

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И $P_{O_2}$ УСЛОВИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА МЕЖДУ КРИСТАЛЛОМ И РАСПЛАВОМ ФОРСТЕРИТА

Дудникова В.Б. (ГЕОХИ РАН), Гайстер А.В. (ИОФАН), Жариков Е.В. (ИОФАН),  
 Гулько Н.И. (ГЕОХИ РАН), Сенин В.Г. (ГЕОХИ РАН), Урусов В.С. (ГЕОХИ РАН).  
 E-mail: vdudnikova@mtu-net.ru

**Ключевые слова:** форстерит, коэффициент распределения, фугитивность кислорода.

Исследована зависимость коэффициента распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита ( $K_{Cr}$ ) от исходного содержания Cr в расплаве, фугитивности кислорода в ростовой атмосфере, а также дополнительного легирования другими элементами (Li, Na, Al).

Монокристаллы форстерита выращивали методом Чохральского. Содержание Cr в кристаллах определяли электронным микроанализом, Li – методом атомно – эмиссионной спектроскопии с индуктивно – связанной плазмой.  $K_{Cr}$  определяли экстраполяцией на нулевую точку зависимости  $C_S/C_{Lo}$  от  $g$ , где  $C_S$  – концентрация Cr в кристалле,  $C_{Lo}$  – исходная концентрация Cr в расплаве,  $g$  – доля закристаллизованного расплава.

На рис. 1 представлены зависимости  $K_{Cr}$  от  $C_{Lo}$  и  $C_{So}$  ( $C_{So}$  получены экстраполяцией  $C_S$  на  $g=0$ ). Видно, что  $K_{Cr}$  с ростом  $C_{Lo}$  от 0,07 до 0,97 вес.% уменьшается более чем в 3 раза. Экстраполяция зависимости  $K_{Cr}$  от  $C_{Lo}$  в область  $C_{Lo} \rightarrow 0$  дает значение предельного  $K_{Cr}$ , равное 0,23.  $K_{Cr}$  можно считать постоянным только для  $C_{Lo} \leq 0,1-0,2$  вес.%. При дальнейшем увеличении содержания примеси в расплаве темпы роста концентрации примеси в кристалле замедляются и  $C_{So}$  достигает состояния, близкого к насыщению, а  $K_{Cr}$  уменьшается. Вероятно, в основе этого явления лежит образование в расплаве кластеров с участием ионов хрома, которые затрудняют вхождение хрома в кристалл.

Для изучения влияния  $f_{O_2}$  на  $K_{Cr}$  была исследована серия кристаллов с содержанием Cr в расплаве  $0,12 \pm 0,02$  вес.%, выращенных в особо чистом Ar, а также в смеси  $N_2$  и  $O_2$ , где содержание последнего менялось от 0,85 до 12%. Наши результаты представлены на рис. 2 и дополнены литературными данными. Видно, что при  $f_{O_2} > 10^{-4}$  происходит резкое уменьшение  $K_{Cr}$ . Для описания поведения  $K_{Cr}$  в этой области с учетом данных ЭПР о содержании ионов  $Cr^{4+}$  в кристаллах [1] были предложены три различные модели. Во всех моделях в рассматриваемом диапазоне  $f_{O_2}$  хром в кристалле присутствует в форме  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$ , что соответствует данным [1,2]. Сведения о валентном состоянии Cr в расплаве форстерита отсутствуют, хотя известно, что в силикатных расплавах более сложного состава в окислительных условиях в равновесии находятся ионы  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$  [3]. Были проанализированы варианты сосуществования в расплаве ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  (модель I),  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$  (модель II),  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$  и  $Cr^{6+}$  (модель III).

Описать экспериментальные данные удастся лишь при допущении наличия в расплаве ионов в форме  $Cr^{6+}$  (модели II и III). Согласно этим моделям, по мере роста  $f_{O_2}$  происходит накопление

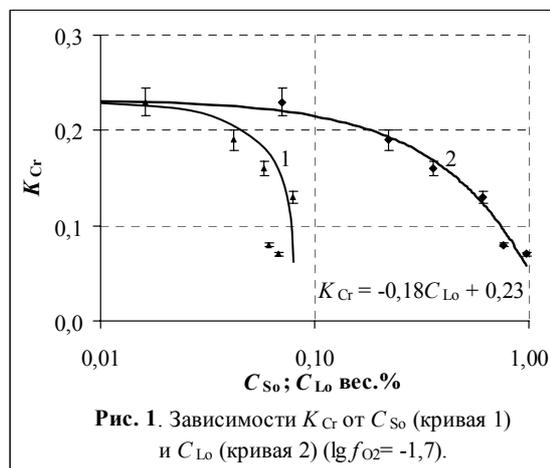


Рис. 1. Зависимости  $K_{Cr}$  от  $C_{So}$  (кривая 1) и  $C_{Lo}$  (кривая 2) ( $\lg f_{O_2} = -1,7$ ).

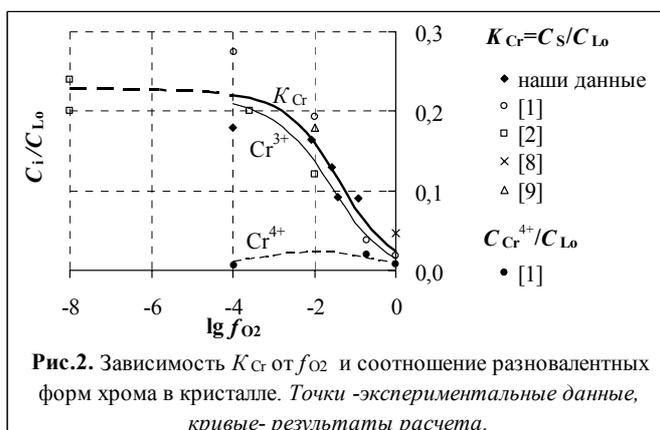


Рис.2. Зависимость  $K_{Cr}$  от  $f_{O_2}$  и соотношение разновалентных форм хрома в кристалле. Точки - экспериментальные данные, кривые - результаты расчета.

в расплаве  $\text{Cr}^{6+}$ , концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в расплаве уменьшается и, как следствие, уменьшается содержание  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле. Содержание  $\text{Cr}^{4+}$  при изменении  $f_{\text{O}_2}$  и в расплаве и в кристалле меняется мало. В результате происходит резкое уменьшение общего содержания Cr в кристаллах и уменьшение  $K_{\text{Cr}}$  с ростом  $f_{\text{O}_2}$ .

Парциальный коэффициент распределения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $K_{\text{Cr}}^{3+}$ ), оцененный по моделям II и III, составляет 0,2;  $K_{\text{Cr}}^{4+}$  для модели III составляет 0,1. При  $f_{\text{O}_2} < 10^{-4}$  в форстерите могут присутствовать ионы  $\text{Cr}^{2+}$  [2]. Величина  $K_{\text{Cr}}^{2+}$  оценена из полученной нами ранее зависимости коэффициентов распределения двухвалентных примесей между кристаллом и расплавом форстерита от их ионного радиуса [4] и составляет  $\sim 0,5$ . Таким образом, с увеличением валентности Cr его коэффициент распределения уменьшается.

Основное влияние на величину общего  $K_{\text{Cr}}$  оказывает  $\text{Cr}^{3+}$ , что связано с преобладанием его содержания в кристалле. Растворимость ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , имеющих положительный избыточный заряд по отношению к замещаемому иону  $\text{Mg}^{2+}$ , может быть увеличена за счет дополнительного легирования ионами, заряд которых меньше, чем заряд замещаемого катиона матрицы.

С целью выбора наиболее подходящего зарядового компенсатора нами было проведено компьютерное моделирование структуры форстерита, основанное на минимизации статической энергии кристаллической решетки с использованием программы GULP [5] и параметров потенциалов из работ [6,7]. Моделирование структуры форстерита проведено в рамках ионного приближения с частичным учетом эффектов ковалентности с помощью трехчастичного потенциала O-Si-O и допущения о поляризуемости ионов кислорода.

Сравнивались энергии растворения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в форстерите для разных механизмов зарядовой компенсации: магниевыми вакансиями  $v''_{\text{Mg}}$ , одновалентными ионами в магниевой подрешетке ( $\text{Li}'_{\text{Mg}}$ ,  $\text{Na}'_{\text{Mg}}$ ), трехвалентным ионом в кремниевой подрешетке ( $\text{Al}'_{\text{Si}}$ ). Расчеты показывают, что растворимость  $\text{Cr}^{3+}$  уменьшается в ряду компенсаторов:  $\text{Li}'_{\text{Mg}} > \text{Na}'_{\text{Mg}} > v''_{\text{Mg}} > \text{Al}'_{\text{Si}}$ .

Экспериментально проведено сравнение  $K_{\text{Cr}}$  для кристаллов, легированных только хромом, и совместно хромом и литием. Концентрация Cr в расплаве составляла  $0,06 \pm 0,01$  вес.%. Концентрация Li в расплаве менялась от 0,01 до 0,42 вес.%. Рост проводили в атмосфере особо чистого Ar, поскольку известно, что в таких условиях ( $\lg f_{\text{O}_2} \sim -4$ ) кристаллы содержат в основном  $\text{Cr}^{3+}$  [1]. Измерения показывают, что при совместном легировании по мере увеличения содержания Li в расплаве  $K_{\text{Cr}}$  сначала растет, а потом достигает насыщения (рис. 3).  $K_{\text{Cr}}$  между кристаллом и расплавом форстерита при сопряженном изоморфизме с литием может возрасти до полутора раз по сравнению с коэффициентом распределения ионно-ионной пары  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Рост концентрации лития наступает, когда атомное отношение примесей Li/Cr в кристалле близко к 1.

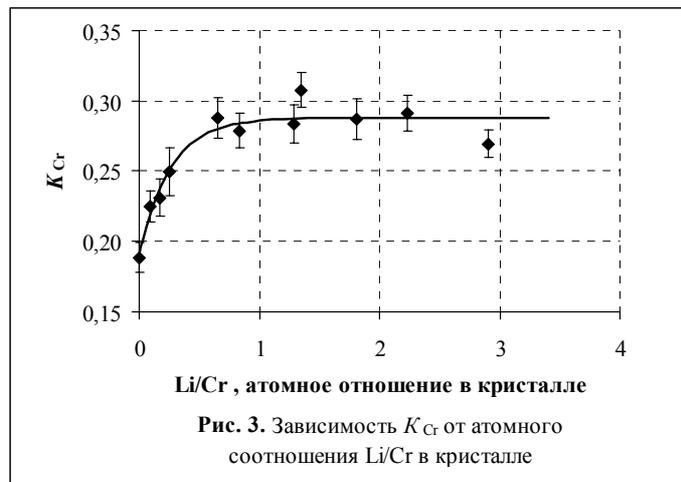


Рис. 3. Зависимость  $K_{\text{Cr}}$  от атомного соотношения Li/Cr в кристалле

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-02-16360, 00-02-16103, 00-15-98582).

#### Литература

1. Mass J.L. et al. J. Cryst. Growth. 1996. V.165. P.250-257.
2. Yamaguchi Y. et al. J. Cryst. Growth. 1993. V.128. P.996-1000.
3. Schreiber H.D., Haskin L.A. Proc. Lunar. Sci. Conf. 7<sup>th</sup> 1976. P. 1221-1258.
4. Дудникова В.Б. и др. Материалы электронной техники. 2000. №2. С.11-14.
5. Gale J.D. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 629-637.
6. Freeman C.M. J. Solid State Chem.1990. V.85.P.65-75.

7. Jaoul O. et al. Phys. Earth Planet. Inter. 1995. V. 89 P.199-218.
8. Higuchi M. et al. J. Cryst. Growth. 1995. V.148. P.140-147.
9. Sugimoto A. et al. Phys. Chem. Minerals. 1997. V.24. P.333-339.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-1.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-1.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна*