

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ КРИСТАЛЛОМ ФОРСТЕРИТА И РАСПЛАВОМ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Дудникова В.Б. (ГЕОХИ РАН), Урусов В.С. (МГУ, ГЕОХИ РАН),
 Жариков Е.В. (РХТУ, ИОФАН)
 vdudnikova@mtu-net.ru

Ключевые слова: форстерит, коэффициент распределения, энергия растворения

Экспериментально определены коэффициенты распределения (K) одно-, двух-, трех- и четырехвалентных примесей между кристаллом и расплавом форстерита. Монокристаллы форстерита Mg_2SiO_4 выращивали из расплава методом Чохральского. Для определения концентрации примесей в кристалле использовали целый ряд методов: рентгеноспектральный микроанализ на электронном микроанализаторе Camebax (ЭМ), нейтронно-активационный анализ (НАА), метод атомно – эмиссионной спектрометрии с индуктивно – связанной плазмой (ИСП), а также атомно-абсорбционный метод (АА) и метод атомно-эмиссионной фотометрии (ПФ).

Коэффициент распределения K оценивался экстраполяцией к $g=0$ зависимости C_s/C_{Lo} от g , где C_s – концентрация примеси в кристалле, C_{Lo} – исходная концентрация примеси в расплаве, g – доля закристаллизованного расплава. Экспериментальные значения K и методы их определения представлены в табл. 1.

Таблица 1.
Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации форстерита (K) и энергии их растворения (E_p).

примеси	одновалентные				двухвалентные						
	Li	Na	K	Rb	Ni	Co	Fe	Mn	Ca	Sr	Ba
<i>K</i>	0,007				0,75	0,53		0,39	0,073	7*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴
метод	ИСП, ПФ				ЭМ	ЭМ		ЭМ	ЭМ	ИСП, АА	ИСП АА
<i>E_p</i>	2,2	3,0	5,2	6,6	-0,1	-0,1	-0,2	-0,3	0,01	0,9	1,8
примеси	трехвалентные										
	Cr	Ga	Ti	Sc	Lu	Yb	Er	Y	Gd	Eu	Sm
<i>K</i>	0,18	0,055		0,19	0,1		0,02		0,022	0,0054	0,007
метод	ЭМ	НАА		НАА	НАА		НАА		ЭМ	НАА	НАА
<i>E_p</i>	2,0		1,8	1,7		1,8		1,9	2,1	2,1	
примеси	трехвалентные				четырёхвалентные						
	Nd	Pu	La	Ge	Ti	V	Hf	Zr	Ce	U	Th
<i>K</i>	0,002		0,002		0,06	0,07	0,0017	0,002			
метод	НАА		НАА		ИСП, ЭМ	ЭМ	НАА	ИСП, НАА			
<i>E_p</i>	2,3	2,3		-0,4	1,0	-0,3	3,0	5,1	6,5	7,3	7,2

С помощью компьютерного моделирования рассчитаны энергии собственных и примесных дефектов в форстерите, а также энергии растворения (E_p) разновалентных примесей в кристалле форстерита. Расчет проводился в статическом приближении для случая бесконечного разбавления по программе GULP с использованием параметров потенциалов взаимодействия ионов Me-O из работ [1-3]. Для энергии образования наиболее вероятных для форстерита собственных дефектов, магниевых дефектов Френкеля, получено значение 3,7 эВ. Результаты расчета энергии растворения примесей приведены в табл. 1.

Коэффициенты распределения и энергии растворения примесей имеют параболические зависимости от разности радиусов иона примеси и замещаемого катиона матрицы (Δr) (рис. 1 и 2)

и от заряда примесного иона. Угол наклона линейных корреляций $E_p - (\Delta r)^2$ и $\ln K - (\Delta r)^2$ для примесей Me^{4+} круче, чем для примесей Me^+ , Me^{2+} и Me^{3+} , что по-видимому, отражает большую

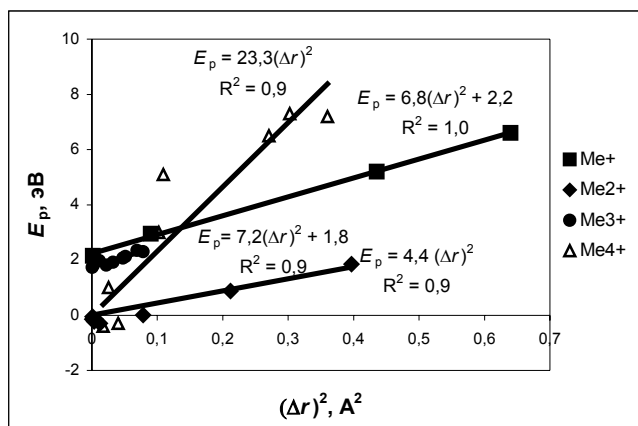


Рис. 1. Зависимости энергии растворения примесей в кристалле форстерита (E_p) от $(\Delta r)^2$

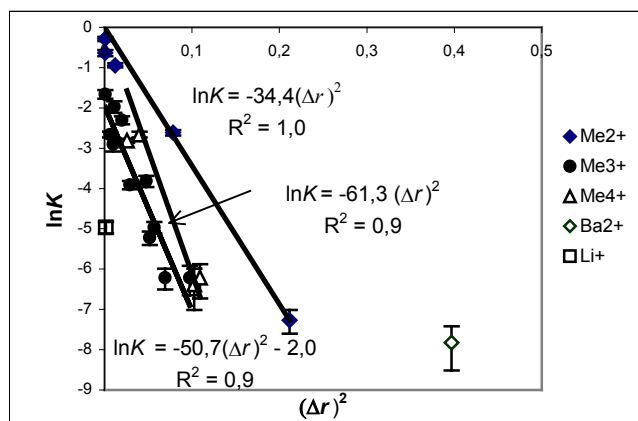


Рис. 2. Зависимости $\ln K$ от $(\Delta r)^2$ для разновалентных примесей в форстерите

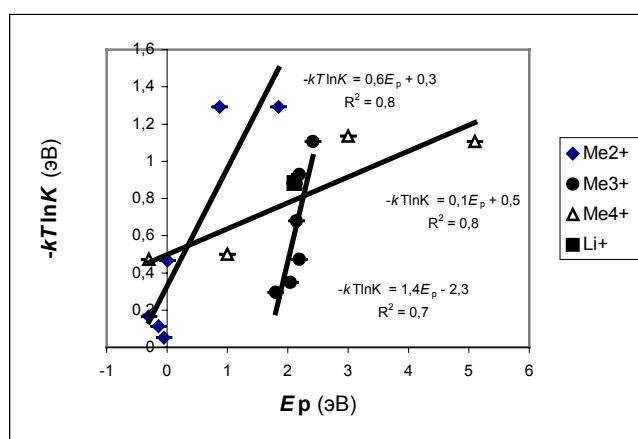


Рис. 3. Корреляционные зависимости коэффициентов распределения примесей между кристаллом и расплавом форстерита и энергии растворения этих примесей в кристалле форстерита

жесткость тетраэдрической позиции в форстерите по сравнению с октаэдрическими. Для изовалентных замещений линейные зависимости $E_p - (\Delta r)^2$ и $\ln K - (\Delta r)^2$ могут быть описаны прямыми, проходящими через начало координат. Для гетеровалентных замещений они существенно смещены относительно него. Свободный член для гетеровалентной зависимости $E_p - (\Delta r)^2$ составляет около 2 эВ., что близко к $\frac{1}{2}$ энергии образования дефекта Френкеля в форстерите.

Для сравнения следует отметить, что смещение относительно начала координат зависимости теплоты растворения двухвалентных примесей в щелочных галогенидах от $(\Delta r)^2$ составляет 1 эВ, что сопоставимо с энергией образования наиболее вероятного собственного дефекта (дефекта Шоттки) в этих кристаллах [4].

Найдены корреляционные зависимости коэффициентов распределения примесей и энергии их растворения в форстерите (рис. 3). Гетеровалентное замещение характеризуется существенно большим отклонением от начала координат, что, по-видимому, отражает влияние собственных дефектов, играющих роль компенсаторов валентности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(проекты №№ 02-02-16360, 02-05-64845, НШ-1955.2003.5 и НШ-493.2003.2)*

Литература

1. Freeman C.M., Catlow C.R.A. A computer modeling study of defect and dopant states in SnO_2 // J. Solid State Chem. 1990. V. 85. PP. 65-75.
2. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C Solid State Phys. 1985. V. 18. PP. 1149-1161.
3. Sanders M.J., Leslie M.J., Catlow C.R.A. Interatomic potentials for SiO_2 // J. Chem. Soc. Chem. Com. 1984. V. 18. PP. 1271-1273.
4. Урусов В.С., Дудникова В.Б. Энергетика гетеровалентного микроизоморфизма с вычитанием (образованием вакансий) в ионных кристаллах // Геохимия. 1987. №9. СС. 1219-1230.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-32.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

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