

# СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОН – КОФФИНИТ ПО ДАННЫМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Д. А. Замятин<sup>1</sup>, Ю. В. Шапова<sup>1</sup>, С. Л. Вотьяков<sup>1</sup>, Н. Н. Еремин<sup>2</sup>, В. С. Урусов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, [dima.zig-zag@rambler.ru](mailto:dima.zig-zag@rambler.ru)

<sup>2</sup> – Московской государственной университет, г. Москва

Циркон – важнейший минерал-геохронометр, перспективная матрица для захоронения радиоактивных отходов; известно, что природный циркон в ограниченной области составов и температур образует твердые растворы с ортосиликатом урана коффинитом  $USiO_4$ . Структура и термодинамические свойства твердых растворов  $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$  исследованы мало, однако они являются критически важными для прогнозирования стабильности смешанного кристалла, в частности, его поверхностной реакционной способности и химической устойчивости по отношению к воде.

**Цель работы** – компьютерное моделирование структуры и термодинамических свойств твердых растворов циркон-коффинит.

**Метод расчета** – полуэмпирическое структурное моделирование (программа GULP [Gale, 1997]); расчеты проводились в модели композиционно-неупорядоченного твердого раствора; неупорядоченное размещение катионов U по позициям Zr создавалось с помощью программы BINAR [Еремин и др., 2008]; расчеты проведены для расширенной ячейки («сверхячейки») циркона  $(Zr,U)_{64}Si_{64}O_{256}$  для всех составов, в том числе для гипотетических в области несмешиваемости системы циркон-коффинит.

**Результаты и обсуждение.** Расчеты предсказывают неаддитивную зависимость рассчитанных параметров решетки  $a$  ( $b$ ),  $c$  от состава. Для постоянных  $a(b)$  наблюдаются положительные, для постоянной  $c$  – отрицательные отклонения от аддитивной функции (от правила Вегарда), что указывает на наличие анизотропии структурных деформаций в смешанном кристалле: в направлениях  $a(b)$  увеличение размеров элементарной ячейки оказывается выше, а в направлении  $c$  – ниже, чем можно было бы ожидать с учетом роста среднего размера катионов в додекаэдрических позициях при замещениях  $U \rightarrow Zr$ . Данный результат может быть объяснен анизотропией сочленения полиэдров  $SiO_4$  и  $ZrO_8$  в структуре циркона (общими вершинами в направлениях  $a(b)$  и общими ребрами в направлении  $c$ ), приводящей к повышенной деформируемости структуры в направлениях  $a(b)$  по сравнению с направлением  $c$ . Установлено также, что для системы циркон-коффинит характерно отрицательное отклонение  $\Delta V$  мольного объема и положительное отклонение  $\Delta \rho$  плотности от аддитивной зависимости от состава; в классической теории твердых растворов такое поведение связывается с наличием значительных взаимодействий замещающих друг друга катионов и возможным образованием сверхструктур. Детальный анализ структуры катион-кислородных полиэдров и закономерностей изменения длин неэквивалентных связей  $Zr-O^e$  (удлиненная связь) и  $Zr-O^c$  (укороченная связь) (рис. 1) обнаружил факт деформации додекаэдров  $ZrO_8$  и  $UO_8$  в твердых растворах, соответствующий анизотропному расширению решетки с ростом параметра  $x$ . Кроме того, расчеты предсказывают небольшое постепенное увеличение размеров тетраэдров  $SiO_4$  при переходе от циркона к коффиниту. Для рассчитанных композиционно-неупорядоченных твердых растворов нами выполнены оценки степени их структурной неупорядоченности; в качестве таких оценок приняты величины среднеквадратичных отклонений межатомных расстояний катион-кислород от их средних значений в твердом растворе (т.е. параметры, близкие по физическому смыслу к статическому фактору Дебая-Уоллера). Полученные результаты сопоставлены

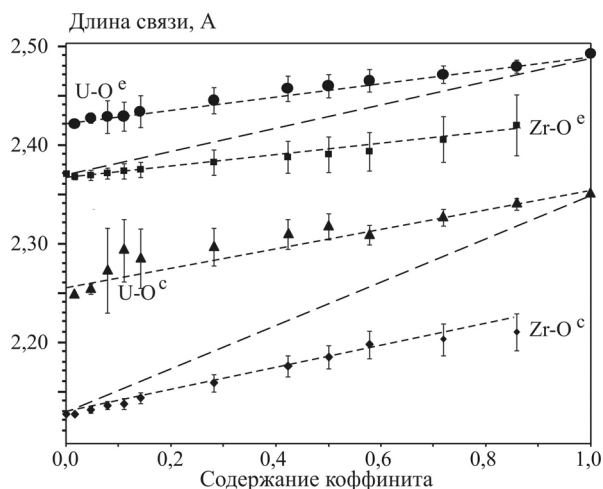


Рис. 1. Рассчитанные зависимости межатомных расстояний  $Zr-O^c$ ,  $Zr-O^e$ ,  $U-O^c$ ,  $U-O^e$  от состава твердого раствора циркон-коффинит. Пунктирные линии – расстояния катион-кислородные в модели виртуального кристалла.

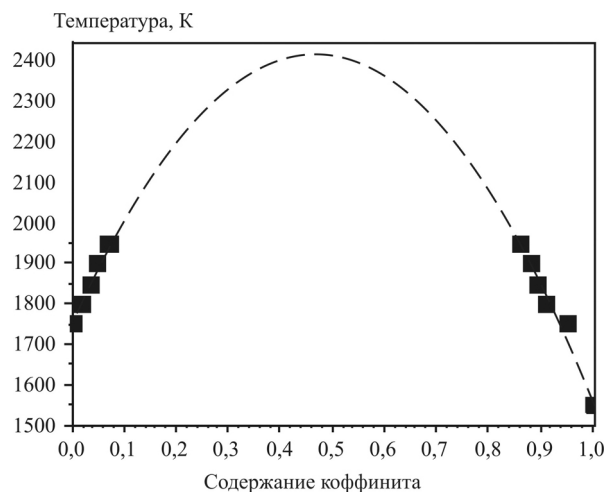


Рис. 2. Зависимость пределов смесимости твердого раствора циркон-коффинит от температуры и сольвус твердого раствора, полученный аппроксимацией полиномом.

с литературными данными экспериментальных исследований структуры твердых растворов циркон-коффинит методом рамановской спектроскопии [Geisler et al., 2005]; сделан вывод о корректности использованного расчетного подхода.

Проведен расчет термодинамических характеристик (энтальпии  $\Delta H_{см}$ , энергии  $\Delta U_{см}$  и энтропии  $\Delta S_{см}$  смешения, параметра взаимодействия компонентов  $Q = \Delta H_{см} / (x_1 x_2) x_1, x_2$  – мольные доли компонентов) в зависимости от состава твердых растворов. Показано, что твердые растворы системы  $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$  являются субрегулярными. На основе рассчитанных кривых  $\Delta G_{см}$  при различных температурах определены границы смесимости по критическим условиям смесимости [Урусов, 1997] (рис. 2). Расчеты предсказывают, что для чистых композиционно-неупорядоченных растворов  $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$  смесимость в системе ограничена 8 %  $USiO_4$  при температурах  $\sim 1950$  °C; таким образом, расчеты предсказывают значительно более низкую смесимость в системе циркон-коффинит по сравнению с экспериментальными данными ( $\sim 10$  мол. % при 900 °C) [Ushakov et al., 1999]. Высказано предположение, что расхождение значений рассчитанной и экспериментально найденной областей смесимости связано с рядом неучтенных факторов как расчета, так и эксперимента; к числу важнейших из них относится вероятная гидратация твердых растворов в эксперименте, а также возможное образование сверхструктур в твердых растворах  $(Zr_{1-x}, U_x)SiO_4$ , неучтенное в расчетах.

## Литература

Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. Выбор сверхячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1. С. 9–18.

Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.

Gale J. D. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93(4) P. 629–37.

Geisler T., Burakov B. E., Zirlin V., Nikolaeva L., Poml P. A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl «lava» // European Journal of Mineralogy. 2005. V. 17. P. 883–894.

Ushakov S. V., Gong W., Yagovkina M. M., Helean K. B., Lutze W., Ewing R. C. Solid solutions of Ce, U, and Th in zircon // Ceram. Trans. 1999. V. 93. P. 357–363.