

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ Y^{3+} И P^{5+} В ЦИРКОНЕ И Zr^{4+} И Si^{4+} В КСЕНОТИМЕ

Д. А. Замятин, Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Природные цирконы могут содержать значительное количество примесных ионов Y^{3+} и P^{5+} вплоть до образования твердых растворов с ксенотимом: содержание последнего в негидратированном цирконе может достигать 5 мол. %, а в гидратированном – 20 мол. %. Негидратированный ксенотим может содержать до 1 мол. % циркона, гидратированный – до 30.4 мол. %; при этом часто одновременно с ионами Zr^{4+} ксенотим содержит и ионы Th^{4+} [Forster, 2006]. Понимание механизмов вхождения гетеровалентных примесей Y^{3+} , P^{5+} в циркон и Zr^{4+} , Si^{4+} в ксенотим, схем компенсации (локальной-нелокальной) их избыточных-недостаточных зарядов, предпочтительных форм распределение примесей (парное или взаимно статистически неупорядоченное) по катионным и междоузельным позициям – актуальная кристаллохимическая задача. Важным для понимания механизма распределения примесей в одной и другой подрешетках относительно друг друга представляется моделирование четырехкомпонентного твердого раствора с двумя катионными подрешетками.

Цель работы – моделирование структурной релаксации матрицы циркона и ксенотима, энергии образования одиночных точечных дефектов замещения $Y^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$, $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$ в цирконе и $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$, $Si^{4+} \rightarrow P^{5+}$ в ксенотиме, и парных дефектов замещения (Y^{3+} , P^{5+}) \rightarrow (Zr^{4+} , Si^{4+}), (Zr^{4+} , Si^{4+}) \rightarrow (Y^{3+} , P^{5+}).

Метод. Равновесные структуры минералов получены моделированием в рамках программы GULP [Gale, 1997]; последняя основана на представлении кристалла совокупностью точечных ионов, участвующих в дальнедействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях. При записи суммарной энергии межатомных взаимодействий кулоновские потенциалы притяжения-отталкивания

ионов $V_{ij}^{эл}(r_{ij}) = \frac{e^2 Z_i Z_j}{r_{ij}}$ суммируются по всему кристаллу с использованием метода

Эвальда [Хеерман, 1990]. Короткодействующие взаимодействия моделируются потенциалом Букингема $V_{ij}^{kop}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$ и ограничиваются радиусом

$R_{max} = 6-12$ А. Для имитации эффектов ковалентности связей Si-O (в частности, для учета их направленности) применен трехчастичный угловой деформационный потенциал. Параметры расчетных потенциалов для ионов Si, O, P согласно [Catlow, 1992], для Zr, Y, согласно [Lewis, 1985]. Двойные дефекты были рассчитаны в модели вложенных сфер радиусами 8 А и 14 А. Рассчитанные и экспериментальные структурные характеристики бездефектного циркона и ксенотима приведены в таблице 1.

Модели дефектов. Минералы циркон и ксенотим изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии. В структуре есть две различные катионные позиции – одна додекаэдрическая А (Zr, Y), другая тетраэдрическая В (Si, P). Замещение иттрием циркония находится в окружении шести катионов кремния на расстоянии 3.078 А (Si_5 , Si_6) и 3.597 А (Si_1 , Si_2 , Si_3 , Si_4), первые симметрично не эквивалентны вторым (рис. 1). Поэтому достаточно рассмотреть вариант размещения компенсатора Si_1 , Si_5 . Проведено исследование релаксации ближнего окружения (параметр релаксации σ) и определены энергии образования дефектов замещения E_d в цирконе $P \rightarrow Si$, $Y \rightarrow Zr$, $(Y, P) \rightarrow (Zr, Si_{1,5})$ и в ксенотиме $Si \rightarrow P$; $Zr \rightarrow Y$; $(Zr, Si) \rightarrow (Y, P_{1,5})$.

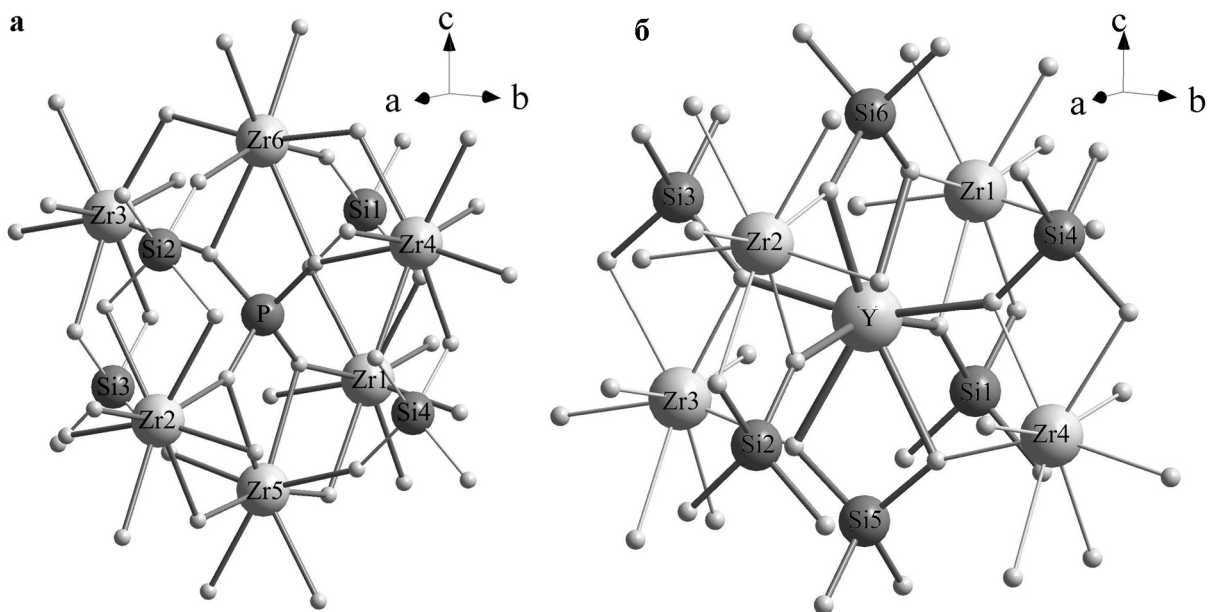


Рис. 1. Фрагменты кристаллической решетки циркона с изоморфным примесным ионом Y (а) и P (б).

Энергия образования дефектов. Поскольку энергии образования парных дефектов $(Y, P) \rightarrow (Zr, Si_1)$ и $(Y, P) \rightarrow (Zr, Si_5)$, $(Zr, Si) \rightarrow (Y, P_1)$ и $(Zr, Si) \rightarrow (Y, P_5)$ отличаются менее, чем на 0.01 % можно считать, что распределение замещений в катионной подрешетке B в каком-либо из шести положений вблизи замещения в катионной подрешетке A равновероятны. Сумма энергий образования уединенных дефектов $P \rightarrow Si$ и $Y \rightarrow Zr$ в цирконе –16.39 эВ, дефектов $Si \rightarrow P$, $Zr \rightarrow Y$ в ксенотиме 20.04 эВ больше энергий образования соответствующих парных дефектов (табл. 2), значит энергетически выгоднее группирование таких дефектов (имеет место механизм компенсации).

Таблица 1
Рассчитанные и экспериментальные структурные характеристики циркона и ксенотима

| Параметры, А | Расчет | Эксперимент* | Отклонение, % |
|-----------------------|--------|--------------|---------------|
| Циркон | | | |
| V | 260.23 | 261.13 | -0.34 |
| a, b | 6.5013 | 6.607 | -1.60 |
| c | 6.1567 | 5.982 | 2.92 |
| Zr-O ^c (4) | 2.0994 | 2.1304 | -1.46 |
| Zr-O ^c (4) | 2.1695 | 2.2688 | -4.38 |
| Si-O | 1.6302 | 1.6223 | 0.49 |
| Ксенотим | | | |
| V | 293.53 | 285.54 | 2.80 |
| a, b | 6.8658 | 6.878 | -0.18 |
| c | 6.227 | 6.036 | 3.16 |
| Y-O ^c (4) | 2.3299 | 2.2577 | 3.20 |
| Y-O ^c (4) | 2.4436 | 2.5164 | -2.89 |
| P-O | 1.5397 | 1.5365 | 0.21 |

Примечание. * – параметры структуры по данным [<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>].

Локальная структура дефектов. Для оценки степени искажения полиэдров был рассчитан параметр релаксации полиэдров σ , который учитывает отклонения длин связей в полиэдре, включающем дефект или находящемся вблизи дефекта от длин связей в полиэдре бездефектной матрицы (если в центре полиэдра находится Zr или Si, то бездефектной матрицей считается циркон, для Y и P бездефектной является структура ксенотима). σ принимает значения от 0 до 1.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{R_i - R_{0i}}{R_{0i}} \right)^2}$$

**Параметр структурной релаксации полиэдров (σ , отн. ед.)
и энергии образования дефектов ($E_{\text{дф}}$, эВ)**

| | P→ Si ¹⁾ | Y→ Zr ²⁾ | (Y, P) → (Zr, Si ₁) ²⁾ | (Y, P) → (Zr, Si ₅) ²⁾ | Si→ P ¹⁾ | Zr→ Y ²⁾ | (Zr, Si) → (Y, P ₁) ²⁾ | (Zr, Si) → (Y, P ₅) ²⁾ |
|--|------------------------|------------------------|--|--|------------------------|------------------------|---|---|
| $E_{\text{дф}}$, eV | -50.41 | 34.02 | -16.95 | -16.98 | 51.43 | -31.39 | 19.19 | 19.23 |
| σ (Si ¹ O ₄) | 0.005 | 0.008 | 0.015 | 0.021 | 0.006 | 0.02 | 0.019 | 0.019 |
| σ (Si ⁵ O ₄) | – | 0.011 | – | – | – | 0.019 | – | – |
| σ (Zr ¹ O ₈) | 0.036 | 0.053 | 0.056 | 0.066 | 0.042 | 0.044 | 0.059 | 0.075 |
| σ^c (Zr ¹ O ₈) | 0.009 | 0.001 | 0.009 | 0.034 | 0.011 | 0.005 | 0.005 | 0.042 |
| σ^c (Zr ¹ O ₈) | 0.034 | 0.053 | 0.055 | 0.057 | 0.040 | 0.044 | 0.059 | 0.063 |
| σ (Zr ⁵ O ₈) | 0.036 | – | – | – | 0.041 | – | – | – |
| σ^c (Zr ⁵ O ₈) | 0.036 | – | – | – | 0.034 | – | – | – |
| σ^c (Zr ⁵ O ₈) | 0.005 | – | – | – | 0.023 | – | – | – |

Примечание.

¹⁾ – обозначения «Siⁱ, Zrⁱ» соответствуют нумерации катионов, приведенной на рис. 1а.

²⁾ – нумерации рисунка 1б.

Серым цветом выделены параметры релаксации полиэдров замещения, невыделенными остались параметры релаксации полиэдров матрицы-хозяина. σ^c – рассчитан для четырех длинных расстояний Me-O^c, σ^c – рассчитан для четырех коротких расстояний Me-O^c.

Уединенные замещения обладают большей симметрией по сравнению с парными дефектами и вносят, как правило, центрально симметричные изменения в ближайшее окружение дефекта (пропорциональное удлинение или укорочение всех связей). Этот эффект наблюдается в дефектах P → Si, Y → Zr, Si → P, Zr → Y. В случае же парного гетеровалентного дефекта ближайшее окружение оказывается в поле двух точечных зарядов разного знака (диполь), что определяет большие различия в длинах связи, симметрия понижается (характерно для (Y,P) → (Zr,Si₁), (Y,P) → (Zr,Si₅), (Zr, Si) → (Y, P₁), (Zr, Si) → (Y, P₅)).

Тетраэдры SiO₄, PO₄ в отсутствии локального компенсатора в тетраэдрической позиции (заряд дефекта +1 или -1) более устойчивы, чем в присутствии компенсатора (заряд парного дефекта равен нулю). Для оценки изменения длин связей катионов додекаэдрической позиции отдельно рассчитали параметр релаксации σ^c , σ^e для укороченных Me-O^c и удлиненных Me-O^e связей и общий σ . Первые соответствуют связям вдоль оси *c*, вторые вдоль осей *a*, *b*. Во всех случаях удлиненные связи являются значительно более устойчивыми по сравнению с укороченными (на порядок), даже в случае расположения компенсатора по оси *c* относительно додекаэдра. В случае минимальной симметрии парного дефекта (Y,P) → (Zr,Si₅), (Zr, Si) → (Y, P₅) отличие параметров релаксации в два раза. $\sigma^c < \sigma^e$ только в случае, когда додекаэдр катиона-хозяина располагается по оси *a* или *b* относительно замещения. Значит, в промежуточных составах этого твердого раствора должны проявляться свойства анизотропии.

Работа выполнена в рамках программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0727), программ Президиума РАН № 20 и 23, проекта УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в минералах» и гранта РФФИ 09-05-00-513, 11-05-00035.

Литература

Forster H. J. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite // *Lithos*. 2006. V. 88, Iss. 1–4. P. 35–55.

Finch R. J., Hanchar J. M. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Eds. Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. 2003. V. 53. P. 1–25.

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.

Lewis G. V., Catlow C. R. A. *Solid State Phys.* // *J. Phys. C*. 1985. V. 18. P. 1149–1161.

Schryder K.-P., Sauer J., Leslie M., Catlow C. R. A., Thomas J. M. *Chem. Phys. Lett.*, 188, 320 (1992).

Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 176 с.