

УДК 550.425

## ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ В ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ КИАНИТ-СИЛЛИМАНИТ-АНДАЛУЗИТ ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ): МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ “ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ”

© 2020 г. Д. П. Крылов<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН А. Б. Кузнецов<sup>1</sup>, А. А. Гаврилова<sup>1</sup>

Поступило 26.12.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принято к публикации 30.01.2020 г.

Впервые определены зависимости от температуры  $\beta$ -факторов при замещениях  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в андалузите, силлиманите и кианите с учетом влияния давления:

$$1000\ln\beta_{\text{and}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.66466x - 0.19330x^2 + 0.00282x^3 + P(0.12748x - 0.00289x^2)$$

$$1000\ln\beta_{\text{sil}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.51480x - 0.17485x^2 + 0.001406x^3 + P(0.12124x - 0.00286x^2)$$

$$1000\ln\beta_{\text{ky}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.14019x - 0.07573x^2 + 0.00550x^3 + P(0.09907x - 0.00206x^2),$$

$x = 10^6/T^2$  (К)<sup>-2</sup>,  $P$  – давление (ГПа). Полученные зависимости можно применять в изотопной геотермометрии. Давление приводит к увеличению  $\beta$ -факторов и, соответственно,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}$  до  $\approx 0.5\%$  в условиях “холодной” субдукции (при очень низких градиентах  $dT/dP$ ).

**Ключевые слова:**  $\beta$ -факторы,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , геотермометрия

**DOI:** 10.31857/S268673972004009X

Полиморфные модификации  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ : андалузит (and), силлиманит (sil) и кианит (ky) распространены в высокоглиноземистых метаморфических породах и используются как индикаторы условий метаморфизма [1]. Андалузит устойчив при давлениях ниже 3–4 кбар и температурах от 200 до 700°C; силлиманит образуется при температурах выше 500–550°C; кианит устойчив при повышенных (>4–9 кбар) давлениях [2] (рис. 1).

Хотя изотопные отношения  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  могут использоваться в качестве геотермометров, изотопное фракционирование в этой системе изучено недостаточно. Известны эмпирические [3] и полуэмпирические [4, 5] калибровки фракционирования  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , которые плохо согласуются между собой. Кроме того, нет оценок изменения  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  в зависимости от давления.

Цель настоящей работы: определение факторов фракционирования изотопов кислорода для андалузита, силлиманита и кианита на основе кристаллохимических свойств без использования эмпирических предположений и оценка влияния

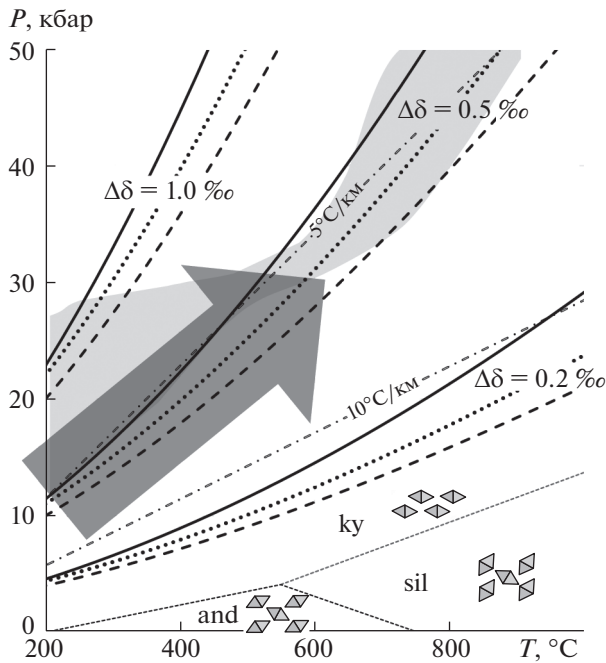
давления на фракционирование изотопов кислорода в данных фазах. В рамках теории функционала плотности (DFT) и квазигармонического приближения рассчитаны спектры колебаний,  $\beta$ -факторы и зависимости  $\beta$ -факторов от температуры и давления. Такой же подход ранее использован при определении изотопного фракционирования в других фазах [например, 6–7].

Равновесное фракционирование изотопов между фазами А и В,  $\delta_A - \delta_B$  (‰), определяется значениями  $\beta$ -факторов,  $1000\ln\beta_A - 1000\ln\beta_B$ , и для построения изотопных геотермометров используются температурные зависимости величин  $\beta$  (например, [8]):

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

где  $v_{q,i}$  – частота фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и индексом фононной ветви  $i$  от 1 до  $3N_{\text{at}}$  ( $N_{\text{at}}$  – количество атомов в примитивной ячейке).  $T$  (К),  $h$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана,  $N$  – число атомов элемента, подвергающегося изотопному замещению в ячейке,  $N_q$  – количество учитываемых векторов  $\mathbf{q}$ . Надстрочный индекс \* относится к более тяжелому изотопу. В рамках

<sup>1</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия  
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
\*E-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu



**Рис. 1.** *PT*-условия изменения  $\delta^{18}\text{O}$  на 0.2; 0.5 и 1.0‰ в кианите (ky), силлиманите (sil) и андалузите (and). Линии геотермического градиента – штрих-пунктир. Условия на поверхности океанических плит при субдукции: затененная область – результата моделирования [13], стрелка – обобщенные данные по “холодной” субдукции пород ультравысоких давлений [14]. ky – сплошная линия, sil – точечная линия, and – пунктирная линия. Ромбики – формы цепочек октаэдров and, sil и ky.

квазигармонического приближения частоты меняются с изменением объема ячейки,  $v(V)$ .

Влияние давления на  $\beta$ -факторы определяется выражением (без расчета модальных параметров Грюнайзена [9]):

$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{K_T} \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial V}\right)_T, \quad (2)$$

где  $K_T$  – изотермический модуль объемной упругости,  $V$  – объем ячейки.

Все необходимые величины определены методом “замороженных фононов” (программа CRYSTAL17 [10, 11]) с применением набора гауссовых полноэлектронных базисов и гибридного функционала B3LYP. Используются наборы базисов (<http://www.crystal.unito.it>) с совокупностью базисных функций 86–21G\* для Al, 86–311G\* для Si и 6-2111d1G для O. Представительность суммирования по  $q$ -векторам обеспечивается увеличением количества  $N_q$  посредством линейных комбинаций единичных векторов примитивных ячеек. Для оценки влияния  $N_q$  на результаты в настоящей работе частоты колебаний вычислены по расши-

ренным ячейкам, соответствующим  $N_q = 1$  (исходная ячейка),  $N_q = 2, 4$  и  $8$ . Сходимость (с точностью  $<0.01\text{‰}$ ) достигнута при  $N_q = 4$  (and, sil) и  $N_q = 2$  (ky). Отклонения оптимизированных размеров ячеек  $a, b, c$  и  $V$  от экспериментальных [1] составляют, соответственно, для андалузита: 0.04; 0.60; 0.92; 1.57%; для силлиманита: 0.18; 0.10; 0.85; 1.14%; для кианита: 0.16; 0.74; 0.72; 1.60%. Частоты колебаний и соответствующие сдвиги частот при изотопных замещениях определены для разных объемов ячеек ( $V_0$  в гармоническом приближении,  $V = V_0 \pm 0.5\%$ ,  $V = V_0 \pm 1\%$ ), что позволяет провести расчет зависимости  $\beta$ -факторов от давления по формуле (2).

$\beta$ -факторы вычислены при температурах от 0 до  $1000^\circ\text{C}$  с шагом  $20^\circ\text{C}$ . При увеличении объема расширенных ячеек (количества волновых векторов), результаты стремятся к предельным значениям:

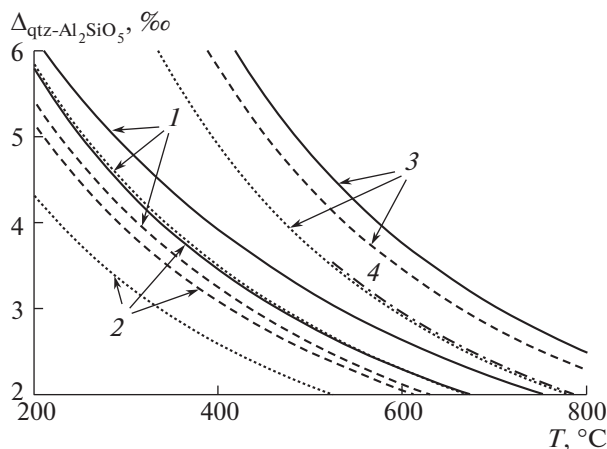
$$1000 \ln \beta_{\text{and}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.66466x - 0.19330x^2 + 0.00282x^3 + P(0.12748x - 0.00289x^2)$$

$$1000 \ln \beta_{\text{sil}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.51480x - 0.17485x^2 + 0.001406x^3 + P(0.12124x - 0.00286x^2)$$

$$1000 \ln \beta_{\text{ky}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.14019x - 0.07573x^2 + 0.00550x^3 + P(0.09907x - 0.00206x^2),$$

$x = 10^6/T^2$  (K) $^{-2}$ ,  $P$  – давление (GPa).

Для сопоставления с известными калибровками изотопных геотермометров вместо величин  $1000 \ln \beta$  можно воспользоваться данными по фракционированию между  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  и какой-либо “референтной” фазой (например, кварцем, рис. 2). Для андалузита и силлиманита результаты настоящей работы согласуются с результатами, полученными методом модифицированных инкрементов [4]. При этом расхождение оценок температур практически постоянно и составляет около  $25^\circ$  для андалузита и не превышает нескольких градусов для силлиманита. Для кианита отличия от результатов [4] составляют приблизительно  $75^\circ\text{C}$ . Для кианита наши данные также согласуются с эмпирическими (“природными”) калибровками [3], при этом расхождение оценок температур уменьшается от  $75^\circ$  (при  $525^\circ\text{C}$ ) до  $<10^\circ$  (при  $900^\circ\text{C}$  и выше). Вычисленные  $\beta$ -факторы в ряду андалузит–силлиманит–кианит несколько уменьшаются, что можно учитывать при практических определениях температур. При  $T$  около  $0^\circ\text{C}$   $1000 \ln \beta_{\text{and}}$ ,  $1000 \ln \beta_{\text{sil}}$ ,  $1000 \ln \beta_{\text{ky}}$  равны, соответственно 115.0; 113.0 и 109.1, а при  $500^\circ\text{C}$  – 17.31; 17.11 и 16.73.



**Рис. 2.** Фракционирование изотопов кислорода между кварцем (qtz) и  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . 1 – DFT, настоящая работа; 2 – метод “модифицированных” инкрементов [4]; 3 – метод инкрементов [5]; 4 – эмпирическая калибровка [3]. Обозначения фаз – см. рис. 1. Штрихпунктирная линия – фазы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , неразделимые [3].

Какое-либо значимое влияние давления на  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}$  возможно только в поле стабильности кянита и при низких температурных градиентах ( $<10^\circ\text{C}/\text{км}$ , рис. 1). Тем не менее, в условиях “холодной” субдукции [14] возможно увеличение  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ky}}$  до  $\approx 0.5\text{‰}$ . При этом линии, соответствующие одинаковым изменениям  $\delta^{18}\text{O}$ , почти параллельны линиям  $PT$ -траектории (рис. 1). Таким образом, влияние давления на изотопный состав кислорода в  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  определяется в первую очередь величиной геотермического градиента  $dT/dP$  и мало зависит от конкретных термодинамических параметров на  $PT$ -траектории.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность В.Б. Полякову за полезные замечания и рекомендации при рецензировании рукописи. Вычислительные ресурсы предоставлены РЦ “Вычислительный центр СПбГУ” (<http://cc.spbu.ru>).

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kerrick D.M.* (Editor). The  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  Polymorphs // *Reviews in Mineralogy*. 1990. V. 22. P. 1–406.
2. *Richardson S.W., Gilbert M.C., Bell P.M.* Experimental Determination of the Kyanite–Andalusite and Andalusite–Sillimanite Equilibria; The Alumina Silicate Triplepoint // *Amer. J. Science*. 1969. V. 267. P. 259–272.

3. *Sharp Z.D.* Oxygen Isotope Geochemistry of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  Polymorphs // *Amer. J. Science*. 1995. V. 295. № 9. P. 1058–1076. <https://doi.org/10.2475/ajs.295.9.1058>
4. *Zheng Y-F.* Calculation of Oxygen Isotope Fractionation in Anhydrous Silicate Minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. № 5. P. 1079–1091. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90042-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90042-U)
5. *Hoffbauer R., Hoernes S., Fiorentini E.* Oxygen Isotope Thermometry Based on a Refined Increment Method and its Application to Granulite-grade Rocks from Sri Lanka // *Precambrian Research*. 1994. V. 66. № 1–4. P. 199–220. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)90051-5)
6. *Крылов Д.П., Кузнецов А.Б.* Изотопное фракционирование в полиморфах  $\text{TiO}_2$  (рутил, анатаз, брукит), определенное из “первых принципов” // *ДАН*. 2019. Т. 489. № 1. С. 62–64. <https://doi.org/10.31857/S0869-5652489162-64>
7. *Крылов Д.П., Кузнецов А.Б., Акимова Е.Ю.* Расчет факторов фракционирования стабильных изотопов (С, О и Са) в апатите // *ДАН*. 2018. Т. 482. № 6. С. 698–700. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18100240>
8. *Meheut M., Lazzeri M., Balan E., et al.* Equilibrium Isotopic Fractionation in the Kaolinite, Quartz, Water System: Prediction from First-principles Density-functional Theory // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. № 13. P. 3170–3181. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.012>
9. *Polyakov V.B.* On Anharmonic and Pressure Corrections to the Equilibrium Isotopic Constants for Minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. № 18. P. 3077–3085. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00220-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00220-8)
10. *Dovesi R., Erba A., Orlando R., et al.* Quantum-mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL // *WIREs Computational Molecular Science*. 2018. V. 8. № 4. e1360. <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
11. *Erba A.* On Combining Temperature and Pressure Effects on Structural Properties of Crystals with Standard ab initio Techniques // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. № 12. P. 124115. <https://doi.org/10.1063/1.4896228>
12. *Qin T., Wu F., Wu Z., et al.* First-principles Calculations of Equilibrium Fractionation of O and Si Isotopes in Quartz, Albite, Anorthite, and Zircon // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. V. 171. № 11. P. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00410-016-1303-3>
13. *Syracuse E.M., Van Keken P.E., Abers G.A.* The Global Range of Subduction Zone Thermal Models // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2010. V. 183. № 1. P. 73–90. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2010.02.004>
14. *Zhang L.F., Zhang Z., Schertl H-P., et al., editors.* HP–UHP Metamorphism and Tectonic Evolution of Orogenic Belts // *Geological Society, London, Special Publications*. 2019. V. 474. № 1–4. P. 1–374. <https://doi.org/10.1144/SP474.15>

# ISOTOPE FRACTIONATION AND EFFECT OF PRESSURE ON $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ IN KYANITE-SILLIMANITE-ANDALUSITE POLYMORPHS ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ): AB-INITIO MODELLING

**D. P. Krylov<sup>a, #</sup>, Corresponding Member of the RAS A. B. Kuznetsov<sup>a</sup>, and A. A. Gavrilova<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu*

$\beta$ -factor dependences on temperature upon  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  substitution have been deduced in andalusite, sillimanite and kyanite accounting for pressure effect:

$$1000\ln\beta_{\text{and}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.66466x - 0.19330x^2 + 0.00282x^3 + P(0.12748x - 0.00289x^2)$$

$$1000\ln\beta_{\text{sil}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.51480x - 0.17485x^2 + 0.001406x^3 + P(0.12124x - 0.00286x^2)$$

$$1000\ln\beta_{\text{ky}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) = 10.14019x - 0.07573x^2 + 0.00550x^3 + P(0.09907x - 0.00206x^2),$$

$x = 10^{6/T(\text{K})^2}$ ,  $P$  – давление (GPa). The relations can be used in isotope geothermometry. Pressure produces an increase of the  $\beta$ -factors and consequently,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}$  up to  $\approx 0.5\%$  in conditions of the “cold” subduction (at extremely low  $dT/dP$  gradients).

*Keywords:*  $\beta$ -factors,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , geothermometry