804 |
| 0.183292 | 0.723758 | 0.986804 |
| 0.683292 | 0.465901 | 0.986804 |
| 0.317950 | 0.465901 | 0.986804 |
| 0.683292 | 0.965901 | 0.486804 |
| 0.317950 | 0.965901 | 0.486804 |
| 0.352059 | 0.328136 | 0.486804 |
| 0.649183 | 0.328136 | 0.486804 |
| 0.352059 | 0.828136 | 0.986804 |
| 0.649183 | 0.828136 | 0.986804 |
| 0.750621 | 0.594830 | 0.486804 |
| 0.250621 | 0.594830 | 0.486804 |
| 0.750621 | 0.094829 | 0.986804 |
| 0.250621 | 0.094829 | 0.986804 |
| 0.500621 | 0.032584 | 0.486804 |
| 0.500621 | 0.532584 | 0.986804 |
| 0.149183 | 0.361523 | 0.986804 |
| 0.852059 | 0.361523 | 0.986804 |
| 0.149183 | 0.861523 | 0.486804 |
| 0.852059 | 0.861523 | 0.486804 |
| 0.000621 | 0.157075 | 0.486804 |
| 0.000621 | 0.657075 | 0.986804 |