

УДК 548.3

Е.И. Марченко¹, Н.Н. Еремин², А.Ю. Бычков³, А.Е. Гречановский⁴

Ca- и Mg-ПЕРОВСКитОВЫЕ ФАЗЫ МАНТИИ ЗЕМЛИ КАК ВОЗМОЖНЫЙ РЕЗЕРВУАР Al ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В статье представлены полуэмпирические и квантовохимические исследования энергетики вхождения атомов Al в CaSiO_3 и MgSiO_3 со структурами перовскитов применительно к значениям давления и температуры мантии Земли. Воспроизведена и уточнена фазовая диаграмма для CaSiO_3 . Рассмотрены возможные механизмы вхождения алюминия в исследуемые структуры. По результатам расчетов Al предпочтительнее входит в структуру MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 . Оценка изоморфной емкости перовскитовых фаз по Al показала, что для MgSiO_3 она может достигать 2,4 мол.% при 120 ГПа и 2400 К. CaSiO_3 не может являться контейнером для атомов алюминия в мантии Земли.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, дефекты в перовскитах, Al-содержащие перовскиты, CaSiO_3 .

Current paper presents semi-empirical and quantum chemistry theoretical investigations of Al atoms energy occurrences in CaSiO_3 and MgSiO_3 with perovskites structures under Earth's mantle thermodynamic conditions. The phase diagram of CaSiO_3 was reproduced and refined. Possible mechanisms of aluminum atoms incorporation into structures were investigated. The results of the calculations indicate that aluminum is preferably included in the MgSiO_3 than CaSiO_3 . Perovskite phases isomorphic capacity evaluation for Al showed that in MgSiO_3 this value can reach 2.4 mol.% at 120 GPa and 2400 K. CaSiO_3 can't be a container for the aluminum atoms in the Earth's mantle.

Key words: computer modeling, defects in perovskites, Al containing perovskites, CaSiO_3 .

Введение. Алюминий является одним из наиболее распространенных химических элементов земной коры и мантии. В пересчете на один атом кремния он занимает 5-е место по относительной распространенности: O 3,73; Mg 1,06; Si 1,0; Fe 0,9; Al 0,09; Ca 0,06. Согласно примитивной (пиролитовой) модели мантии относительная распространенность элементов незначительно изменяется: O 3,68; Mg 1,24; Si 1,0; Fe 0,16; Al 0,12; Ca 0,09. Заметим, что среднее содержание Al (0,12) уменьшается с глубиной и составляет 0,36 в земной коре, 0,17 в верхней мантии и 0,06 в нижней мантии [Irifune, Tsuchiya, 2007].

В соответствии с обобщенными современными представлениями о геохимии глубинных оболочек Земли и фазовой стабильности слагающих ее минералов нижняя мантия состоит в основном из $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ со структурой перовскита (Pv) (~70%) и $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ — магнезиовюститита (Mw) (~20%). Количество кальциевого перовскита CaSiO_3 (Ca-Pv) по пиролитовой модели оценивается в 6–12 масс.% [Ringwood, 1975; Irifune,

1994; Пушаровский, Пушаровский, 2010]. В силу своего доминирующего положения Pv и Mw представляют большой интерес и активно изучаются как теоретическими, так и экспериментальными методами. На сегодняшний день уравнения состояния и другие физические характеристики для этих фаз достаточно хорошо изучены. Напротив, для Ca-Pv при термодинамических условиях нижней мантии Земли остается много вопросов, касающихся структуры, стабильности и иных физических свойств. Среди нерешенных до сих пор проблем выделяются неясная геохимическая роль Ca, а также до конца не определенные минеральные фазы, аккумулирующие Al в средней и нижней мантии [Irifune, Tsuchiya, 2007]. Согласно доминирующей точке зрения допускается до нескольких процентов изоморфной примеси Al в Pv, но только незначительные количества Al могут быть включены в Ca-Pv, с существенной потерей энергии структуры и плотности. Существование собственных Al-фаз в нижней мантии Земли до сих пор дискуссионно [Eremin et al., 2015].

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, магистрант; *e-mail*: marchenko-ekaterina@bk.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, заведующий кафедрой, профессор РАН; *e-mail*: neremin@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор, профессор РАН; *e-mail*: bychkov@geol.msu.ru

⁴ Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семеновского НАН Украины, Киев, ст. науч. с.; *e-mail*: grechanovsky@gmail.com

При нормальных условиях стабильная модификация CaSiO_3 представлена волластонитом. При повышении давления волластонит трансформируется в вальстромит и далее в ларнит (Ca_2SiO_4) и фазу состава CaSi_2O_5 со структурой титанита (сфена) [Swamy, Dubrovinsky, 1997]. При давлении 10–20 ГПа и температуре 1100 К становится возможным образование CaSiO_3 со структурой перовскита. Заметим, что на сегодняшний день данные относительно фазовой стабильности модификаций CaSiO_3 в мантийной обстановке весьма противоречивы (табл. 1). Как видно, большинство исследователей сходятся в мнении, что в нижней мантии CaSiO_3 кристаллизуется в структурном типе кубического перовскита, а при понижении давления и температуры симметрия понижается до ромбической или тетрагональной. В работах [Caracas, Wentzcovitch, 2005; Ono et al., 2004] показано, что температура перехода в более низкосимметричную модификацию несколько ниже, чем геотерма нижней мантии (~2000–2500 К) (рис. 1), следовательно, можно предполагать, что кубический CaSiO_3 стабилен во всей нижней мантии Земли.

Таблица 1

Обобщенные результаты исследований фазовой стабильности CaSiO_3

Источник информации	Результат	Метод исследования
[Ono et al., 2004; Kurashina et al., 2004]	Стабильна тетрагональная модификация (при низких T), при высоких — кубическая	Эксперимент
[Li et al., 2006]	Переход: ромбическая фаза → тетрагональная → кубическая (при повышении температуры)	MD
[Jung, Oganov, 2005]	Переход: ромбическая фаза → тетрагональная (при 14,2 ГПа)	DFT
[Shim et al., 2002]	Стабильна тетрагональная модификация	Эксперимент
[Magyari-Kope, 2002]	Стабильна ромбическая модификация	LDA
[Stixrude et al., 1996]	Стабильна тетрагональная фаза; кубическая модификация нестабильна во всем изученном диапазоне давления	LDA

Примечание. MD — расчеты из первых принципов методом молекулярной динамики; DFT — расчеты из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности; LDA — расчеты из первых принципов в приближении локальной электронной плотности.

В настоящее время наиболее достоверными считаются три возможных механизма вхождения атомов Al в структуру Pv [Akber-Knutson et al., 2005]:

1) $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{Al}$ с сохранением баланса зарядов (CCM — charge couple mechanism);

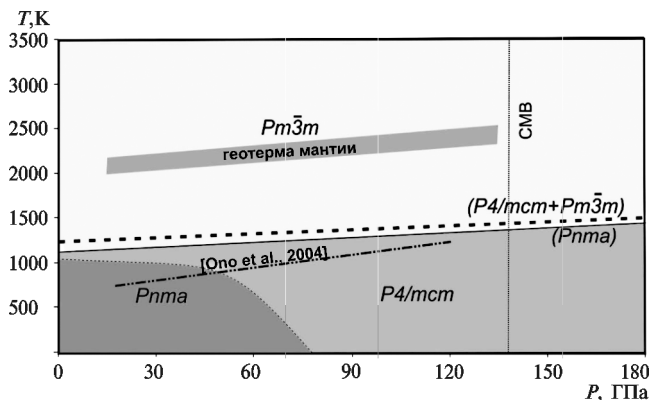


Рис. 1. CaSiO_3 фазовая диаграмма по данным атомистического расчета с использованием модели потенциалов 1 [Урусов, Еремин, 2012]. Пунктиром показана предсказанная граница перехода $Pm-3m \leftrightarrow Pnma$ по модели 2 [Pedone et al., 2006], штрих-пунктирная — граница перехода к кубической $Pm-3m$ модификации по экспериментальным данным [Ono et al., 2004].

CMB — граница нижней мантии и ядра

2) $\text{Si} + \text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{Al} + \text{Al} + \text{V}_\text{O}$, где для сохранения баланса зарядов вводится вакансия в позицию кислорода (OVM — oxygen vacancy mechanism);

3) $\text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{H}$ с использованием протона для соблюдения баланса зарядов (AlHM — aluminium hydrogen mechanism).

Результаты исследований многих групп ученых (например, [Yamamoto et al., 2003; Zhang et al., 1999]) показали, что Al более «растворим» в Pv по механизму CCM, причем наиболее энергетически выгодно замещение, когда Mg и Si образуют ассоциат, находясь в соседних позициях. При этом Pv может содержать до 10 масс.% Al_2O_3 . Изоморфная емкость Ca-Pv по алюминию изучена слабо.

Целью настоящей работы явилась проверка предсказательных возможностей используемых расчетных моделей путем теоретического подтверждения фазовой диаграммы CaSiO_3 во всей термодинамической обстановке мантии Земли, уточнение механизмов и энергетики вхождения Al в структуры Pv и Ca-Pv, а также оценка изоморфных емкостей этих фаз по Al.

Методика моделирования. Расчеты кристаллических структур и фазовой диаграммы CaSiO_3 осуществлялись методами полуэмпирического и квантовохимического моделирования. Полуэмпирические расчеты проводились в программе GULP 4.0 [Gale, 2005] в P - T диапазоне от 0 до 180 ГПа и от 0 до 4000 К с использованием двух наборов потенциалов межатомного взаимодействия, хорошо зарекомендовавших себя при предсказании кристаллических структур и физических свойств оксидов и силикатов в широком диапазоне температуры и давления: модель 1 [Урусов, Еремин, 2012] и модель 2 [Pedone et al., 2006].

Расчеты с использованием модели 1 проводились с предварительной оптимизацией параметров потенциалов межатомного взаимодействия под исследуемые структуры. Оптимизированные значения параметров Букингема составили:

$Z_{Ca,Mg} = +1,26e; Z_{Si} = +2,52e; Z_{Al} = +1,89e;$
 $Z_O = -1,26e; A_{Ca-O} = 483,714581 \text{ эВ};$
 $\rho_{Ca-O} = 0,255 \text{ \AA}; A_{Si-O} = 249,974536 \text{ эВ};$
 $\rho_{Si-O} = 0,3205 \text{ \AA}; A_{Mg-O} = 266852,564282 \text{ эВ};$
 $\rho_{Mg-O} = 0,144815 \text{ \AA}; A_{Al-O} = 128627,49 \text{ эВ};$
 $\rho_{Al-O} = 0,144245 \text{ \AA}; A_{O-O} = 4048,394 \text{ эВ};$
 $\rho_{O-O} = 0,2704 \text{ \AA}.$

В рамках модели 2 использовались потенциалы Морзе без дополнительной оптимизации параметров; заряды атомов в этой модели были следующими: $Z_{Ca,Mg} = +1,2e; Z_{Si} = +2,4e; Z_{Al} = +1,8e; Z_O = -1,2e$. Дополнительно к атомистическим вычислениям были проведены расчеты из первых принципов в базе плоских волн с использованием программного пакета Quantum-Espresso [Giannozzi et al., 2009], который основан на приближении локальной электронной плотности и метода псевдопотенциалов. Расчеты выполнены в обобщенном градиентном приближении (GGA) электронной плотности с использованием ультрамягких псевдопотенциалов [Vanderbilt, 1990] взаимодействия ядер с валентными электронами. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран функционал PW91 [Perdew, Wang, 1992]. Энергии обрезания волновых функций составляли 80–100 Ry, плотности заряда — 320–400 Ry. При релаксации структур использовалась решетка волновых векторов $2 \times 2 \times 2$. Сходимость расчетов контролировалась параметром 10^{-10} Ry для полной энергии электронов E_{tot} и менее 0,005 эВ/Å для сил на атомах.

В работе моделировались три наиболее вероятные [Caracas, Wentzcovitch, 2005] высокобарные модификации $CaSiO_3$ — кубическая с пространственной группой $Pm-3m$, тетрагональная $I4/mcm$ и ромбическая $Pnma$ (табл. 2, рис. 2) и одна модификация $MgSiO_3$ перовскита (ромбический бриджманит).

Моделирование дефектов в структурах Pv и Ca-Pv осуществлялось тремя различными способами: 1) с использованием стандартной процедуры расчета точечных дефектов методом

Таблица 2

Структурные характеристики исследуемых модификаций $CaSiO_3$, по [Caracas, Wentzcovitch, 2005]

Простран- ственная группа симметрии, изображение	Пара- метры элемен- тарной ячейки, Å	Позиции атомов				
		атом	символ Вайкоффа	x	y	z
<i>Pnma</i>	$a=5,0083$ $b=7,0858$ $c=5,0243$	Ca	4c	0,5106	0,25	0,0022
		Si	4a	0	0	0
		O1	8d	0,2656	0,0214	0,2344
		O2	4c	0,9983	0,25	0,9584
<i>I4/mcm</i>	$a=4,6368$ $c=6,7240$	Ca	4b	0	0,5	0,25
		Si	4c	0	0	0
		O1	4a	0	0	0,25
		O2	8h	0,2124	0,7124	0
<i>Pm-3m</i>	$a=3,2221$	Ca	1b	0,5	0,5	0,5
		Si	1a	0	0	0
		O	3d	0,5	0	0

Мотта–Литтлтона [Gale, 2005] с радиусами вложенных сфер r_1 и r_2 , равными 8,5 и 18,5 Å соответственно; 2) моделированием в сверхъячейках различной размерности, содержащих от 540 до 1280 атомов. В качестве оптимального размера были выбраны сверхъячейки $5 \times 5 \times 5$ для $CaSiO_3$ и $3 \times 3 \times 3$ для $MgSiO_3$. При моделировании в сверхъячейках расчеты проводились как с локальным ассоциатом точечных дефектов, так и с изолированными дефектами, разнесенными друг от друга по пространству сверхъячейки на значительное расстояние; 3) квантовохимическим расчетом с использованием сверхъячеек, содержащих 40 и 60 атомов для $CaSiO_3$ и 40 и 80 атомов для $MgSiO_3$. В этом случае для оценки энергии формирования вакансии кислорода использовалась формула [Chibisov, 2015]:

$$E_f^O = E_{def} - E_{perf} + \frac{1}{2} E_{O_2}, \tag{1}$$

где E_{def} — энергия кристалла с дефектом, E_{perf} — энергия идеального кристалла (без дефекта), E_{O_2} — энергия молекулы кислорода.

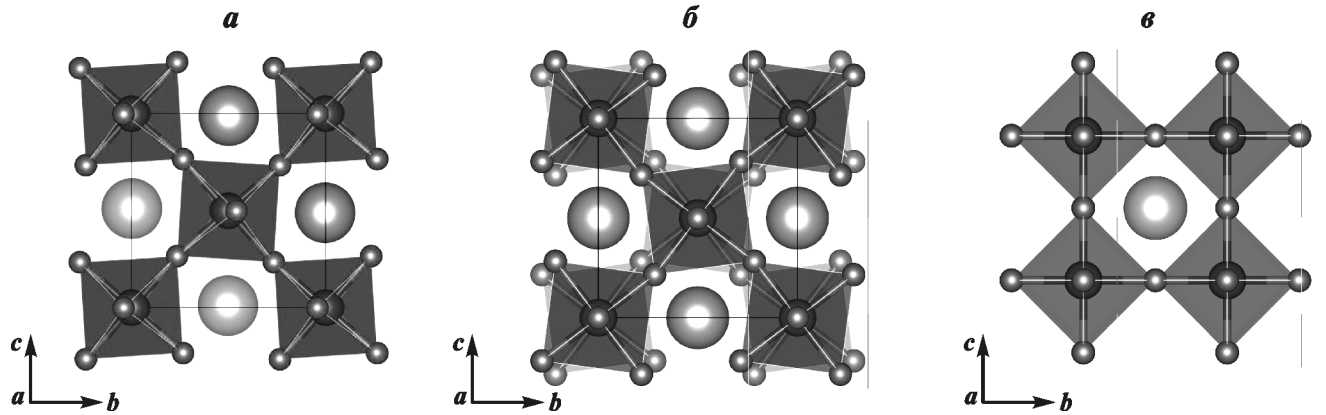


Рис. 2. Исследуемые модификации $CaSiO_3$: а — $Pnma$, б — $I4/mcm$, в — $Pm-3m$. Светло-серое — атомы Ca, темно-серое — октаэдры SiO_6

Для расчета энергии замещения атома Al в катионной позиции (Mg, Si) использовалась формула:

$$E_f^{Al \rightarrow Cat} = E_{def} - E_{perf} + E^{free}(Cat) - E^{free}(Al), \quad (2)$$

где $E^{free}(Cat)$ — полная энергия атома (Mg, Si), а $E^{free}(Al)$ — полная энергия атома Al.

Результаты исследований и их обсуждение.

Проведенные атомистические расчеты с использованием двух моделей потенциалов межатомного взаимодействия позволили построить фазовую диаграмму $CaSiO_3$ (рис. 2), которая неплохо коррелирует с литературными данными [Kurashina et al., 2004; Ono et al., 2004; Li et al., 2005]. Заметим, что рассчитанные энергии Гиббса для тетрагональной и кубической модификаций различаются менее чем на 1 эВ, что затрудняет выделение областей стабильности данных модификаций на фазовой диаграмме и объясняет существование достаточно противоречивых результатов в научной литературе по рассматриваемому вопросу.

Энергетика изолированных дефектов для $CaSiO_3$ и $MgSiO_3$ была рассмотрена при различных термодинамических параметрах. Результаты расчетов показали, что для $MgSiO_3$ наиболее выгодной является схема ССМ, а для $CaSiO_3$ — схема OVM. Энергии вхождения примеси Al, рассчитанные методом Мотта–Литтлтона и моделированием в сверхъячейках, неплохо коррелируют между собой и различаются в пределах 1 эВ. Энергии вхождения для Mg-Pv находятся в диапазоне от 4 до 4,47 эВ в интервале давления 0–140 ГПа соответственно, а для Ca-Pv — 40,1–39,7 эВ (табл. 3). По результатам квантовохимического моделирования при нулевом давлении энергия вхождения Al в Mg-Pv по ССМ механизму составляет 4,62 эВ, а в Ca-Pv по OVM — 9,43 эВ, что качественно согласуется с результатами полуэмпирического моделирования.

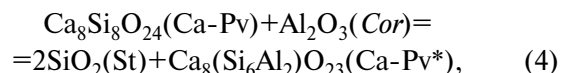
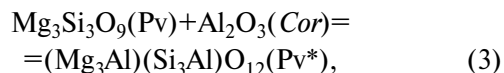
Таблица 3

Энергии ассоциата дефектов по методу расчета в сверхъячейках $5 \times 5 \times 5$ для $CaSiO_3$ и $3 \times 3 \times 3$ для $MgSiO_3$ по ССМ- и OVM-механизмам соответственно

P , ГПа	$MgSiO_3$, E , эВ	$CaSiO_3$, E , эВ
20	4,05	40,07
50	4,24	40,23
100	4,40	39,99
130	4,47	39,71

Различие в энергиях вхождения атомов Al в Mg- и Ca-перовскиты составляет 39–40 эВ (при температуре 0 К) во всем диапазоне исследуемых давлений приводит к резкому предпочтению вхождения Al в $MgSiO_3$, чем в $CaSiO_3$. Значения модулей упругости, плотностей и объемов ячеек для $CaSiO_3$, содержащих атомы Al во всем диапазоне исследуемых давлений, превышают значения данных величин для $MgSiO_3$.

Для количественной оценки вхождения атомов Al в структуры Ca- и Mg-перовскитов использовались следующие обменные реакции для ССМ- и OVM-механизмов соответственно:



где Cor — фаза состава Al_2O_3 , St — фаза состава SiO_2 , а Pv^* и $Ca-Pv^*$ — Al-содержащие перовскитовые фазы. Отметим, что в этих реакциях использовались структурные типы, устойчивые при конкретных значениях P – T геотермы мантии Земли. С использованием программы Binar [Урусов, Еремин, 2012] сконструирована сверхъячейка с заданным количеством атомов примеси таким образом, чтобы максимально приблизить распределение атомов Al по катионным позициям к статистическому распределению. Для $MgSiO_3$ была сконструирована сверхъячейка $4 \times 4 \times 2$, содержащая 640 атомов, с последующей заменой 32 атомов Mg (25%) на Al. Значение критерия неупорядоченности χ^2 для оптимальной конфигурации, использованной в расчетах, составило 2,01. Вхождение 32 атомов Al осуществлялось в позициях Si, сопряженных с положениями атомов Al в позициях Mg.

Полученные энергии ассоциатов дефектов, отвечающих номинальным компонентам, позволили рассчитать свободные энергии обменных реакций (3) и (4). Свободные энергии всех фаз, участвующих в реакциях, рассчитаны в рамках одной модели потенциалов межатомного взаимодействия. Необходимо отметить, что стандартное состояние отвечает компонентам, выбранным в качестве формульных единиц. Термодинамические константы реакций (3) и (4) определялись соотношением активностей компонентов

$$K_1 = \frac{a_{(Mg_3Al)(Si_3Al)O_{12}}}{a_{Mg_3Si_3O_9}}, \quad K_2 = \frac{a_{Ca_8(Si_6Al_2)O_{23}}}{a_{Ca_8Si_8O_{24}}}, \quad (5)$$

и рассчитывались через свободные энергии всех фаз и компонентов реакции

$$\lg K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{2,3RT}. \quad (6)$$

Мольные доли алюминия (табл. 4), который может изоморфно входить в структуры Ca- и Mg-перовскитов, рассчитаны в приближении идеального смешения. Как видно из табл. 4, максимальная концентрация Al в Pv растет с глубиной и достигает 2,41 мол.% при $P=120$ ГПа и $T=2400$ К. В отношении Ca-Pv можно сделать вывод о том, что эта фаза не может являться резервуаром Al в мантийной термодинамической обстановке.

Таблица 4

Расчет содержания Al в CaSiO_3 и MgSiO_3 при P – T параметрах геотермы мантии Земли

P , ГПа	T , К	MgSiO_3			CaSiO_3		
		ΔG , эВ	$\lg K$	мол.% Al	ΔG , эВ	$\lg K$	мол.% Al
30	2100	–0,77	–2,57	0,27	6	–14,40	4×10^{-13}
60	2200	–6,00	–2,24	0,58	7,49	–17,16	$6,98 \times 10^{-16}$
90	2300	–7,49	–1,92	1,21	8,65	–18,95	$1,1 \times 10^{-17}$
120	2400	–8,65	–1,62	2,41	18	–37,79	10^{-30}

Примечания. ΔG — энергии Гиббса реакций (эВ), K — константы равновесия.

Выводы. 1. Двумя независимыми моделями потенциалов межатомного взаимодействия воспроизведена, в хорошем согласии с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геология мантии Земли. М.: ГЕОС, 2010. 140 с.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. С. 18–29.

Akber-Knutson S., Steinle-Neumann G., Asimow P.D. Effect of Al on the sharpness of the MgSiO_3 perovskite to post-perovskite phase transition // *Geophys. Res. Lett.* 2005. Vol. 32. L14303.

Caracas R., Wentzcovitch R. CaSiO_3 perovskite at lower mantle pressures // *Geophys. Res. Lett.* 2005. Vol. 32. L06306.

Chibisov A.N. Computer simulation of the point defect formation in MgSiO_3 -based ceramic materials // *J. Struct. Chem.* 2015. Vol. 56, N 3. P. 454–457.

Eremine 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 // *Crys. Rep.* Vol. 61, N 3. P. 432–442.

Gale J.D. GULP: Capabilities and prospects // *Z. Krist.* 2005. Vol. 220. P. 552–554.

Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. Vol. 21, N 39. P. 395–502.

Irifune T. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle // *Lett. Nature.* 1994. Vol. 370. P. 131–133.

Irifune T., Tsuchiya T. Mineralogy of the Earth — phase transitions and mineralogy of the lower mantle // *Treatise on Geophysics*. Vol. 2. Elsevier, 2007. P. 33–62.

Jung D.Y., Oganov A.R. Ab initio study of the high-pressure behavior of CaSiO_3 perovskite // *Phys. Chem. Minerals.* 2005. Vol. 32. P. 146–153.

Kurashina T., Hirose K., Ono S. et al. Phase transition in Al-bearing CaSiO_3 perovskite: implications for seismic discontinuities in the lower mantle // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 2004. Vol. 145. P. 67–74.

Li L., Weidner D.J., Brodholt J. et al. Phase stability of CaSiO_3 perovskite at high pressure and temperature: Insights

фазовая диаграмма CaSiO_3 в диапазоне давления от 0 до 180 ГПа и температуры от 0 до 3500 К.

2. Рассчитана энергетика вхождения Al в Pv и Ca-Pv при давлениях и температурах, соответствующих геотерме мантии. Показано, что для Pv определяющим является ССМ-механизм, а для Ca-Pv — OVM, причем ассоциаты более предпочтительны, чем комбинации изолированных дефектов. Во всем P – T диапазоне энергии вхождения примесей в Pv на порядок меньше соответствующих значений для Ca-Pv. Результаты полуэмпирического и квантовохимического моделирования качественно коррелируют между собой.

3. Оцененные значения изоморфной емкости MgSiO_3 по Al в термодинамических условиях мантии Земли составили до 2,5 мол.%.

4. Показано, что изоморфная емкость CaSiO_3 по Al ничтожна, что означает невозможность ее рассмотрения в качестве резервуара для вхождения атомов Al в P – T условиях мантии Земли.

from ab initio molecular dynamics // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 2006. Vol. 155. P. 260–268.

Magyari-Köpe B., Vitos L., Grimvall G. et al. Low-temperature crystal structure of CaSiO_3 perovskite: An ab-initio total energy study // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. 193107.

Ono S., Ohishi Y., Mibe K. Phase transition of Ca-perovskite and stability of Al-bearing Mg-perovskite in the lower Mantle // *Amer. Mineral.* 2004. Vol. 89. P. 1480–1485.

Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C. et al. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 11780–11795.

Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45. 13244.

Ringwood A.E. Composition and Petrology of the Earth's Mantle. McGraw-Hill Company, US, 1975. 672 p.

Shim S.-H., Jeanloz R., Duffy T.S. Tetragonal structure of CaSiO_3 perovskite above 20 GPa // *Geophys. Res. Lett.* 2002. Vol. 29, N 24. P. 21–66.

Stixrude L., Cohen R.E., Rici Y., Krakauer A. Prediction of phase transition in CaSiO_3 perovskite and implications for lower mantle structure // *Amer. Mineral.* 1996. Vol. 81. P. 1293–1296.

Swamy V., Dubrovinsky L.S. Thermodynamic data for the phases in the CaSiO_3 system // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1997. Vol. 61. P. 1181–1191.

Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41. P. 7892–7895.

Yamamoto T., Yuen D.A., Ebisuzaki T. Substitution mechanism of Al ions in MgSiO_3 perovskite under high pressure conditions from first-principles calculations // *Earth and Planet. Science Lett.* 2003. Vol. 206. P. 617–625.

Zhang J., Weidner D.J. Thermal Equation of State of Aluminum-Enriched Silicate Perovskite // *Sci.* 1999. Vol. 284. P. 782–784.