

Wykorzystanie mechaniki kwantowej w geofizyce — stałe sprężyste forsterytu w wysokich ciśnieniach (wyniki wstępne)

Paweł T. Jochym*, Piotr Krzywiec**

Uzyskano bardzo wysoką zgodność obliczonych równowagowych stałych sieci forsterytu z wartościami znanymi z pomiarów laboratoryjnych. Obliczenia zostały przeprowadzone przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT) w ramach uogólnionego przybliżenia gradientowego (GGA). Uzyskano również generalnie dobrą zgodność zmian gęstości forsterytu wraz ze wzrostem ciśnienia z modelami globu.

Słowa kluczowe: oliwin, stałe sprężyste, wysokie ciśnienia, mechanika kwantowa, geofizyka

Paweł T. Jochym & Piotr Krzywiec — **Application of quantum mechanics in geophysics — forsterite elastic constants under high pressure (preliminary results)**. *Prz. Geol.*, 48: 683–688.

Summary. Preliminary results of calculation of selected elastic constants of olivine (forsterite — Mg_2SiO_4) under high pressure are presented. Pressures in the 0–80 GPa have been used. Density and bulk modulus as a function of pressure have been calculated as well. All calculations have been performed using Density Functional Theory (DFT) within Generalized Gradient Approximation Framework (GGA). Application of obtained results for interpretation of deep geophysical studies was discussed.

Key words: olivine, elastic constants, high-pressure, quantum mechanics, geophysics

W ostatnich latach nastąpił, w tym również w Polsce, znaczny rozwój metod sejsmicznych, pozwalających na rozpoznanie głębszych partii skorupy i płaszcza Ziemi (Guterch i in., 1994, 1999; Snyder & Hobbs, 1998). W związku ze znaczeniem właściwości sprężystych minerałów i skał dla propagacji fal sejsmicznych coraz bardziej istotne staje się zagadnienie ich ilościowego określania w wysokich ciśnieniach i temperaturach, charakterystycznych dla dolnej skorupy i płaszcza. Parametry te na ogół określa się w sposób pośredni na drodze modelowań sejsmicznych (Guterch i in., 1994), często integrując wyniki prac sejsmicznych z rezultatami badań grawimetrycznych (Grabowska & Perchuć, 1985; Kozlovskaya & Yliniemi, 1999). Od wielu lat stosuje się również techniki inwersji w analizie fal sejsmicznych w celu stworzenia modelu Ziemi, zgodnego z powierzchniowymi obserwacjami danych geofizycznych (Birch, 1964; Press, 1970; Dziewoński, Hales & Lapwood, 1975; Snyder & Hobbs, 1998; Masters & Shearer, 1995). W przypadku badań sejsmicznych w obszarach orogenicznych mamy czasem — w wypadku wysokiego stopnia postorogenicznego wyniesienia izostatycznego i erozji — do czynienia z sytuacją, w której wyniki laboratoryjnych pomiarów petrofizyczno-petrologicznych skał magmowych i metamorficznych odsłaniających się na powierzchni mogą być ekstrapolowane na duże głębokości i mniej lub bardziej bezpośrednio wykorzystywane do interpretacji danych sejsmicznych (Burlini, 1994; Zappone, 1994). W przypadku głębokich danych sejsmicznych z środkowej i północnej Polski bezpośrednie informacje o własnościach sprężystych skał budujących głębsze partie skorupy i płaszcza nie są oczywiście dostępne ze względu na miększą pokrywę osadową basenu permsko-mezozoicznego. Taka sytuacja powoduje, iż należy poszukiwać innych metod bezpośredniego określania parametrów i

właściwości sprężystych decydujących o sposobie propagacji fal sejsmicznych.

Właściwości fizyczne minerałów i skał poddanych działaniu wysokich ciśnień i temperatur są ciągłym obiektem zainteresowania nauk o Ziemi. Dzieje się tak ze względu na bezpośredni wpływ różnych parametrów fizycznych skał budujących poszczególne warstwy Ziemi na mierzone z powierzchni dane geofizyczne dostarczające informacje o głębokiej budowie naszego globu i zachodzących w jego wnętrzu procesach geodynamicznych (Teisseyre, 1983; Mereu i in., 1989; Banda & Cloetingh, 1992). I tak np. regionalne i lokalne zmiany gęstości wpływają na rejestrowane z powierzchni ziemi zmiany siły ciężkości i rozkłady anomalii grawimetrycznych (Królikowski & Petecki, 1997; Grabowska i in., 1998), zmiany podatności magnetycznej określają rozkłady pola magnetycznego (Grabowska & Koblański, 1992), zmiany przewodnictwa cieplnego wpływają na rozkład pola termicznego Ziemi (Čermak i in., 1989; Majorowicz, 1984), czy wreszcie zmienność właściwości sprężystych skał wpływa na sposób propagacji fal sejsmicznych (Bath, 1979; Hanyga, 1984). Właściwości sprężyste minerałów i skał mają również podstawowe znaczenie dla przebiegu różnego rodzaju procesów geodynamicznych, takich jak np. uginanie płyt litosferycznych w strefach subdukcji (por. Krzywiec & Jochym, 1997). W zakresie głębokości dostępnych bezpośredniej penetracji wiertniczej (kilka kilometrów) parametry te na ogół są wyznaczone poprzez laboratoryjne badania próbek rdzeni wiertniczych oraz ich korelację z wynikami pomiarów geofizyki wiertniczej (Plewa & Plewa, 1992). Inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku głębokich badań geofizycznych, których przedmiotem są głębsze partie skorupy, płaszcza i jądro Ziemi. Ze względu na oczywisty brak możliwości bezpośrednich badań parametrów fizycznych skał występujących obecnie na tak dużych głębokościach stosuje się metody pośrednie. Znaczna ich część bazuje na pomiarach laboratoryjnych próbek skał magmowych i metamorficznych dostępnych obecnie w odsłonięciach, bądź też występujących na mniejszych głębokościach, w zasięgu penetracji wiertni-

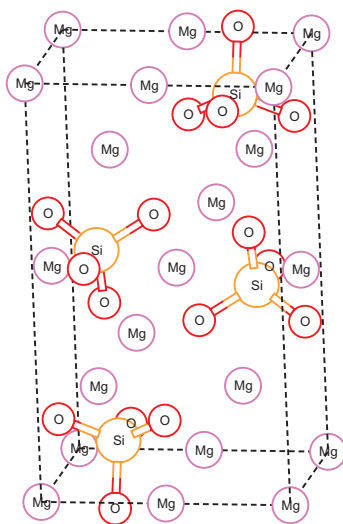
*Instytut Fizyki Jądrowej, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; e-mail: jochym@ifj.edu.pl

**Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: krzywiec@pgi.waw.pl

czej (por. Birch, 1960, 1961; Carmichael, 1982; Pinińska, 1997). W trakcie pomiarów laboratoryjnych symuluje się wysokie ciśnienia i temperatury, tak by warunki pomiarów przynajmniej częściowo odpowiadały warunkom *in situ*, w których znajdują się skały decydujące o mierzonych z powierzchni rozkładach pól geofizycznych (Dmowska & Hanyga, 1983). Techniki eksperymentalne pozwalają na badanie różnych właściwości, takich jak stałe sprężyste, podatności magnetyczne, struktura krystaliczna, oraz są podstawą do weryfikacji przewidywań teorii. Jednakże techniki te mają liczne ograniczenia: są kosztowne, a koszt gwałtownie rośnie przy przejściu do skrajnie dużych ciśnień. Bardzo trudno jest również wykonywać pomiary w wysokich ciśnieniach i temperaturach, co spowodowane jest takimi uwarunkowaniami jak: ograniczony czas pomiarowy, rozmiary aparatury ciśnieniowej czy też niewielki rozmiar próbek (Dmowska & Hanyga, 1983; Leliwa-Kopystyński, 1984a; Ho-kwang & Hemley, 1998).

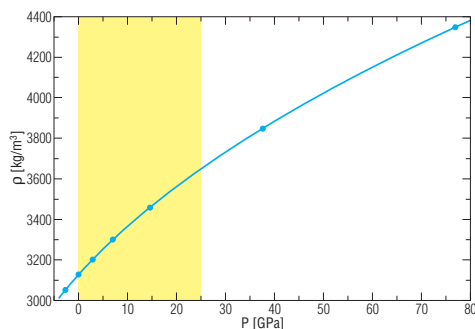
Nowe metody badawcze

Znaczny rozwój metod obliczeniowych fizyki ciała stałego zaowocował w ostatnich latach opracowaniem wielu procedur numerycznych, pozwalających na oblicza-



Ryc. 1. Schemat struktury krystalicznej forsterytu. Rozmiar okręgów związanych z poszczególnymi atomami jest schematyczny i nie odpowiada wielkości promieni jonowych

Fig. 1. Schematic forsterite crystallographic structure. Size of circles related to particular atoms is schematic and is not related to atomic radius

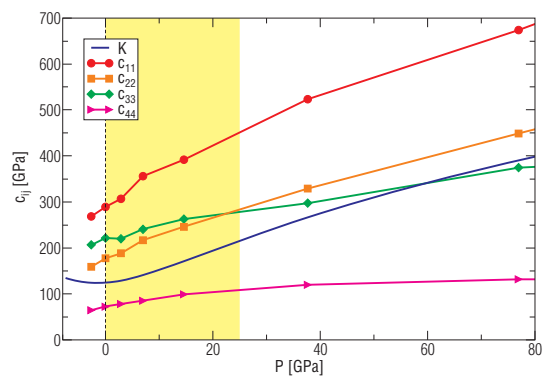


Ryc. 2. Gęstość forsterytu w funkcji ciśnienia. Żółtym prostokątem zaznaczono obszar ciśnieniowy występowania oliwiny
Fig. 2. Forsterite density as a function of pressure. Yellow rectangle — pressure area of olivine existence

nie właściwości fizycznych minerałów w oparciu o mechanikę kwantową (Stixrude i in., 1998; Jochym i in., 1998). W drugiej połowie lat dziewięćdziesiątych metody te zostały rozwinięte w stopniu pozwalającym na badania nad minerałami. W tym też czasie stały się dostępne niezbędne w tych obliczeniach środki techniczne w postaci komputerów o pamięciach liczonych w gigabajtach i dużej szybkości obliczeniowej. Większość dotychczasowych prac w omawianej dziedzinie koncentrowała się na względnie prostych substancjach, krystalizujących w strukturach o wysokiej symetrii. Dopiero w ostatnich latach pojawiają się w literaturze przedmiotu prace zajmujące się bardziej skomplikowanymi substancjami w rodzaju chalkopirytów czy też $MgSiO_3$.

Metody teoretyczne mają duże ograniczenia w zakresie stosowności do skomplikowanych przypadków takich jak wieloskładnikowe mieszaniny polikrystaliczne. Pozwalają one jednak na przeprowadzenie badań nad czystymi substancjami w warunkach nieosiągalnych dla technik eksperymentalnych: na przykład pod działaniem ciśnienia nawet rzędu 400 GPa. Co ważniejsze, koszt uzyskania rezultatów (koszt czasu obliczeniowego) jest zazwyczaj niezależny od np. zastosowanego ciśnienia czy temperatury, jako że są one jedynie parametrami rachunku. W przypadku badań laboratoryjnych wzrost ciśnienia i temperatury pociąga za sobą znaczny wzrost kosztów badań.

Metody obliczania właściwości fizycznych minerałów bazujące na mechanice kwantowej opierają się na bardzo niewielkiej liczbie danych doświadczalnych. Jedynymi danymi eksperymentalnymi wykorzystywanymi w obliczeniach są stałe fundamentalne (c , h , e , m_p , m_n , m_e — odpowiednio prędkość światła, stała Plancka, oraz ładunki i masy cząstek elementarnych), oraz początkowa struktura kryształu (grupa symetrii oraz pozycje atomów). W trakcie takich obliczeń nie są stosowane żadne metody dopasowywania parametrów do wyników doświadczalnych, jako że procedury te nie mają żadnych swobodnych parametrów. Fakt ten pozwala na dokonywanie przewidywań w przypadku braku jakichkolwiek danych eksperymentalnych, a także uwalnia te przewidywania od wpływu ewentualnych dowolności interpretacyjnych. Z tego typu dowolnościami mamy do czynienia w przypadku modeli opartych na dopasowywaniu parametrów modelu do wyników doświadczeń.



Ryc. 3. Moduł ściśliwości objętościowej K i wybrane stałe sprężyste forsterytu w funkcji ciśnienia. Żółtym prostokątem zaznaczono obszar ciśnieniowy występowania oliwiny

Fig. 3. Forsterite bulk modulus and selected elastic constants as a function of pressure. Yellow rectangle — pressure area of olivine existence

Potencjalny ogromny zakres stosowalności technik obliczeniowych mechaniki kwantowej do problemów geofizycznych spowodował, iż podjęto próbę określenia możliwości wykorzystania tych technik obliczeniowych w celu teoretycznego wyznaczenia stałych sprężystych minerałów skałotwórczych.

Problematyka badawcza

Wstępne obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonano dla jednego z podstawowych minerałów skałotwórczych jakim jest oliwin czyli ortokrzemian magnezu i żelaza o ogólnym wzorze $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$. Oliwiny wraz z piroksenami i amfibolami stanowią ok. 16,5% głównych minerałów w skorupie ziemskiej (Best, 1995; Majerowicz & Wierchołowski, 1990). W niższych partiach globu, w obrębie płaszcza, udział oliwinu staje się jeszcze większy, gdyż najprawdopodobniej stanowi on nawet 60% skał górnego płaszcza zbudowanego z perydotytów i eklogitów (Agee, 1998; Czechowski, 1994; McDonough & Rudnick, 1998; Polański, 1988; Ringwood, 1975). Wraz ze wzrostem głębokości czyli ze wzrostem temperatury i ciśnienia oliwin ulega przemianom fazowym — najpierw w fazę β , a później w spinel (Agee, 1998; Akaogi i in., 1989; Katsura & Ito, 1989; Leliwa-Kopystyński & Bakun-Czubarow, 1983; Polański, 1988). Ze względu na tak duże znaczenie oliwinu w budowie Ziemi badaniem jego właściwości fizycznych poświęcono wiele prac eksperymentalnych (Ahrens i in., 1971; Graham & Barsch, 1969; Kumazawa & Anderson, 1969; Olinger & Duba, 1971; Olinger & Halleck 1974; Schock, Olinger & Duba, 1972; Verma, 1960).

Jak wyżej wspomniano, oliwiny należą do szeregu izomorficznego między forsterytem czyli czystym krzemianem magnezu Mg_2SiO_4 a fajalitem czyli czystym krzemianem żelaza Fe_2SiO_4 . Opisane poniżej obliczenia wykonano dla forsterytu.

Właściwości fizyczne forsterytu obliczono dla ciśnień w zakresie od 0 do 80 GPa. Zakres ten pokrywa znaczną część ciśnień występujących we wnętrzu Ziemi (Leliwa-Kopystyński, 1984b). Zgodnie z akceptowanymi modelami fizycznymi naszego globu ciśnienia w jego obrębie zmieniają się od zera na powierzchni do ponad 350 GPa w jego centrum (Anderson, 1989; Birch, 1964; Dziewoński i in., 1975). Ciśnienia rzędu 80 GPa odpowiadają głębokości ok. 2000 km. Oznacza to, iż wykonane obliczenia odpowiadają zakresowi ciśnień występujących w obrębie całej skorupy aż po dolny płaszcz. Należy w tym miejscu podkreślić, iż oliwin po przejściu opisanych powyżej przemian fazowych w ciśnieniach ok. 23–25 GPa i temperaturach 1000–1500°C ulega rozpadowi na perovskit (MgSiO_3) i peryklaz (MgO) (Liu, 1976). Obliczenia wykonane dla szerszego przedziału ciśnień miały na celu wykazanie możliwości zastosowanych metod obliczeniowych do pokrycia pełnego zakresu geologicznie interesujących ciśnień występujących w obrębie skorupy i znacznej części płaszcza.

Obliczenia zostały przeprowadzone dla monokryształu forsterytu o strukturze ortorombowej (ryc. 1) mającej symetrię grupy Pbnm. Komórka elementarna forsterytu zawiera 28 atomów.

Metodyka obliczeń

Celem prowadzonych obliczeń było wyznaczenie czterech spośród dziewięciu stałych sprężystych forsterytu.

Stałe te na gruncie teorii krystalograficznej łączą moduł ścisłości objętościowej (ang. *bulk modulus*) K oraz moduł sztywności (*shear modulus*) μ poprzez następujący układ równań (Voigt, 1910):

$$9K = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31})$$

$$15\mu = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})$$

gdzie c_{ij} — stałe sprężyste danego minerału

Dla homogenicznych izotropowych ciał sprężystych prędkości sejsmicznych fal podłużnych (V_p) i poprzecznych (V_s), gęstość D oraz moduły ścisłości objętościowej K i sztywności μ są powiązane poprzez następujące równania (Christensen, 1982):

$$K = \sigma (V_p^2 - 4/3V_s^2)$$

$$\mu = \sigma V_s^2$$

$$\sigma = [r^2 - 2] / [2(r^2 - 1)], r = V_p/V_s$$

$$E = 2\mu (1 + \sigma)$$

gdzie: σ — współczynnik Poissona

E — moduł Younga

Jak z powyższego widać, znając 9 stałych sprężystych charakteryzujących dany minerał możemy obliczyć moduł ścisłości objętościowej K oraz moduł sztywności μ , a z kolei na ich podstawie — wartości prędkości fal podłużnych i poprzecznych. Moduł ścisłości objętościowej można też wyznaczyć posiłkując się jego związkiem z równaniem stanu kryształu (funkcją $P(V)$) w postaci: $K = -V dP/dV$. Zależność ta została wykorzystana w niniejszych obliczeniach.

Obliczenia zostały przeprowadzone przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (*Density Functional Theory* — DFT) w ramach uogólnionego przybliżenia gradientowego (*Generalized Gradient Approximation* — GGA). Procedura ta pozwala na wyznaczenie sił działających na atomy w dowolnej konfiguracji umieszczone w periodycznych warunkach brzegowych, czyli dla nieskończonego kryształu o zadanej budowie. W dużym uproszczeniu procedura ta polega na znalezieniu stanu podstawowego gazu elektronowego w kryształach, w którym prawdziwe jony zostają zastąpione przez zespoły jon-elektrony rdzenia a pozostałe elektrony powłok zewnętrznych są traktowane jako indywidualne cząstki kwantowe. Wyznaczenie funkcji falowych elektronów w tak zdefiniowanym układzie pozwala na wyznaczenie sił działających na jony w kryształach, a także na określenie całkowitej energii układu. Bardziej szczegółowy opis stosowanych technik znaleźć można w doskonałej pracy przeglądowej (Payene i in., 1992).

Obliczenia wykonano przy użyciu programu CASTEP, dokonując numerycznego rozwiązania równania Kohna-Shama (Lin i in., 1993; Goniakowski i in., 1996; Payene i in., 1992) pozwalającego na wyznaczenie struktury elektronowej stanu podstawowego kryształu. Podejście to jest obecnie jedyną metodą pozwalającą na przeprowadzenie obliczeń dla kryształów zawierających kilkadziesiąt atomów w komórce elementarnej. Procedura ta wymaga serii przybliżeń. I tak obliczenia zostały wykonane przy zastosowaniu ultramiękkich pseudopotencjałów w celu opisanego oddziaływania elektronów walencyjnych z jonami. Energia wymiany została wyliczona przy użyciu uogólnionego przybliżenia gradientowego (GGA). Sumowania po strefie Brillouina zostały przeprowadzone przy użyciu siatki o rozmiarze $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ wygenerowanej przy pomocy schematu Monkhorsta-Packa (Monkhorst & Pack, 1976). Na podstawie tak wyznaczonych funkcji falowych wyliczono siły działające na atomy i komórkę elementarną, a także okre-

ślono energię całkowitą danej konfiguracji. Znajomość tych wielkości pozwala dokonać minimalizacji energii układu, a zatem odnaleźć równowagową geometrię kryształu przy zadanych warunkach. W ten sposób możemy wyznaczyć wielkości takie jak: stałe sprężyste lub równanie stanu dla różnych wartości zewnętrznego ciśnienia w warunkach statycznych czyli dla temperatury $T = 0$ K. Uzyskiwane w ten sposób wyniki są zatem niskotemperaturową granicą rozpatrywanych wielkości. W połączeniu z możliwymi do wyznaczenia eksperymentalnie zależnościami badanych wielkości od temperatury, znajomość granicy wysokociśnieniowej prowadzi do możliwości dokonania ekstrapolacji uzyskanych wyników na obszar wysokich ciśnień i temperatury. Niemożność prostego uwzględnienia niezerowych temperatur jest główną wadą omawianego podejścia. Aby było możliwe uwzględnienie niezerowych temperatur, konieczne będzie zbudowanie modelu uwzględniającego czynnik temperatury bazującego na obecnych wynikach w celu ustalenia wartości swobodnych parametrów w $T = 0$ K. Możliwość jednoczesnego uwzględnienia w czasie obliczeń wysokich ciśnień i temperatur powinno pozwolić na teoretyczny opis takich zjawisk jak np. przejścia fazowe, bardzo istotnych dla problemów głębokiej budowy Ziemi (por. Agee, 1998). Również zmiany właściwości sprężystych minerałów i w efekcie — prędkości fal sejsmicznych, zależą tak od wzrostu ciśnienia jak i od wzrostu temperatury (Anderson & Isaak, 1995), i z tego względu przyszłe prace mierzące do opracowania pełnej metodyki obliczeń kwantowych w wysokich ciśnieniach i temperaturach mają ogromne znaczenie.

Wyniki

Opisana powyżej procedura pozwoliła na wyznaczenie równowagowych stałych sieci forsterytu przy ciśnieniu $P = 0$ GPa: $a = 4,7708 \text{ \AA}$, $b = 10,3497 \text{ \AA}$ i $c = 6,0505 \text{ \AA}$. Wartości tych stałych wyznaczonych laboratoryjnie metodami dyfrakcji rentgenowskiej wynoszą odpowiednio $a = 4,756 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 10,195 \pm 0,005 \text{ \AA}$ i $c = 5,981 \pm 0,010 \text{ \AA}$ (Yoder & Sahara, 1957). Jak widać, stałe sieci obliczone metodami mechaniki kwantowej są bardzo zbliżone do wyników pomiarów laboratoryjnych, a różnica nie przekracza 1,5%. Rozbieżność ta jest efektem pominięcia w procedurze rachunkowej oddziaływania Van der Waalsa. Uwzględnienie tego oddziaływania nie jest jak dotąd możliwe w ramach stosowanej metody. Oddziaływanie Van der Waalsa jest związane z występowaniem fluktuacji gęstości elektronowej, natomiast wykonane obliczenia dotyczą konfiguracji statycznej układu i nie uwzględniają możliwości pojawienia się fluktuacji. Można jednak stwierdzić, że tak duża zgodność wyników obliczeń mechaniczno – kwantowych z wynikami eksperymentalnymi stanowi bezpośredni dowód na możliwość stosowania tego typu technik obliczeniowych do określania parametrów fizycznych minerałów. Powtarzając opisane obliczenia dla różnych ciśnień uzyskaliśmy przebieg zmian gęstości w funkcji ciśnienia (ryc. 2), oraz zmian modułu ściśliwości objętościowej w funkcji ciśnienia (ryc. 3). Jak widać, na obu wykresach zaznaczono na osi poziomej zakres ciśnień od wartości poniżej zera do ciśnienia 80 GPa. Wynika to z faktu, iż użyta metoda nie jest ograniczona eksperymentalną możliwością zrealizowania ujemnych ciśnień hydrostatycznych. Stąd na wykresie mamy również ciśnienia ujemne. Zastosowanie takich niefizycznych ciśnień służy poprawieniu jakości dopasowań wielomianowych w okoli-

cy zera, a także może służyć wyznaczeniu wytrzymałości monokryształu na rozrywanie, o ile zamienimy ciśnienie hydrostatyczne na np. jednoosiowe rozciąganie.

Powyższy sposób postępowania można rozszerzyć w celu wyznaczenia stałych sprężystych kryształu jako funkcji ciśnienia. Wymaga to wyliczenia naprężeń wywołanych w kryształach przez jego deformację. Aby móc wyznaczyć wszystkie 9 stałych sprężystych, jakimi charakteryzuje się kryształ o symetrii ortorombowej, musimy wyznaczyć odpowiedź kryształu na deformację ścinającą i skracającą we wszystkich trzech osiach kartezjańskiego układu współrzędnych. Zastosowana procedura obliczeniowa pozwala wyznaczyć, dla dowolnej zadanej geometrii kryształu, pełny tensor naprężeń. Znając deformację jaka doprowadziła do wystąpienia takich sił możemy ułożyć układ równań liniowych przedstawiających kompletne prawo Hook'a dla kryształu o znanej symetrii:

$$s_i = c_{ij} u_j$$

gdzie s_i oraz u_j są odpowiednio wektorami napięć i odkształcenia.

W ogólnym przypadku układ ten jest nadokreślony, a zatem nie ma rozwiązań dokładnych. Standardowym zabiegiem stosowanym w takich sytuacjach jest poszukiwanie rozwiązań spełniających układ równań w sensie metody najmniejszych kwadratów. Metodą numeryczną pozwalającą łatwo znaleźć takie rozwiązania jest metoda dekompozycji wartości osobliwych (SVD) (Press i in., 1988). Zastosowanie tej metody pozwoliło na wyznaczenie czterech stałych sprężystych (c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{44}) forsterytu w funkcji ciśnienia. Zależność tą przedstawia ryc. 3.

Analizując uzyskane wyniki możemy zaobserwować monotoniczny wzrost wartości modułu ściśliwości objętościowej K od 120 GPa dla zerowego ciśnienia do 400 GPa dla ciśnienia 80 GPa. Równocześnie można zaobserwować równie szybki wzrost wyznaczonych stałych sprężystych. Wyznaczenie wszystkich dziewięciu stałych sprężystych wymaga uwzględnienia w obliczeniach dodatkowych rodzajów deformacji kryształu. Wyznaczenie wszystkich dziewięciu stałych sprężystych w zakresie ciśnień 0–150 GPa jest obecnie przedmiotem dalszych prac. Dopiero po ich wyznaczeniu możliwe będzie obliczenie zmian prędkości poprzecznych i podłużnych fal sejsmicznych charakterystycznych dla forsterytu.

Obliczona gęstość forsterytu rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia od ok. 3000 kg/m^3 do prawie 4400 kg/m^3 (dla ciśnienia 80 GPa). Ten zakres zmienności jest generalnie zgodny z akceptowanymi obecnie modelami budowy wnętrza Ziemi (Anderson, 1989; Birch, 1964; Dziewoński i in., 1975; Leliwa-Kopystyński, 1984b; Press, 1970). Zgodność ta pozwala na postawienie tezy, iż obliczenia wykonane za pomocą mechaniki kwantowej — po opracowaniu pełnej metodyki zastosowania tych obliczeń do zagadnień geofizycznych — będą mogły w przyszłości dostarczyć wyników przydatnych w interpretacji budowy Ziemi w oparciu o dane geofizyczne.

Podsumowanie

Jak pokazały wstępne obliczenia wybranych stałych sprężystych forsterytu w wysokich ciśnieniach, metody mechaniki kwantowej mogą być stosowane w zagadnieniach bardzo istotnych dla głębokich badań geofizycznych. Pozwalają one w stosunkowo prosty sposób określić wybrane parametry charakteryzujące dany minerał i deter-

minujące mierzone na powierzchni Ziemi pola geofizyczne. Po obliczeniu wszystkich stałych sprężystych istotnych minerałów (i związanych z nimi prędkości fal sejsmicznych) w funkcji ciśnienia w celu pełniejszego określenia przydatności tych metod obliczeniowych w geofizyce konieczne będzie szczegółowe porównanie wartości obliczonych z dostępnymi wynikami pomiarów laboratoryjnych oraz z modelami wnętrza Ziemi. Wówczas precyzyjniej określić będzie można przydatność mechaniki kwantowej i obliczeń *ab initio* dla rozwiązywania problemów geofizycznych. Wysoka zgodność stałych sieci krystalicznych obliczonych metodami *ab initio* z wynikami badań laboratoryjnych, oraz zgodność obliczonych zmian gęstości z modelami globu sugeruje, iż zastosowanie mechaniki kwantowej do problemów głębokiej geofizyki może być bardzo szerokie.

Przyszłe kierunki badań przy zastosowaniu obliczeń mechaniczno-kwantowych to:

□ pracowanie metodyki obliczania wszystkich stałych sprężystych i obliczania przy ich pomocy prędkości podłużnych i poprzecznych fal sejsmicznych;

□ możliwość bezpośredniego uwzględniania niezerowych temperatur w obliczeniach;

□ rozszerzenie zakresu rozważanych minerałów i uzupełnienie go o kryształy domieszkowane;

□ określenie prędkości podłużnych i poprzecznych fal sejsmicznych dla podstawowych minerałów skałotwórczych w wysokich temperaturach i ciśnieniach;

□ opracowanie metodyki obliczeń kwantowo-mechanicznych dla wyznaczania innych własności fizycznych minerałów takich jak np. podatność magnetyczna czy przewodność cieplna.

W efekcie opracowania pełnej metodyki zastosowania obliczeń kwantowo-mechanicznych do problemów geofizycznych można się spodziewać istotnego postępu w jakościowej i ilościowej zintegrowanej interpretacji różnego typu danych geofizycznych dostarczających bezcennych informacji o głębokich partiach naszego globu, niedostępnymi bezpośrednio badaniami.

Obliczenia zostały zrealizowane w ramach grantu obliczeniowego KBN/SGI ORIGIN 2000/IFJ/128/1998 przy użyciu komputerów ACK Cyfronet, Kraków. Część opisaną pracy była finansowana w ramach grantu KBN 2 PO3B 004 14. M. Jarosińskiemu, M. Narkiewiczowi, J. Nawrockiemu i S. Wybrańcowi (wszyscy Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa) oraz N. Bakun-Czubarow (Instytut Nauk Geologicznych PAN, Warszawa) dziękujemy za cenne uwagi do pierwszej wersji tego tekstu. E. Perchuciowi (Instytut Geofizyki PAN, Warszawa) i anonimowemu recenzentowi dziękujemy za wnikliwe recenzje.

Literatura

AGEE C.B. 1998 — Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone. [W:] Hemley R.J. (ed.), Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior. Miner. Soc. Amer., Rev. Mineral., 37: 165–203.
 AHRENS T.J., LOWER J.H. & LAGUS P.L. 1971 — Equation of State of Forsterite. Jour. Geoph. Res., 76: 518–528.
 AKAOGI M., ITO E. & NAVROTSKY A. 1989 — Olivine — modified spinel — spinel transitions in the system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 : calorimetric measurements, thermochemical calculations, and geophysical implications. Jour. Geoph. Res., 94: 15671–15685.
 ANDERSON D.L. 1989 — Theory of the Earth. Blackwell Scientific Publications.

ANDERSON O.L. & ISAAK D.G. 1995 — Elastic Constants of Mantle Minerals at High Temperature. [W:] Ahrens T.J. (ed.), A Handbook of Physical Constants — Mineral Physics & Crystallography. Amer. Geoph. Union Refer. Shelf, 2: 64–97.
 BANDA E. & CLOETINGH S. 1992 — Physical properties of the lithosphere. [W:] Blundell D., Freeman R. & Mueller S. (ed.), A Continent Revealed — The European Geotraverse. Cambridge Univ. Press: 71–80.
 BATH M. 1979 — Introduction to Seismology. Birkhauser, Basel–Boston–Stuttgart.
 BEST M.G. 1995 — Classification of Rocks and Their Abundance on the Earth. [W:] Ahrens T.J. (ed.), A Handbook of Physical Constants — Rock Physics and Phase Relations. Amer. Geoph. Union Refer. Shelf, 3: 1–7.
 BIRCH F. 1960 — The Velocity of Compressional Waves in Rocks to 10 Kilobars, Part 1. Jour. Geoph. Res., 65: 1083–1102.
 Birch F. 1961 — The Velocity of Compressional Waves in Rocks to 10 Kilobars, Part 2. Jour. Geoph. Res., 66: 2199–2224.
 BIRCH F. 1964 — Density and composition of mantle and core. Jour. Geoph. Res., 20: 4377–4388.
 BURLINI L. 1994 — A model for the calculation of the seismic properties of geologic formations. [W:] Montrasio A. & Sciesa E. (ed.) CROP — Alpi Centrali (Proceedings), Sondrio, 20–22 October 1993: 244–249.
 CARMICHAEL R.S. (ed.) 1982 — Handbook of Physical Properties of Rocks. CRC Press, Boca Raton.
 ČERMAK V., ŠAFANDA J. & GUTERCH A. 1989 — Deep temperature distribution along three profiles crossing the Teisseyre-Tornquist tectonic zone in Poland. Tectonophysics, 164: 151–163.
 CHRISTENSEN N.I. 1982 — Seismic velocities. [W:] Carmichael R.S. (ed.), Handbook of Physical Properties of Rocks, 1. CRC Press, Boca Raton: 2–228.
 CZECHOWSKI L. 1994 — Tektonika płyt i konwekcja w płaszczu Ziemi. PWN.
 DMOWSKA R. & HANYGA A. 1982 — Fizyka wysokich ciśnień i temperatur w zastosowaniu do geofizyki. [W:] Teisseyre R. (ed.), Fizyka i ewolucja wnętrza Ziemi, 1: PWN:14–36.
 DZIEWOŃSKI A.M., HALES A.L. & LAPWOOD E.R. 1975 — Parametrically simple Earth models consistent with geophysical data. Physics of Earth and Planetary Interiors, 10: 12–48.
 GONIAKOWSKI J., HOLENDER J.M., KANTOROVICH L.N., GILLAN M.J. & WHITE J.A. 1996 — Influence of gradient corrections on the bulk and surface properties of TiO_2 and SnO_2 . Phys. Rev., B53: 953.
 GRAHAM E.K. & BARSCH G.R. 1969 — Elastic Constants of Single-Crystal Forsterite as a Function of Temperature and Pressure. Jour. Geoph. Res., 74: 5949–5960.
 GRABOWSKA T. & PERCHUĆ E. 1985 — Gravimetric–seismic model of the Earth's crust in the region of southeastern Poland. Publ. Inst. Geoph., Pol. Acad. Sc., A-16(175): 43–56.
 GRABOWSKA T. & KOBLAŃSKI A. 1992 — Interpretation of magnetic anomalies along the EU-3 Geotranssect in Poland. Acta Geoph. Pol., 40: 175–185.
 GRABOWSKA T., BOJDYS G. & DOLNICKI J. 1998 — Three-dimensional density model of the Earth's crust and the upper mantle for the area of Poland. Jour. Geodynam., 25: 5–24.
 GUTERCH A., GRAD M., JANIK T., MATERZOK R., LUOSTO U., YLINIEMI J., LUCK E., SCHULZE A. & FORSTE K. 1994 — Crustal structure of the transition zone between Precambrian and Variscan Europe from new seismic data along LT-7 profile (NW Poland and eastern Germany). C.R. Acad. Sc. Paris, 319, ser. II: 1489–1496.
 GUTERCH A., GRAD M., THYBO H., KELLER R. and the POLONAISE Working Group, 1999 — POLONAISE'97 — International seismic experiment between Precambrian and Variscan Europe in Poland. Tectonophysics, 314: 101–121.
 HANYGA A. (ed.) 1984 — Seismics Wave Propagation in the Earth. [W:] Teisseyre R. (ed.), Physics and Evolution of Earths Interior, vol. II. PWN–Elsevier.
 HO-KWANG M. & HEMLEY R.J. 1998 — New windows on the Earth's deep interior. [W:] Hemley R.J. (ed.), Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior. Miner. Soc. Amer. Rev. Mineral., 37: 1–32.
 JOCHYM P.T., PARLIŃSKI K. & STERNIK M. 1999 — TiC lattice dynamics from *ab initio* calculations. Europ. Phys. Jour., B 10: 9.
 KATSURA T. & ITO E. 1989 — The system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel. Jour. Geoph. Res., 94: 15663–15670.
 KOZLOVSKAYA E. & YLINIEMI J. 1999 — Integrated seismic and density model of the Earth's crust and upper mantle beneath the LT-7 and TTZ DSS profiles, Poland. Proceedings, EAGE 61st Conference and Technical Exhibition, 7–11 June, Helsinki, Finlandia, P145.

- KRÓLIKOWSKI C. & PETECKI Z. 1997 — Crustal structure at the Trans-European Suture Zone in northwest Poland based on gravity data. *Geol. Mag.*, 134: 661–667.
- KRZYWIEC P. & JOCHYM P. 1997 — Charakterystyka mioceńskiej strefy subdukcji Karpat Polskich na podstawie wyników modelowań ugięcia litosfery. *Prz. Geol.*, 45: 785–792.
- KUMAZAWA M. & ANDERSON O.L. 1969 — Elastic Moduli, Pressure Derivatives and Temperature Derivatives of Single-Crystal Olivine and Single-Crystal Forsterite. *Jour. Geoph. Res.*, 74: 5961–5972.
- LELIWA-KOPYSTYŃSKI J. 1984a — Experimental methods in high pressure physics. [W:] Leliwa-Kopystyński J. & Teisseyre R. (ed.), *Constitution of the Earth's Interior*. PWN–Elsevier: 15–22.
- LELIWA-KOPYSTYŃSKI J. 1984b — Distribution of Selected Physical Parameters in the Earth and Planetary Interiors. [W:] Leliwa-Kopystyński J. & Teisseyre R. (ed.), *Constitution of the Earth's Interior*. PWN–Elsevier: 66–100.
- LELIWA-KOPYSTYŃSKI J. & BAKUN-CZUBAROW N. 1983 — Przejścia fazowe w płaszczu Ziemi. [W:] Teisseyre R. (ed.), *Fizyka i ewolucja wnętrza Ziemi*, 1: 178–206. PWN.
- LIU L. 1976 — Post-spinel phases of forsterite. *Nature*, 262: 770–772.
- LIN J.S., QTEISH A., PAYNE M.C. & HEINE V. 1993 — Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials. *Phys. Rev.*, B47: 4174.
- MAJEROWICZ A. & WIERZCHOŁOWSKI B. 1990 — Petrologia skał magmowych. *Wyd. Geol.*
- MAJOROWICZ J. 1984 — Problems of tectonic interpretation of geothermal field distribution in the platform areas of Poland. *Publications of the Institute of Geophysics, Pol. Acad. Sc.*, A13(160): 149–166.
- MEREU R.F., MUELLER S. & FOUNTAIN D.M. 1989 — Properties and Processes of Earth's Lower Crust. *Amer. Geoph. Union Geoph. Monograph*, 51: 338.
- MCDONOUGH W.F. & RUDNICK R.L. 1998 — Mineralogy and composition of the upper mantle. [W:] Hemley R.J. (ed.), *Ultra-high-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*. *Miner. Soc. Amer., Rev. Mineral.*, 37: 139–164.
- MONKHORST H.J. & PACK J.D. 1976 — Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev.*, B13: 5188.
- OLINGER B. & DUBA A. 1971 — Compression of olivine to 100 kilobars. *Jour. Geoph. Res.*, 76: 2610–2616.
- OLINGER B. & HALLECK P.M. 1974 — Redetermination of the relative compressions of the cell edges of olivine. *Jour. Geoph. Res.*, 79: 5535–5536.
- PAYNE M.C., TETER M.P., ALLAN D.C., ARIAS T.A. & JOANNOPOULOS J.D. 1992 — Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Modern Phys.*, 64: 1045.
- PINIŃSKA J. 1997 — Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał. Część II. Skały magmowe, osadowe i metamorficzne regionu Sudetów. *Arch. Zakł. Geomech. Wydz. Geol. UW.*
- PLEWA M. & PLEWA S. 1992 — Petrofizyka. *Wyd. Geol.*
- POLAŃSKI A. 1988 — Podstawy geochemii. *Wyd. Geol.*
- PRESS F. 1970 — Earth models consistent with geophysical data. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 3: 3–22.
- PRESS W.H., FLAMERY B.P., TENKOLSKY S.A. & VETTERLING W.T. 1988 — *Numerical Recipes*. Cambridge University Press.
- RINGWOOD A.E. 1975 — Petrology and composition of Earth's mantle. *McGraw-Hill*.
- SCHOCK R.N., OLINGER B. & DUBA A. 1972 — Additional Data on the Compression of Olivine to 140 Kilobars. *Jour. Geoph. Res.*, 77: 382–384.
- SHEARER T.G. & MASTERS P.M. 1995 — Seismic Models of the Earth: Elastic and Anelastic. [W:] Ahrens T.J. (ed.), *A Handbook of Physical Constants — Global Earth Physics*. *Amer. Geoph. Union Reference Shelf*, 1: 88–103.
- SNYDER D. & HOBBS R. 1998 — The BIRPS Atlas II — A Second Decade of Deep Seismic Reflection Profiling. *The Geological Society, CD-ROM*.
- STIXRUDE L., WENTZCOVITCH R.M., DA SILVA C. & KIEFER B. 1998 — *Ab initio* investigation of the high pressure elasticity of Mg₂SiO₄ forsterite and ringwoodite. *High Pressure Materials Research Symposium*. *Material Research Society, Warrendale, PA, USA*: 15–25.
- TEISSEYRE R. (ed.) 1983 — *Fizyka i ewolucja wnętrza Ziemi*. PWN.
- VOIGT W. 1910 — *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Berlin.
- VERMA R.K. 1960 — Elasticity of Some High-Density Crystals. *Jour. Geoph. Res.*, 65: 757–766.
- YODER H.S. & SAHAMA G. 1957 — Olivine X-ray determinative curve. *Amer. Mineral.*, 42: 475–491.
- ZAPPONE A. 1994 — Calculated and observed seismic behaviour of exposed upper mantle. [W:] Montrasio A. & Sciesa E. (ed.), *CROP — Alpi Centrali (Proceedings)*, Sondrio, 20–22 October 1993: 292–296.