

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНЕ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, А.В. Поротников

Минерал циркон $ZrSiO_4$ характеризуется широкой изоморфной емкостью относительно редкоземельных и радиоактивных элементов; накоплены обширные аналитические данные по его геохимии, в том числе изотопной, физико-химическим и спектроскопическим свойствам; предлагались различные схемы изоморфизма [Краснобаев и др., 1988; Hoskin, Schaltegger, 2003]. Благодаря высокой физико-химической стойкости и способности циркона сохранять «генетическую» информацию, он традиционно используется в геохимических исследованиях для изучения образования и эволюции горных пород [Краснобаев, 1986]. Синтетические керамики на основе циркона являются перспективным материалом для новых технологий утилизации оружейного плутония и захоронения отработанного ядерного топлива [Ewing et al., 1995]; они способны вмещать до 10 вес. % радионуклидов [Weber et al., 1997] и обладают значительными преимуществами по сравнению с используемыми в настоящее время боросиликатными стеклами. Самооблучение циркона при распаде радиоактивных примесей вызывает радиационное повреждение его структуры вплоть до полной аморфизации (метамиктизации), а сопутствующая термическая рекристаллизация может приводить к микрофазовому разделению $ZrSiO_4 + SiO_2 + ZrO_2$ [Ewing et al., 2003]. Несмотря на многолетние минералого-геохимические исследования циркона, однозначных представлений о локальной структуре примесных центров и эффектах влияния примесного состава на процессы метамиктизации и рекристаллизации циркона до сих пор нет. Микромоделей примесных центров могут быть построены с использованием методов компьютерного моделирования. Среди последних, наряду с неэмпирическими квантовохимическими и зонными расчетами, в настоящее время широко используются полуэмпирические методы атомных парных потенциалов, позволяющие определять параметры структуры путем минимизации энергии кристалла, записанной в виде суммы энергий взаимодействий атомов. Для циркона ранее подобные расчеты выполнялись в работах [Williford et al., 2000;

Akhtar, Waseem, 2001; Trachenko et al., 2001], где было достигнуто удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных для кристаллического циркона и определены энергии образования ряда собственных и примесных дефектов. В то же время детальная информация о релаксации атомной структуры кристалла при формировании дефектов замещения в литературе практически отсутствует.

Целью настоящей работы является изучение локальной атомной структуры типичных для циркона примесных центров редкоземельных (La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb) и радиоактивных (Th, U, Pu) элементов, а также иттрия и гафния, исследование зависимости атомной структуры от валентного состояния ионов-примесей, типа зарядовой компенсации на основе структурного моделирования методом парных потенциалов, реализованным в расчетной программе GULP.

Методика расчета равновесных структур по программе GULP [Gale, 1997] 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 суммируются по всему кристаллу (формула 1) с использованием метода Эвальда; короткодействующие взаимодействия записываются обычно в форме потенциала Букингема и ограничиваются радиусом 6-12 Å (формула 2):

$$V_{ij}^{эл}(r_{ij}) = \frac{e^2 Z_i Z_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

$$V_{ij}^{кор}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij} r_{ij}^{-6}. \quad (2)$$

Для учёта эффектов поляризации ионов кислорода в данной работе использовалась оболочечная модель [Dick, Overhauser, 1958], в которой анионы представляются суперпозицией заряженного «остова» и «оболочки», связанных друг с другом квадратичным потенциалом взаимодействия (формула 3); при этом взаимодействия «остова» и «оболочки» с катионами за-

Таблица 1

**Параметры потенциалов
межатомных взаимодействий,
использованные при расчете примесных
дефектов в цирконе**

А) потенциал Букингема

Взаимодействующие атомы	Параметры потенциалов		
	$\tilde{A}$, eV	c , Å	C , эВ·Å
Si ⁴⁺ –O ²⁻	1283,9073	0,3205	10,6616
O ²⁻ –O ²⁻	22764,0	0,149	27,879
P ⁵⁺ –O ²⁻	877,34	0,3594	0
Zr ⁴⁺ –O ²⁻	1453,8	0,35	0
Ti ²⁺ –O ²⁻	633,3	0,3372	0
Hf ⁴⁺ –O ²⁻	1454,6	0,3500	0
Eu ²⁺ –O ²⁻	665,2	0,3949	0
Tb ⁴⁺ –O ²⁻	905,3	0,3949	0
Th ⁴⁺ –O ²⁻	1144,6	0,3949	0
U ⁴⁺ –O ²⁻	1055,0	0,3949	0
Y ³⁺ –O ²⁻	1345,1	0,3491	0
Nd ³⁺ –O ²⁻	1379,9	0,3601	0
Eu ³⁺ –O ²⁻	1358,0	0,3556	0
Gd ³⁺ –O ²⁻	1336,8	0,3551	0
Ho ³⁺ –O ²⁻	1350,2	0,3487	0
Yb ³⁺ –O ²⁻	1309,6	0,3462	0
Pu ³⁺ –O ²⁻	1376,2	0,3593	0
La ³⁺ –O ²⁻	1439,7	0,3651	0
Ce ⁴⁺ –O ²⁻	1017,4	0,3949	0

Б) Оболочечная модель

Ион	Заряд оболочки, ед.зар.эл.	k , эВ·Å ²
O ²⁻	–2,86902	74,92

В) Трехчастичный потенциал

Взаимодействующие атомы	k_B , эВ·рад ^{–2}	I_0 , °
O–Si–O	2,097	109,47

писываются по отдельности. Указанная модель позволяет «остову» и «оболочке» смещаться на расстояние r , в результате чего ионы отклоняются от сферической симметрии и создают локальные дипольные моменты в соответствии с симметрией электростатического поля катионов. Для имитации эффектов ковалентности нами вводились трехчастичные угловые деформационные потенциалы (формула 4).

$$V^{оболоч}(r) = \frac{1}{2}kr^2 \quad (3)$$

$$V_{ijk}^{mpex}(r) = \frac{1}{2}k_B(\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

Точечные дефекты моделировали в рамках подхода «вложенных сфер» Мотта-Литтлтона; внутренняя область, непосредственно примыкающая к дефекту, участвует в процедуре минимизации энергии, а внешняя область рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум. При моделировании простых точечных дефектов циркона внутренняя сфера содержала 130 атомов; при моделировании парных дефектов замещения ее размеры увеличивали до 600 атомов. Параметры расчетных потенциалов для ионов Si, O были взяты из библиотеки [Catlow, 1992], для остальных катионов из библиотеки [Lewis, Catlow, 1985] и представлены в табл. 1.

Примесные элементы La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb, Y, Hf, Th, U, Pu рассчитывали в позиции Zr в соответствии с общепринятыми представлениями о вхождении радиоактивных и редкоземельных элементов в структуру циркона [Краснобаев и др., 1988, Nasdala et al., 2003]. Редкоземельные элементы (РЗЭ, TR) рассчитывали в состоянии окисления 3+ за исключением примесей Tb и Ce, которым приписывали формальный заряд 4+, поскольку окисленные формы Tb⁴⁺ и Ce⁴⁺ преобладают как в синтетических активированных кристаллах [Краснобаев и др., 1988], так и в природных образцах [Hoskin, Schaltegger, 2003]. Примесные атомы Eu рассчитывали дополнительно в состоянии окисления 2+, принимая во внимание его способность к восстановлению, которая сопровождается Eu-аномалией в цирконах (аномально пониженной концентрацией в ряду других РЗЭ); при этом, как правило, Eu-аномалия проявляется совместно с Ce-аномалией (повышенной концентрацией этих ионов в ряду других РЗЭ). Известно, что зарядовая компенсация при замещениях TR³⁺→Zr⁴⁺ может осуществляться по ксенотимо-подобному типу, то есть сопровождаться замещениями P⁵⁺→Si⁴⁺ [Finch, Hanchar, 2003]; в связи с этим дополнительно моделировали примеси P⁵⁺ в позиции Si, а также комплексы (TR³⁺→Zr⁴⁺, P⁵⁺→Si⁴⁺) различной локальной геометрии.

Примеси радиоактивных элементов (РАЭ) – урана, тория и плутония, а также типичную для циркона примесь гафния рассчитывали в состоянии окисления 4+; кроме того, плутоний моделировали в состоянии окисления 3+, которое он преимущественно имеет в выращенных в восстановительных условиях синтетических образцах [Hess et al., 1998].

Атомная структура кристаллического циркона. Циркон кристаллизуется в тетрагональной сингонии и относится к пространственной группе $I4_1/amd$ [Finch, Hanchar, 2003]. Экспериментальные значения постоянных решетки варьируют по различным данным [Wyckoff, 1965; Robinson et al., 1971; Hazen, Finger, 1979; Mursic et al., 1992; Rios et al., 2000; Finch et al., 2001; Yu et al., 2001] в пределах $a = 6,598\text{--}6,618$ Å, $c = 5,974\text{--}6,019$ Å; подобные вариации связывают обычно с изменениями примесного состава и степени метамиктности образцов [Краснобаев и др., 1988]. Наш расчет идеальной структуры кристаллического циркона по программе GULP дает постоянные решетки $a = 6,501$ Å, $c = 6,157$ Å. Отклонение расчетных параметров a и c от экспериментальных данных [Robinson et al., 1971], лежащих в области середины поля экспериментальных значений, составляет $\Delta a = -1,6$ % и $\Delta c = 2,9$ %; расчетное соотношение $c/a = 0,947$ несколько завышено по сравнению с экспериментальным $c/a = 0,905$. Величина отклонений определяется видом межатомных потенциалов, играющих в методике GULP ключевую роль; представленные в литературе результаты GULP-моделирования циркона демонстрируют практически аналогичную сходимость результатов расчета и эксперимента: $a = 6,442$ Å ($\Delta a = -2,5$ %), $c = 6,306$ Å ($\Delta c = 5,4$ %), $c/a = 0,978$ [Williford et al., 2000]; $a = 6,600$ Å ($\Delta a = -0,7$ %), $c = 6,071$ Å ($\Delta c = 1,5$ %), $c/a = 0,920$ [Akhtar, Waseem, 2001].

Ближайшее кислородное окружение атомов Zr в цирконе – додекаэдрическое, атомов Si – тетраэдрическое (рис.1). По отношению к центральному атому Zr окружающие восемь атомов O неэквивалентны: циркониевый додекаэдр можно представить в виде двух вставленных друг в друга тетраэдров ZrO_4 , один из которых вытянут (обозначается далее как ZrO_4^e – вытянутый, «elongated» [Rios, et al., 2000]), а другой сжат вдоль оси c (обозначается ZrO_4^c – сжатый, «compressed»). Вдоль оси c тетраэдры ZrO_4^e связаны общими ребрами с тетраэдрами SiO_4 , образуя смешанные цепи; вдоль осей a и b тетраэдры ZrO_4^c связаны с тетра-

эдрами SiO_4 общими вершинами, образуя разветвленный каркас. Наши расчеты предсказывают значения межатомных расстояний $Zr-O^e = 2,305$ Å, $Zr-O^c = 2,099$ Å, $Si-O = 1,630$ Å, что согласуется с экспериментальными данными $Zr-O^e = 2,26$ Å, $Zr-O^c = 2,13$ Å [Robinson et al., 1971] в пределах 0,4–1,6 %.

Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений структурных параметров кристаллического циркона указывает на корректность использованных потенциалов межатомных взаимодействий и позволяет перейти к моделированию примесных дефектов.

Структура ближнего порядка примесей замещения: искажения додекаэдрических позиций. При замещении атомов Zr примесными РЗЭ, Hf, Y и РАЭ происходит релаксация ближайшего кислородного окружения и искажение катион-кислородных додекаэдров. На рис. 2 представлены расчетные соотношения межатомных расстояний $Me-O^e$ и $Me-O^c$ для Zr и примесных катионов; для сравнения приведены также экспериментальные данные для кристаллического циркона [Wyckoff, 1965; Robinson et al.,

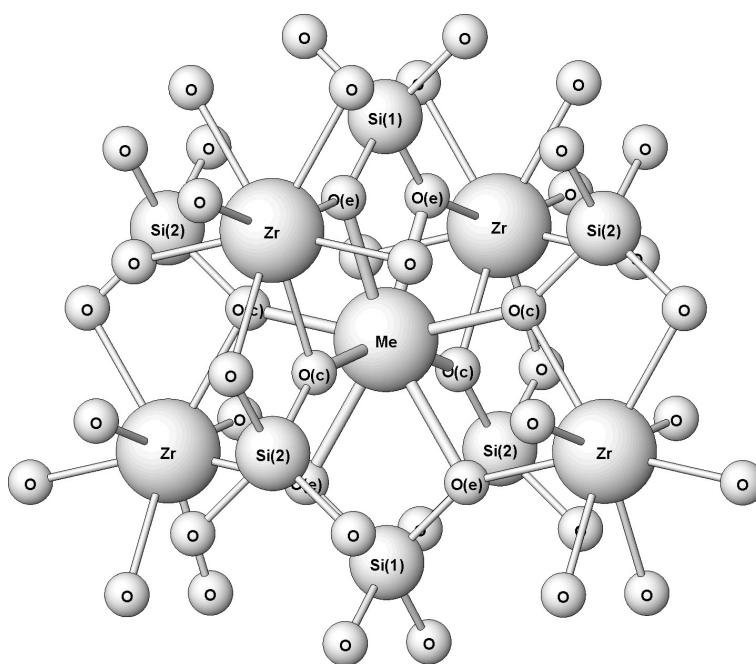


Рис. 1. Фрагмент структуры кристаллического циркона в виде центрального додекаэдра MeO_8 (для наглядности связи $Me-O$ показаны более толстыми линиями, чем остальные связи) в окружении четырех додекаэдров ZrO_8 и шести тетраэдров SiO_4 . Цифрами 1 и 2 обозначены атомы кремния тетраэдров, связанных с центральным додекаэдром общими ребрами и общими вершинами, соответственно. Атомы кислорода двух взаимопроникающих тетраэдров ZrO_4^e (вытянутого вдоль оси c) и ZrO_4^c (сжатого вдоль оси c) на рисунке обозначены как $O(e)$ и $O(c)$, соответственно.

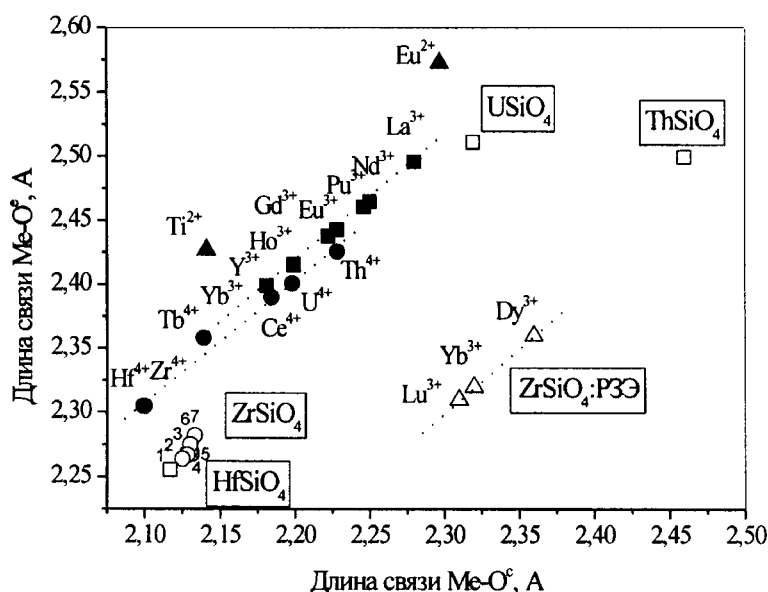


Рис. 2. Соотношение межатомных расстояний Me-O^e и Me-O^c в додекаэдрах MeO_8 в структуре циркона. Сплошные символы соответствуют результатам расчета: кружки – расчет примесей Hf^{4+} , Tb^{4+} , Ce^{4+} , U^{4+} , Th^{4+} ; квадратики – расчет примесей Yb^{3+} , Y^{3+} , Ho^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Pu^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} ; треугольники – расчет примесей Ti^{2+} и Eu^{2+} . Пустые символы обозначают экспериментальные данные: кружки – циркон [1-Yu, 2000, 2-Hazen, Finger, 1979, 3-Robinson et al., 1971, 4-Finch et al., 2001, 5-Mursic et al., 1992, 6-Wyckoff, 1965, 7-Rios et al., 2000]; квадратики – гаффон, коффинит, торит [Finch, Hanchar, 2003]; треугольники – средние значения расстояний для синтетического циркона с примесями РЗЭ: Lu, Yb, Dy по данным EXAFS [Finch et al., 2001].

1971; Hazen, Finger, 1979; Mursic et al., 1992; Rios et al., 2000; Finch et al., 2001; Yu et al., 2001] и

Таблица 2

Рассчитанные характеристики додекаэдрических позиций в структуре циркона при замещениях $\text{Me} \rightarrow \text{Zr}$

Me	Ионный радиус по Шеннону, Å	$\Theta_1, ^\circ$	$\Theta_2, ^\circ$	$\text{Me-O}^c, \text{Å}$	$\text{Me-O}^e, \text{Å}$	$\sigma, \text{отн.ед.}$
Zr^{4+}	0.84	156.3	62.5	2,099	2,305	0,0000
Hf^{4+}	0.83	156.3	62.5	2,1	2,305	0,0002
Tb^{4+}	0.88	157.0	61.9	2,139	2,359	0,0160
Ce^{4+}	0.97	157.8	61.6	2,185	2,391	0,0290
U^{4+}	1,00	158.0	61.5	2,198	2,401	0,0329
Th^{4+}	1,05	158.5	61.3	2,228	2,426	0,0421
Yb^{3+}	0.985	157.9	61.9	2,181	2,399	0,0291
Y^{3+}	1,019	158.2	62	2,2	2,416	0,0348
Ho^{3+}	1,015	158.1	61.7	2,199	2,416	0,0349
Gd^{3+}	1,053	158.5	61.5	2,222	2,438	0,0425
Eu^{3+}	1,066	158.6	61.4	2,228	2,444	0,0446
Pu^{3+}	—	158.9	61.3	2,246	2,461	0,0503
Nd^{3+}	1,109	159.0	61.3	2,25	2,465	0,05162
La^{3+}	1,16	159.4	60.9	2,28	2,496	0,0619
Ti^{2+}	0.86	157.0	61.8	2,141	2,427	0,0289
Eu^{2+}	1,25	159.5	60.7	2,297	2,573	0,0769

его изоструктурных аналогов гаффона HfSiO_4 , коффинита USiO_4 и торита ThSiO_4 [Finch, Hanchar, 2003].

Наименьшие изменения длин связей имеют место при замещениях $\text{Hf} \rightarrow \text{Zr}$, что объясняется близостью ионных радиусов 8-координированных катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} . Рассчитанные близкие размеры катионных позиций согласуются с возможностью формирования твердых растворов в системе $\text{HfSiO}_4\text{--ZrSiO}_4$ во всей области составов и распространенностью примесного Hf в природных цирконах [Hoskin, Schaltegger, 2003].

Замещения $\text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ приводят к увеличению размеров катионной позиции в соответствии с увеличением ионных радиусов U^{4+} и Th^{4+} . Внутритетраэдрические углы «сжатого» и «вытянутого» тетраэдров при этом изменяются: угол $\Theta_1 = \text{O}^c\text{--Me--O}^c$ (прилежащий к оси c) увеличивается, а угол $\Theta_2 = \text{O}^e\text{--Me--O}^e$ (прилежащий к оси c) уменьшается (табл. 2). Удлинения расстояний Me-O^e и Me-O^c прямо пропорциональны друг

другу с коэффициентом пропорциональности 0,96; короткие связи Me-O^e удлиняются сильнее, чем длинные Me-O^c . Рассчитанное соотношение расстояний $\text{Me-O}^e/\text{Me-O}^c$ незначительно уменьшается с ростом радиуса примесного катиона (1,098 для Zr, 1,092 для U, 1,088 для Th). Таким образом, замещения $\text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ приводят к увеличению размеров катион-кислородных додекаэдров и искажению их формы. Указанной зависимости подчиняется и релаксация катионной позиции в случае примесного атома Ce^{4+} ; в случае Tb^{4+} имеет место отклонение от линейной зависимости Me-O^e от Me-O^c , полученной для четырехвалентных катионов. Выявленная зависимость для примесных РАЭ качественно согласуется с экспериментально найденным увеличением межатомных расстояний Me-O^e и Me-O^c в ряду ортосиликатов $\text{HfSiO}_4\text{--ZrSiO}_4\text{--USiO}_4\text{--ThSiO}_4$ [Finch, Hanchar, 2003] (рис. 2).

Используя рассчитанные значения межатомных расстояний, можно оценить параметр «податливости» (site compliance) [Dollase, 1980] додекаэдрической позиции циркона (далее c_s), характеризующий степень структурной релак-

сацией ближнего порядка (по определению, чем меньше изменяются длины связей примесного атома относительно расстояний в чистом кристалле примесного компонента, тем больше податливость позиции и сильнее структурная релаксация в кристалле-хозяине). Для примесного урана в цирконе по соотношению

$$c_s = \frac{|U-O|_{ZrSiO_4} - |Zr-O|_{ZrSiO_4}}{|U-O|_{USiO_4} - |Zr-O|_{ZrSiO_4}} \quad (5)$$

получены величины 0,45 и 0,46 для атомов кислорода коротких и длинных связей Zr-O, соответственно. Сравнение этих значений с оценкой $c_s = 0.38$ по обратно пропорциональной зависимости от первого координационного числа n примесного катиона $c_s = 3/n$ для ионных структур [Урусов и др 1997] показывает, что рассчитанная с помощью GULP при частичном учете ковалентного характера связей релаксация структуры ближнего порядка в цирконе более значительна, чем это следует из простейших представлений о локальной структуре твердых растворов в ионном приближении.

Расчет Pu^{3+} предсказывает более существенные искажения структуры ближайшего окружения в данном случае по сравнению с четырехвалентными РАЭ (рис. 2, табл. 2). Полученные нами расчетные данные об увеличении межатомных расстояний Me-O⁺ от Me-O⁻ на 0,147 и 0,156 Å удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным методом EXAFS [Hess et al., 1998] для синтетических образцов вейсформ увеличением расстояний Pu-O в среднем на 0,2 Å. При этом рассчитанные расстояния Pu-Zr и Pu-Si изменяются по сравнению с исходными Zr-Zr и Zr-Si значительно меньше (на 0,009 и 0,044 Å соответственно), что подтверждает результаты работы [Hess et al., 1998], в которой получены «практически идентичные» исходным расстояния до атомов второй координационной сферы. Таким образом, встраивание Pu^{3+} в структуру циркона сопровождается сильным локальным искажением додекаэдрической позиции, которое, однако, затухает на малых расстояниях (порядка 3,6 Å). Экспериментальный факт сохранения локальной структуры вокруг примесного плутония при больших дозах самооблучения альфа-частицами [Hess et al., 1998] указывает на стабильность рассматриваемой группировки и в метамиктном образце.

При замещениях TR→Zr размеры додекаэдрической позиции увеличиваются при пе-

реходе от тяжелых РЗЭ к легким в соответствии с увеличением ионного радиуса элементов в указанном ряду. Наименьшая релаксация катионной позиции характерна для вхождения Yb и Ho, а также близкого к ним Y; в наибольшей степени изменяются расстояния при вхождении La, Nd, Eu и Gd. Расчеты GULP примесных РЗЭ с формальным зарядом 3+ без учета локальной зарядовой компенсации, как и в случае четырехвалентных катионов, предсказывают линейную зависимость Me-O⁺ и Me-O⁻ (см. рис. 2); удлинения расстояний Me-O⁺ и Me-O⁻ прямо пропорциональны друг другу с коэффициентом пропорциональности 0,98. Полученная зависимость Me-O⁺ и Me-O⁻ лежит выше прямой для четырехвалентных катионов, что отражает изменение формы додекаэдров с трехвалентными катионами по сравнению с четырехвалентными. Соотношение расстояний Me-O⁺/Me-O⁻ уменьшается с ростом радиуса примесного катиона от 1,099 для Yb до 1,094 для La. Как и в предыдущем случае, углы связи O⁻-Me-O⁺ увеличиваются, а O⁺-Me-O⁻ уменьшаются с ростом ионного радиуса примеси (табл. 2). Полученные результаты качественно согласуются с экспериментально найденным рентгенографически [Finch et al, 2001a] и методом EXAFS [Finch et al, 2001b] увеличением среднего расстояния Me-O с ростом ионного радиуса примесного катиона (рис. 2).

Локальные искажения катион-кислородных додекаэдров характеризовали параметром σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{8} \left(\sum_1^4 \left(\frac{R_i - R_i^{Zr}}{R_i^{Zr}} \right)^2 + \sum_1^4 \left(\frac{\theta_i - \theta_i^{Zr}}{\theta_i^{Zr}} \right)^2 \right)}, \quad (6)$$

где $R_i = \text{Me-O}^+(+)$, $\text{Me-O}^+(+)$, $\text{Me-O}^+(-)$, $\text{Me-O}^+(-)$; $\theta_i = \theta_1(+)$, $\theta_2(+)$, $\theta_1(-)$, $\theta_2(-)$; знаки «+» и «-» обозначают положительное и отрицательное направления оси c , вдоль которых измерялись соответствующие расстояния и углы; индекс «Zr» обозначает расстояния и углы в циркониево-кислородном додекаэдре.

Как видно из табл. 2, степень искажения додекаэдров трех- и четырехвалентных катионов увеличивается с ростом ионного радиуса примеси. Наибольшие искажения получены для легких трехвалентных РЗЭ: La, Nd и Eu, для которых величина σ превышает таковую для всех рассчитанных трех- и четырехвалентных катионов, включая крупный катион Th^{4+} . Полученные данные согласуются с фактом преимущественного вхождения тяжелых элементов в

структуру циркона в ряду РЗЭ [Hoskin, Schaltegger, 2003; Краснобаев, 1986].

Для двухвалентных примесей Ti^{2+} и Eu^{2+} , гипотетически рассчитанных в структуре циркона без локальной зарядовой компенсации, получены значительные деформации исходной додекаэдрической позиции (рис. 2, табл. 2); соотношение расстояний $Me-O^e/Me-O^c$ составляет 1,134 (для Ti^{2+}) и 1,120 Å (для Eu^{2+}), что заметно отличается от данного соотношения для четырех- и трехвалентных катионов. При этом рассчитанные расстояния до атомов второй координационной сферы оказываются существенно ниже исходных (например, для $Ti-Zr$ на 0,1 Å) вследствие меньшего, чем в цирконе, электростатического отталкивания данных катионов. Таким образом, подобные замещения должны были бы привести к распространению нарушения ближнего порядка на значительные расстояния. Очевидно, более реалистичные модели вхождения двухвалентных катионов требуют учета их зарядовой компенсации.

Структура среднего порядка при вхождении примесей замещения: искажения тетраэдрических позиций. При вхождении примесных атомов в додекаэдрические позиции цир-

кона и распространении структурных нарушений за пределы первой координационной сферы происходит искажение тетраэдрических позиций: связи кремния с атомами кислорода, принадлежащими примесному додекаэдру, становятся более короткими, а углы O-Si-O (прилежащие к оси c) увеличиваются в тетраэдрах, связанных с MeO_8 общими ребрами, и уменьшаются в тетраэдрах, связанных с MeO_8 общими вершинами. Расчеты позволяют выявить существенные различия структурной релаксации в зависимости от зарядового состояния примеси (рис. 3). Наименьшие изменения межатомных расстояний Si-O (на величины до 0,012 Å для тетраэдров, связанных с примесным додекаэдром общими ребрами; до 0,004 Å для тетраэдров, связанных с примесным додекаэдром общими вершинами) и внутритетраэдрических углов O-Si-O (на 2 град. и 4,6 град., соответственно) сопровождают вхождение в додекаэдры катионов Hf^{4+} , Tb^{4+} , Ce^{4+} , U^{4+} , Th^{4+} . Сравнение с экспериментальными данными для кремнекислородных тетраэдров соответствующих ортосиликатов показывают, что в расчетах получены разумные значения тетраэдрических углов и расстояний.

При переходе к трехвалентным примесям наблюдается скачкообразное изменение расстояний и углов кремнекислородных тетраэдров. Замещения $TR^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ приводят к уменьшению расстояний Si-O на 0,025-0,034 Å для тетраэдров, связанных с примесным додекаэдром общими ребрами и на 0,024 Å для тетраэдров, связанных с примесным додекаэдром общими вершинами; соответствующие изменения углов составляют 0,2-1,9 град. и 5,8-9,7 град. Анализ результатов показывает, что основной причиной изменения характера искажений тетраэдров при изменении зарядового состояния примеси является различный характер смещений катионов Si: для четырехвалентных примесей тетраэдр смещается как целое в сторону от примеси, в результате чего размеры и форма тетраэдров изменяются мало; для трехвалентных катионов смещения атомов

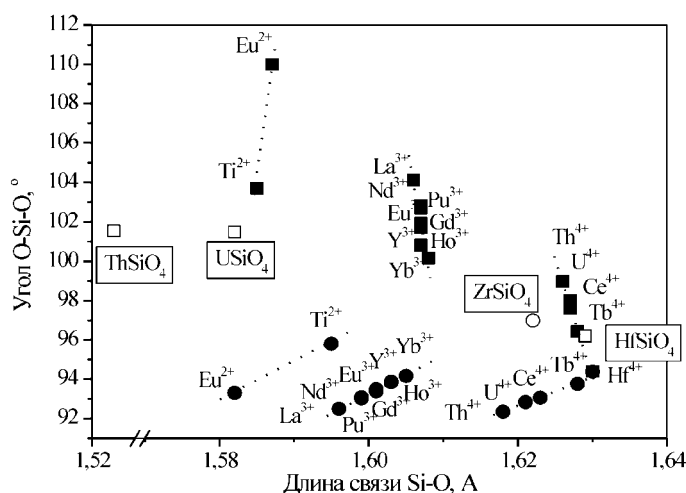


Рис. 3. Соотношение внутритетраэдрических углов O-Si-O и межатомных расстояний Si-O в тетраэдрах SiO_4 в структуре циркона. Сплошные символы соответствуют результатам расчета: кружки – расчет для тетраэдров SiO_4 , связанных с примесным додекаэдром MeO_8 общей вершиной; квадратики – расчет для тетраэдров SiO_4 , связанных с MeO_8 общим ребром. Пустые символы обозначают экспериментальные данные: кружки – циркон [Yu, 2000, Hazen, Finger, 1979, Robinson et al., 1971, Finch et al., 2001, Mursic et al., 1992, Wyckoff, 1965, Rios et al., 2000]; квадратики – гафнон, коффеинит, торит [Finch, Hanchar, 2003].

кремния значительно меньше, а степень искажения тетраэдров выше. Очевидно, причиной этого факта является более сильное отталкивание атомов кремния и примесных катионов, имеющих заряд $4+$, по сравнению с катионами $3+$ в случае отсутствия зарядовой компенсации.

При замещениях позиции Zr катионами с формальным зарядом $2+$ деформации кремнекислородных тетраэдров дополнительно усиливаются; длины связей Si-O укорачиваются до 1,585-1,587 для тетраэдров, связанных с примесным додекаэдром общими ребрами и до 1,582-1,595 для тетраэдров, связанных с примесным додекаэдром общими вершинами. Напряжения в кремнекислородной подрешетке, которые должны возникать при подобных замещениях, очевидно, будут препятствовать таким замещениям без локальной зарядовой компенсации.

Возможность формирования различных видов примесных дефектов иллюстрирует рис. 4, на котором приведены зависимости энергии их образования от степени искажения примесного додекаэдра. Наименьшей энергией образования (не более 11,2 эВ) характеризуются четырехвалентные катионы, в ряду которых эта энергия увеличивается с ростом степени искажения и, соответственно, ионного радиуса примесного катиона. Для трехвалентных катионов энергия скачкообразно увеличивается до 34,0-40,0 эВ. Найденная нами энергия образования примесного Pu^{3+} совпадает с энергией, рассчитанной ранее в работе [Williford et al., 2000]. Энергии образования дефектов замещения Ti^{2+} и Eu^{2+} составляют 54,0-62,0 эВ при аналогичных трехвалентным примесям искажениях додекаэдров, что указывает на малую вероятность их возникновения.

Модели примесных центров РЗЭ с локальной компенсацией заряда. Для трехвалентных РЗЭ, замещающих Zr^{4+} , наиболее вероятна зарядовая компенсация по ксенотимо-подобному типу, сопровождаемая замещениями $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$ [Finch, Hanchar, 2003]. Расчет уединенного точечного дефекта замещения позиции кремния фосфором показал, что размеры тетраэдра PO_4 в структуре циркона заметно меньше размеров

кремнекислородных тетраэдров: межатомные расстояния P-O составляют 1,533 Å, что практически совпадает с экспериментальными значениями в ксенотимах [Boatner, 2002]. Расчетная энергия образования такого дефекта составляет 50,4 эВ.

Результаты расчетов примесных катионов при наличии атомов фосфора в одной из ближайших позиций кремния (обозначены как Me/P) приведены в табл. 3. Локальная структура дефектного додекаэдра зависит от расположения атома фосфора, который может занимать два неэквивалентных относительно циркониевой позиции положения: на оси с, то есть в тетраэдре, связанном с додекаэдром общим ребром посредством атомов кислорода O^c (в данном случае был расположен на положительном направлении оси с), и в направлениях а и b, то есть в тетраэдрах, связанных с додекаэдром общими вершинами O^c . В первом случае симметрия додекаэдра снижается за счет более существенного удлинения расстояний Me- O^c и Me- O^c , направленных в сторону примесного фосфора, то есть в положительном направлении оси с, по сравнению с расстояниями, направленными противоположно; при этом связи Me- $O^c(+)$, Me- $O^c(+)$, Me- $O^c(-)$, Me- $O^c(-)$ остаются попарно равными. Степени искажения додекаэдров, определенные по соотношению (6), увеличиваются по сравнению с уединенным дефектом $TR \rightarrow Zr$ в 1,3-1,9 раза. Во втором случае

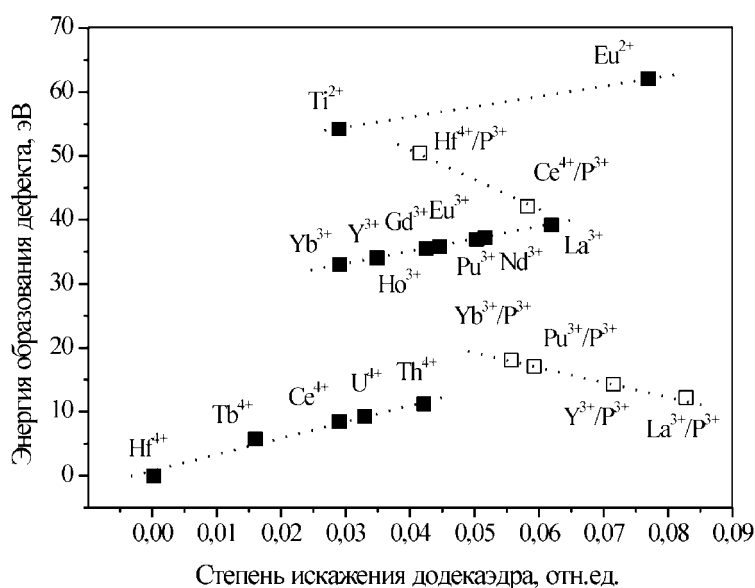


Рис. 4. Зависимость энергии образования примесных дефектов от степени искажения додекаэдрической позиции. Сплошные символы обозначают результаты расчета уединенных примесей; пустые символы соответствуют расчетам двойных дефектов $Me \rightarrow Zr$, $P \rightarrow Si$ (обозначены на рисунке как Me/P).

Структурные параметры двойных дефектов замещения $\text{Me} \rightarrow \text{Zr}$, $\text{P} \rightarrow \text{Si}$

Примесный дефект Me/P	Структурные параметры дефектов при различных взаимных ориентациях полиэдров примесных катионов Me и P							
	Тетраэдр PO_4 связан с додекаэдром MeO_8 общим ребром (зарядовая компенсация по оси c)					Тетраэдр PO_4 связан с додекаэдром MeO_8 общей вершиной (зарядовая компенсация по направлениям a, b)		
	Параметры додекаэдров					Параметры тетраэдров (расстояния P-O), Å	Параметры додекаэдров (расстояния Me-O), Å	Параметры тетраэдров (расстояния P-O), Å
	Me-O ^c , Å	Me-O ^e , Å	$\Theta_1, ^\circ$	$\Theta_2, ^\circ$	$\sigma, \text{отн. ед.}$			
$\text{La}^{3+}/\text{P}^{5+}$	2,301(-) 2,297(+)	2,468(-) 2,584(+)	156,9 (+) 163,9 (-)	55,0(+) 61,5(-)	0,0828	1,501 1,561	2,274 2,298 2,393 2,493 2,488 2,478	1,497 1,544 1,532
$\text{Y}^{3+}/\text{P}^{5+}$	2,202(-) 2,204(+)	2,366(-) 2,514(+)	154,1(+) 163,6(-)	55,7(+) 62,8(-)	0,0592	1,504 1,560	2,164 2,201 2,333 2,406 2,407 2,378	1,497 1,545 1,542
$\text{Pu}^{3+}/\text{P}^{5+}$	2,259(-) 2,257(+)	2,424(-) 2,552(+)	155,7(+) 163,8(-)	55,4(+) 62,0(-)	0,0715	1,502 1,561	2,228 2,257 2,366 2,455 2,453 2,435	1,497 1,544 1,537
$\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$	2,179(-) 2,182(+)	2,343(-) 2,503(+)	153,4(+) 163,6(-)	55,8(+) 63,1(-)	0,0557	1,504 1,560	2,137 2,178 2,324 2,388 2,391 2,355	1,496 1,545 1,544
$\text{Hf}^{4+}/\text{P}^{5+}$	2,086(-) 2,091(+)	2,249(-) 2,249(+)	151,2(+) 162,8(-)	56,5(+) 64,0(-)	0,0416	1,530 1,536		
$\text{Ce}^{4+}/\text{P}^{5+}$	2,184(-) 2,184(+)	2,343(-) 2,509(+)	153,3(+) 164,0(-)	55,4(+) 62,8(-)	0,0582	1,524 1,540	2,147 2,185 2,342 2,383 2,392 2,353	1,525 1,535 1,529

Примечание. знаки «+» и «-» обозначают положительное и отрицательное направления оси c , вдоль которых измерялись соответствующие расстояния и углы; примесный атом фосфора замещает позицию кремния на положительном направлении оси c .

происходит более сильное снижение симметрии исходного додекаэдра; длины всех связей и внутренние углы становятся неэквивалентными.

Энергии формирования двойных дефектов Me/P представлены на рис. 4 в зависимости от степени искажения примесного додекаэдра, с которым по оси c соседствует примесный

фосфорнокислородный тетраэдр. Для трехвалентных РЗЭ энергии образования двойного дефекта в несколько раз меньше суммарной энергии формирования уединенных дефектов $\text{TR} \rightarrow \text{Zr}$ и $\text{P} \rightarrow \text{Si}$. Так, для катионов La суммарная энергия составляет $39,2(\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}) + 50,4(\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}) = 89,6$ эВ, тогда как энергия об-

разования двойного дефекта равна 12,2 эВ. Гипотетический расчет примесного фосфора вблизи четырехвалентного катиона, напротив, дает существенно более высокую энергию двойного дефекта по сравнению с уединенным $\text{Me}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$. Из рис. 4 видно, что при наличии зарядовой ксенотимоподобной компенсации энергии образования примесных РЗЭ становятся сравнимы с энергией образования примесных уединенных четырехвалентных РАЭ, несмотря на то, что искажения позиций редкоземельными элементами в присутствии фосфора существенно выше. Необходимо подчеркнуть, что, в отличие от энергии образования уединенных дефектов $\text{TR} \rightarrow \text{Zr}$, расчетная энергия TR/P возрастает при уменьшении ионного радиуса примеси. Этот результат позволяет предположить, что для легких РЗЭ с большим ионным радиусом (например, La) наличие зарядовой компенсации является необходимым условием вхождения в решетку циркона, тогда как для тяжелых РЗЭ (например Yb) это условие является более мягким, то есть возможно вхождение в решетку без локальной компенсации заряда (которая может осуществляться в более протяженном масштабе). Это заключение позволяет объяснить экспериментальный факт более сильного отклонения отношения концентраций РЗЭ/фосфор от единицы в составе цирконов для легких РЗЭ [Finch et al., 2001a]. Сильные искажения, вызываемые вхождением фосфора в структуру циркона, согласуются с выводом данной работы о том, что напряжения в кремнекислородной подрешетке являются лимитирующим фактором вхождения РЗЭ в циркон.

Выводы. Методом парных потенциалов с использованием программы GULP выполнено моделирование локальной атомной структуры типичных для циркона примесных дефектов – редкоземельных (La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb), радиоактивных (Th, U, Pu) элементов, а также иттрия, гафния и титана в позиции атомов циркония. На примере чистого кристаллического циркона показано, что методика адекватно воспроизводит структуру образца. Исследованы зависимости структуры и энергии образования примесных дефектов от валентного состояния примесей. Показано, что наименьшие изменения циркониевой позиции имеют место при замещениях $\text{Hf}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$. Замещения $\text{Tb}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ приводят к увеличению размеров катион-кислородных додекаэдров и искажению их формы; удлинения расстояний Me-

O^c и Me-O^c прямо пропорциональны друг другу. Расчет Pu^{3+} предсказывает более существенные искажения структуры ближайшего окружения по сравнению с четырехвалентными РАЭ, однако меньший радиус распространения этих структурных нарушений. При замещениях $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{Zr}$ размеры додекаэдрической позиции увеличиваются при переходе от тяжелых РЗЭ к легким. Показано, что параметр локального искажения додекаэдров линейно зависит от ионного радиуса примесных четырех- и трехвалентных катионов. Проанализированы изменения среднего порядка при замещениях; искажения кремнекислородной подрешетки уединенными дефектами замещения увеличиваются при переходе от четырех- к трех- и двухвалентным примесям. На основе расчетов энергии образования уединенных примесных дефектов показано, что наиболее энергетически выгодными являются четырехвалентные замещения. В предположении о ксенотимоподобной зарядовой компенсации проанализированы локальная структура и энергии образования двойных дефектов $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$. Установлено, что такая зарядовая компенсация в несколько раз снижает энергию вхождения РЗЭ в структуру циркона. В отличие от энергии образования уединенных дефектов $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, расчетная энергия комплексов $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ возрастает при уменьшении ионного радиуса примеси. Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными показали удовлетворительное согласие и позволили интерпретировать ряд экспериментальных закономерностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 04-05-96016-р2004урал а, а также по программе ОНЗ «Экспериментальные исследования эндогенных процессов», гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобразования РНП.2.1.1.1840.

Список литературы

- Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 150 с.
 Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
 Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
 Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation study of zircon // Chem.Phys. 2001. V. 274. P. 109-120.

- Boatner L.A.* Synthesis, structure and properties of monazite, pretulite and xenotime. In: Phosphates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M. 2003. V. 48. P. 87-122.
- Catlow C.R.A.* 1992 library: http://www.ri.ac.uk/DFRL/research_pages/resources/Potential_database/O/index.html
- Dick B.G., Overhauser A.W.* Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // Physical Review. 1958. V. 112. P. 90-103.
- Dollase W.A.* Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // Phys.Chem. Miner. 1980. V. 6. P. 295-304.
- Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J.* Zircon: a host-phase for the disposal of weapons plutonium // J. Mater. Res. 1995. V. 10. P. 243-246.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.M., Weber W.J., Corrales L.R.* Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 387-425.
- 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.
- Finch R.J., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Burns P.C.* Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution // Amer. Miner. 2001a. V. 86. P. 681-689.
- Finch R.J., Kropf J., Hanchar J.M.* EXAFS investigation of rare earth elements in synthetic zircon // Proc. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference. 2001b. P. 3791.
- 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.
- Hazen R.M., Finger L.W.* Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure // Amer. Miner. 1979. V. 64. P. 196-201.
- Hess N.J., Weber W.J., Conradson S.D.* U and Pu L XAFS of Pu-doped glass and ceramic waste forms // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 271-273. P. 240-243.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U.* The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 27-62.
- Lewis G.V., Catlow C.R.A.* Potential models for ionic oxides // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 1149-1161.
- Mursic Z., Vogt T., Boysen H., Frey F.* Single-crystal neutron diffraction study of metamict zircon up to 2000 K // J. Appl. Crystallogr. 1992. 25. 519-523.
- Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al.* Spectroscopic methods applied to zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 427-467.
- Rios S., Malcherek T., Salje E.K.H., Domeneghetti C.* Localized defects in radiation-damaged zircon // Acta Cryst. 2000. B56. P. 947-952.
- Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H.* The structure of zircon: a comparison with garnet // Amer. Miner. 1971. V. 56. P. 782-790.
- Trachenko K.O., Dove M.T., Salje E.K.H.* Atomistic modelling of radiation damage in zircon. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 1947-1959.
- Weber W.J., Ewing R.C., Meldrum A.* The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides // J. Nucl. Mater. 1997. V. 250. P. 147-155.
- Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J.* Computer simulation of Pu³⁺ and Pu⁴⁺ substitutions in zircon // J. Nucl. Mater. 2000. V. 278. P. 207-211.
- Wyckoff R.W.G.* Crystal structures. V.3. Interscience Publishers. NY. 1965. P. 15.
- Yu S.C.* Mantle zircon from Tibet // Western Pacific Earth Sciences. 2001. V. 1. N.1. P. 47-57.