

УДК 548.4

А.Е. Гречановский¹, Н.Н. Еремин²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: grechanovsky@gmail.com

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования
"Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"
119992, ГСП-2, г. Москва, Россия, Ленинские горы, 1
E-mail: neremin@geol.msu.ru

АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОН $ZrSiO_4$ – МОНАЦИТ $LaPO_4$ И ЦИРКОН $ZrSiO_4$ – КСЕНОТИМ YPO_4

Термодинамические свойства смешения твердых растворов циркон $ZrSiO_4$ – монацит $LaPO_4$ и циркон $ZrSiO_4$ – ксенотим YPO_4 изучены в рамках полуклассического подхода с использованием межатомных потенциалов. Расчеты выполнены в предположении композиционной неупорядоченности твердых растворов. В результате проведенных расчетов определены энтальпия и энтропия смешения твердых растворов для разных концентраций компонентов. Построены зависимости энергии Гиббса от концентрации при температуре 800–1800 К и построена кривая сольвуса систем циркон–ксенотим и циркон–монацит. Установлено, что начало растворимости в системе циркон–ксенотим соответствует температуре 800 К. При температуре 1000, 1200 и 1800 К предел области растворимости составляет 5, 7 и 12 % ксенотима в цирконе и 7, 10 и 17 % циркона в ксенотиме. По полученным данным, начало растворимости в системе циркон–монацит соответствует температуре 1200 К. Предел области растворимости монацита в цирконе составляет всего 1 % при температуре 1800 К. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: радиационная минералогия, атомистическое компьютерное моделирование, твердый раствор, свойства смешения, циркон.

Введение. Одно из условий устойчивого развития ядерной энергетики в развитых странах заключается в разработке концепции переработки полезных компонентов отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Так, ОЯТ может быть использовано для извлечения радиоактивных изотопов, в том числе урана и плутония, с целью изготовления новых порций топлива. В результате этого процесса образуются высокоактивные отходы (ВАО). Среди компонентов ВАО можно выделить фракцию трехвалентных катионов редкоземельных продуктов деления (в основном легкие лантаноиды — La, Ce, Pr, Nd, Sm) и актиноидов (в основном Am и Cm) [3]. Для иммобилизации этих компонентов ВАО необходимо использовать специальные

консервирующие матрицы, к которым выдвигаются жесткие эксплуатационные требования: они должны иметь значительную изоморфную емкость в отношении элементов ВАО, а также сохранять радиационную и химическую устойчивость на протяжении длительного времени [6].

Сейчас в качестве матриц для отработанного топлива чаще всего используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Тем не менее, не все их эксплуатационные качества в настоящее время полностью удовлетворяют поставленной задаче. Так, они недостаточно устойчивы для изоляции долгоживущих радионуклидов, в том числе актиноидов и требуют для длительного использования специальной процедуры — предварительной выдержки во временных хранилищах в течение нескольких

десятков лет. Поэтому в качестве альтернативы стеклам предлагается включать долгоживущие нуклиды в более устойчивые, чем стекла, кристаллические матрицы, поискам которых посвящено большое количество экспериментальных и теоретических исследований [4]. Объектом таких исследований неоднократно был циркон $ZrSiO_4$ и матрицы на его основе, несмотря на то, что структура циркона легко переходит из кристаллического в метамиктное (аморфное) состояние под действием авторадиации в результате α -распада атомов урана и тория [1, 7]. Выбор циркона, как объекта подобного изучения, связан с высокой химической стойкостью минерала, возможностью иммобилизовать ряд актиноидов (^{235}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{237}Np) в своей кристаллической структуре, а также наличием в формуле атомов циркония, которые присутствуют среди основных элементов оболочки тепло выделяющих элементов (ТВЭЛов) [10, 11].

В качестве замены циркону часто рассматривают природные редкоземельные ортофосфаты $LnPO_4$ (Ln — лантаноид или иттрий) со структурой монацита или циркона и их искусственные аналоги. Ортофосфаты, содержащие тяжелые редкоземельные элементы (РЗЭ) (Tb, Tm, Yb, Lu), кристаллизуются в тетрагональной структуре циркона ($I4_1/amd$) [19, 20]. Соединения, содержащие более легкие и крупные РЗЭ (от La до Dy) характеризуются моноклинной структурой монацита ($P2_1/n$) [18]. В отличие от циркона эти соединения очень редко находятся в метамиктном состоянии, несмотря на значительное присутствие в кристаллической структуре атомов тория и урана [16]. Проведенные экспериментальные исследования по изучению радиационной устойчивости этих соединений показали, что фосфаты со структурой монацита характеризуются большей радиационной устойчивостью, чем фосфаты, содержащие тяжелые РЗЭ [16, 17]. Так, критическая температура аморфизации T_c (температура, выше которой материал не переходит в аморфное состояние при облучении потоком тяжелых частиц) составляет $T_c \sim 1000$ К для циркона [17], 570 К для соединения $YbPO_4$ со структурой циркона и 333 К для монацита $LaPO_4$ [16].

Необходимо отметить, что подавляющая часть природных минералов (в том числе и вышеупомянутых) представляет собой не чистые соединения, а твердые растворы, не имеющие

строгой пространственной регулярности. Как было неоднократно показано экспериментально и теоретически (в том числе и авторами этой работы), структурные, физические и термодинамические свойства таких объектов могут существенно отличаться от свойств исходных соединений — крайних членов соответствующих изоморфных рядов [9, 21]. В частности, в работе [9] нами было показано, что радиационная устойчивость твердого раствора определяется не только его кристаллической структурой и типом химической связи, но и рядом свойств смешения (степень неупорядоченности твердого раствора, избыточная энтальпия, а также конфигурационная и колебательная энтропией смешения). Детальная информация об этих свойствах может быть получена теоретически с помощью полуэмпирического структурного моделирования методом атомных парных потенциалов [21].

Цель работы — компьютерное изучение свойств смешения твердых растворов циркон $ZrSiO_4$ — монацит $LaPO_4$ и циркон $ZrSiO_4$ — ксенотим YPO_4 в рамках полуклассического подхода с использованием межатомных потенциалов.

Методика расчета. Равновесную структуру твердых растворов $ZrSiO_4-LaPO_4$ и $ZrSiO_4-YPO_4$ рассчитывали с помощью программы *GULP* 4.0 [12]. Эта программа основана на представлении кристалла совокупностью точечных ионов, участвующих в дальнедействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях и последующей минимизации суммарной энергии межатомных взаимодействий в кристалле (структурной энергии кристалла) при варьировании координат всех атомов. Для расчета структурной энергии кулоновские потенциалы притяжения-отталкивания ионов суммировали по всему кристаллу с использованием метода Эвальда [5]. В качестве короткодействующего потенциала использовали потенциал Букингема следующего вида:

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/\rho) - C \cdot r^{-6}, \quad (1)$$

где r — расстояние между двумя атомами (Å), A — предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего отталкивание (эВ), ρ — параметр жесткости (Å), C — силовой параметр Ван-дер-Ваальсового взаимодействия (эВ · Å⁶).

Потенциалы для межатомных взаимодействий (таблица) были использованы из наших

предыдущих работ [13, 22]. Параметры меж-атомных потенциалов в этих работах были оптимизированы с использованием экспериментальных данных об их упругих, структурных и термодинамических характеристиках. Оптимизированные потенциалы воспроизводят структурные параметры изучаемых в этой статье соединений с точностью до 1 %. Более того, использование в модели частично-ковалентного характера связи позволило также с неплохой точностью (до 10 %) воспроизвести упругие и термодинамические параметры кристаллов. Похожие значения степени ионности (около 60 %) для всех парных взаимодействий позволили использовать эту модель потенциалов для моделирования твердых растворов с гетеровалентными замещениями $Zr^{4+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ln^{3+} + P^{5+}$ в изучаемом диапазоне промежуточных составов.

В отсутствие каких-либо экспериментальных данных об эффектах упорядочения в распределении катионов мы моделировали полностью композиционно-неупорядоченные растворы. Для моделирования таких твердых растворов необходимо дополнительно решить проблему распределения атомов в расчетной сверхячейке ограниченного размера для наилучшей имитации неупорядоченности и определения оптимальной размерности такой сверхячейки. Оригинальный подход, изложенный в работах авторов [2, 8] и реализованный в программе *BINAR 2.0* [2], позволяет в рамках ячейки разумных размеров максимально приблизиться к статистически неупорядоченному распределению в макроскопическом кристалле. Кроме того, он дает возможность обойтись одной "оптимальной" (или "репрезентативной") конфигурацией расположения атомов в сверхячейке, что немаловажно для минимизации времени вычислений, даже на суперкомпьютере.

Расчеты проводили для расширенной ячейки (сверхячейки) изучаемых соединений размером $4 \times 4 \times 5$ (1920 атомов), что оказалось оптимальным по соотношению точность вычислений—расчетное время.

Для сопряженного гетеровалентного замещения $Zr^{4+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ln^{3+} + P^{5+}$ поиск наилучшей конфигурации в сверхячейке размерности $4 \times 4 \times 5$ осуществлялся, в первую очередь, по 320 додекаэдрам Симаеса, заселенными в разных соотношениях атомами циркония и лантаноида. После нахождения "репрезентативной" конфигурации по этим катионам была

осуществлена сопряженная замена по случайному закону в одной из шести соседних тетраэдрических позиций, заселенных атомами Si или P (рис. 1). На рис. 1 приведено расстояние от атома Zr до атомов Si. Энергетическая предпочтительность сопряженного замещения именно в ближайшем тетраэдрическом окружении додекаэдра неоднократно демонстрировалась многими авторами. Проведенные нами тестовые расчеты в рамках используемой модели потенциалов показали, что сопряженная замена $Si^{4+} \leftrightarrow P^{5+}$ в ближайшем окружении лантаноида на 0,85 эВ (Si2) — 1,15 эВ (Si1) выгоднее, чем более далекое размещение иона — компенсатора заряда. Это позволило не использовать две независимые процедуры поиска "оптимального" атомного размещения для изоморфных пар $Zr^{4+} - Ln^{3+}$ и $Si^{4+} - P^{5+}$, а ограничиться такой процедурой только для додекаэдрической подрешетки. Небольшая (0,3 эВ) разница в значениях энергии вхождения P в позицию Si1 (соседний в вертикальной колонке тетраэдр, связанный с додекаэдром общим ребром) и Si2 (тетраэдр в соседней колонке, связанный с додекаэдром общей кислородной вершиной) дало нам основание использовать все шесть тетраэдрических позиций для сопряженного гетеровалентного замещения.

В качестве примера на рис. 2 изображена оптимизированная сверхячейка состава $Zr_{170} \times Y_{150} Si_{170} P_{150} O_{1280}$ с определенным вышеописанным способом "репрезентативным" замещением изоморфных пар атомов. Заметим, что внутри сверхячейки атомы не связываются между собой никакими операциями симметрии, кроме трансляций (пространственная группа *P1*). Снятие условий локальной симмет-

Параметры межатомных потенциалов, использованные для моделирования систем циркон—ксенотим и циркон—монацит [13, 22]

Sets of parameters of interatomic potentials used in simulation of zircon—xenotime and zircon—monazite systems [13, 22]

Charges on atoms: $q(Zr) = 2.4 e_0$, $q(Ln) = 1.6 e_0$, $q(Si) = 2.4 e_0$, $q(P) = 3.2 e_0$, $q(O) = -1.2 e_0$				
Atoms pair	A, eV	ρ , Å	C, eV·Å ⁶	R_{max} , Å
Zr—O	16 397.083	0.234916	128.351	10.0
Y—O	13 583.540	0.253502	260.217	10.0
La—O	11 076.219	0.269773	270.216	10.0
Si—O	11 538.003	0.193550	54.681	10.0
P—O	9 034.208	0.193808	19.880	10.0
O—O	1 388.770	0.351668	175.0	10.0

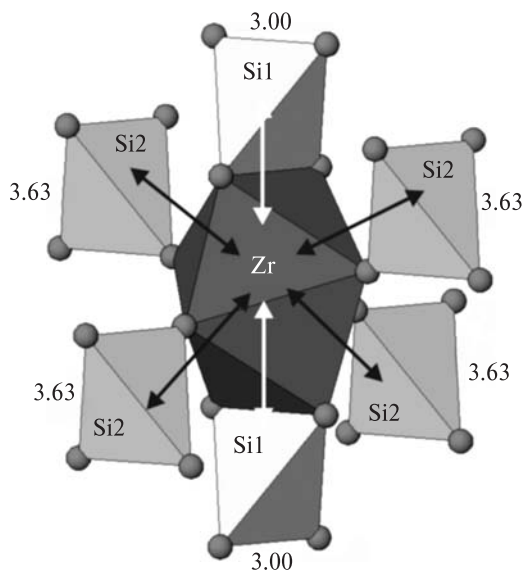


Рис. 1. Ближайшее тетраэдрическое окружение додекаэдра при гетеровалентном замещении $Zr^{4+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ln^{3+} + P^{5+}$. Расстояние от атома Zr до атомов Si указано в Å

Fig. 1. Next-nearest tetrahedron neighbors of dodecahedron at the $Zr^{4+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ln^{3+} + P^{5+}$ heterovalent substitution. Distance from Zr atom to Si atoms denotes in angstrom

рии оправдано поиском энергетически наиболее выгодной структуры, допускающей атомные смещения и искажение параметров ячейки таким образом, чтобы все атомы находились в общих положениях с возможностью достичь оптимального положения в структуре, отвечающего критерию минимума энергии межатомного взаимодействия.

Энтальпия смешения бинарного твердого раствора ΔH_{mix} найдена из уравнения:

$$\Delta H_{mix} = U(x) - U_1x_1 - U_2x_2, \quad (2)$$

где $U(x)$ — структурная энергия твердого раствора в "репрезентативной" конфигурации для определенного состава, U_1 и U_2 — энергия образования чистых компонентов раствора, x_1 , x_2 — мольные доли компонентов раствора.

По аналогии с энтальпией ΔH_{mix} (2), избыточная колебательная энтропия смешения определяется по формуле:

$$\Delta S_{vib} = S_{vib}(x) - S_1x_1 - S_2x_2, \quad (3)$$

где $S_{vib}(x)$ — колебательная энтропия твердого раствора, S_1 и S_2 — колебательные энтропии чистых компонентов.

Общая избыточная энтропия (энтропия смешения) твердого раствора ΔS_{mix} определяется как сумма колебательного ΔS_{vib} и конфи-

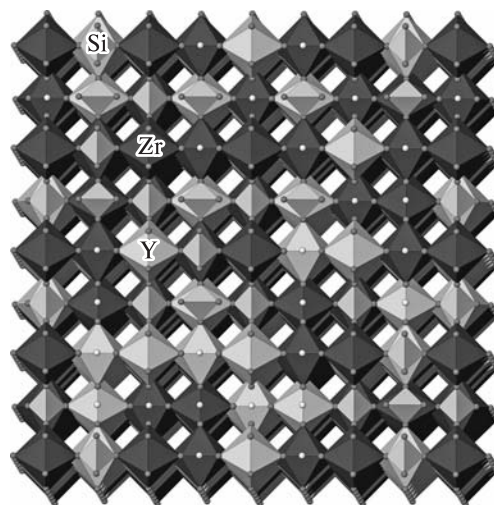


Рис. 2. Сверхячейка $4 \times 4 \times 5$ структурного типа цирконна, содержащая 170 атомов циркония и кремния, 150 атомов иттрия и фосфора и 1280 атомов кислорода

Fig. 2. A $4 \times 4 \times 5$ supercell of the zircon structural type, containing 170 atoms of zirconium and silicon, 150 atoms of yttrium and phosphorus and 1280 atoms of oxygen

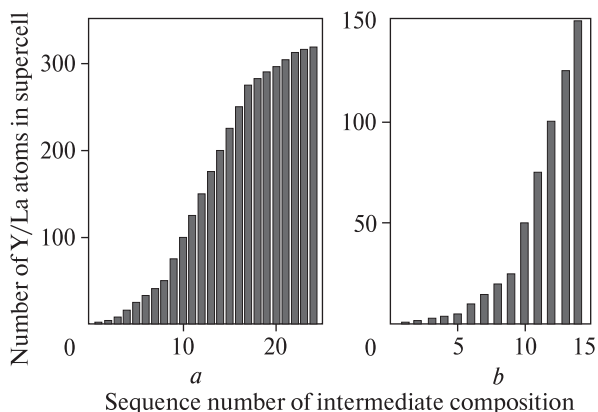


Рис. 3. Промежуточные составы для твердых растворов $ZrSiO_4 - YPO_4$ (a) и $ZrSiO_4 - LaPO_4$ (b)

Fig. 3. Intermediate compositions for $ZrSiO_4 - YPO_4$ (a) and $ZrSiO_4 - LaPO_4$ (b) solid solutions

гурационного вкладов S_{conf} :

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{vib} + S_{conf}. \quad (4)$$

Последний вклад определяется характером атомных перестановок позиций кристаллической структуры. Поскольку структурный тип цирконна содержит две разные позиции, которые могут замещаться, значение конфигурационной энтропии S_{conf} для промежуточных соединений вычислено по формуле:

$$S_{conf} = -kN \sum_n \sum_i x_i \ln x_i, \quad (5)$$

где k — константа Больцмана, N — число Авогадро, n — число неэквивалентных пози-

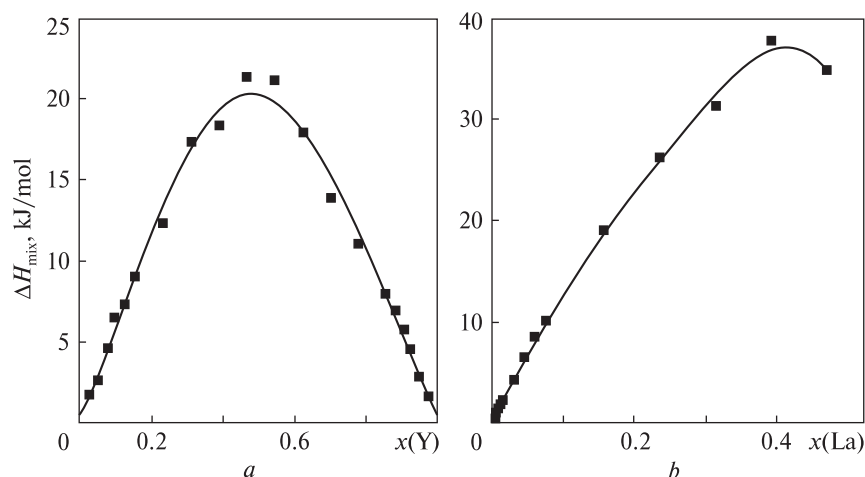
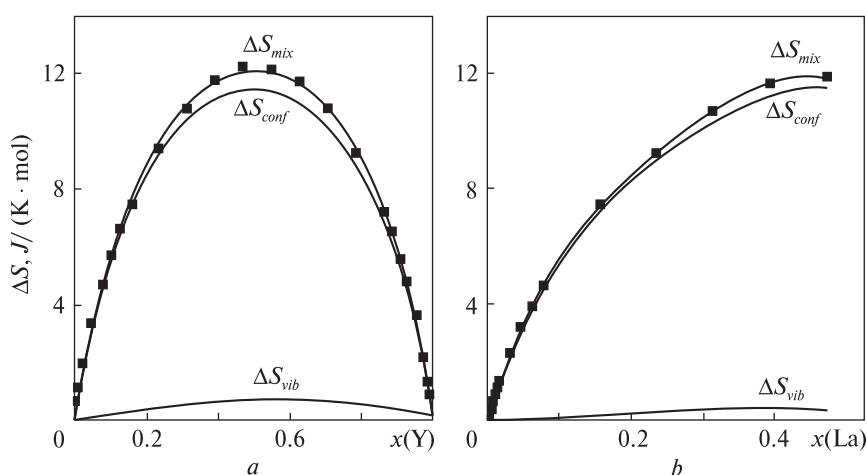


Рис. 4. Концентрационные зависимости энтальпии смешения твердых растворов $ZrSiO_4-YPO_4$ (a) и $ZrSiO_4-LaPO_4$ (b)

Fig. 4. Concentration dependences of mixing enthalpy of the solid solutions $ZrSiO_4-YPO_4$ (a) and $ZrSiO_4-LaPO_4$ (b)

Рис. 5. Концентрационные зависимости энтропии смешения твердых растворов $ZrSiO_4-YPO_4$ (a) и $ZrSiO_4-LaPO_4$ (b)

Fig. 5. Concentration dependences of mixing entropy of the solid solutions $ZrSiO_4-YPO_4$ (a) and $ZrSiO_4-LaPO_4$ (b)



ций, i — количество типов атомов в каждой позиции.

Результаты расчетов. Расчеты свойств смешения были проведены для крайних членов, а также 24 промежуточных составов для твердого раствора $ZrSiO_4-YPO_4$ и 14 промежуточных составов $ZrSiO_4-LaPO_4$ на Суперкомпьютере "Ломоносов" для сверхячейки $4 \times 4 \times 5$ (1920 атомов). Для твердого раствора циркон—монацит моделирование проведено только для части промежуточных составов из-за смены структурного типа. Промежуточные составы для твердых растворов $ZrSiO_4-YPO_4$ и $ZrSiO_4-LaPO_4$ проиллюстрированы на рис. 3.

В результате проведенных нами расчетов определены энтальпия ΔH_{mix} (рис. 4) и энтропия ΔS_{mix} (рис. 5) смешения твердых растворов для разных концентраций. Видно, что в случае системы циркон—ксенотим энтальпия смешения почти вдвое меньше, чем в случае системы циркон—монацит.

Установлено, что основной вклад в общую энтропию смешения для изучаемых систем да-

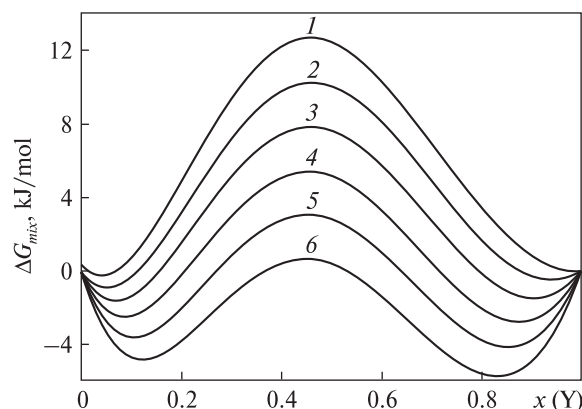


Рис. 6. Кривые $\Delta G_{mix}(x)$ для системы $ZrSiO_4-YPO_4$ при $T = 800$ (1), 1000 (2), 1200 (3), 1400 (4), 1600 (5), 1800 К (6)

Fig. 6. Curves $\Delta G_{mix}(x)$ for $ZrSiO_4-YPO_4$ system at $T = 800$ (1), 1000 (2), 1200 (3), 1400 (4), 1600 (5), 1800 К (6)

ет конфигурационная энтропия, а колебательная энтропия составляет не более 7 % от полной энтропии смешения (рис. 5). Отметим сложное поведение зависимости колебательной энтропии от состава твердого раствора

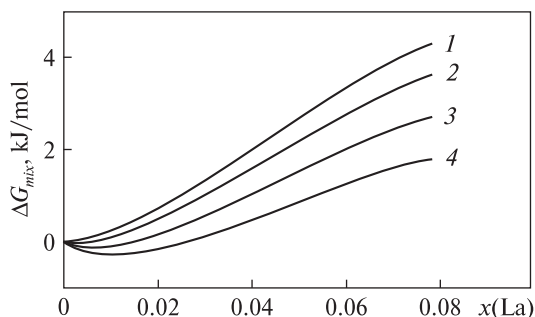


Рис. 7. Кривые $\Delta G_{mix}(x)$ для системы $ZrSiO_4-LaPO_4$ при $T = 1250$ (1), 1400 (2), 1600 (3), 1800 К (4)

Fig. 7. Curves $\Delta G_{mix}(x)$ for $ZrSiO_4-LaPO_4$ system at $T = 1250$ (1), 1400 (2), 1600 (3), 1800 К (4)

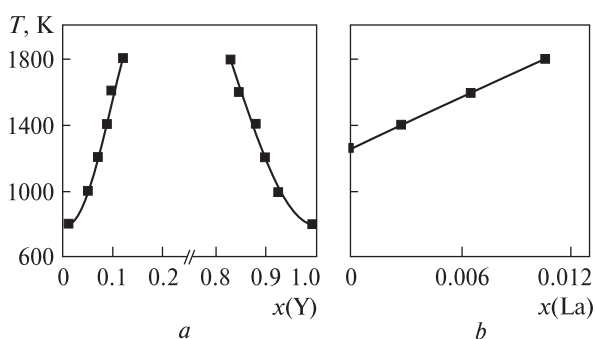


Рис. 8. Кривая сольвуса для твердых растворов $ZrSiO_4-YPO_4$ (a) и $ZrSiO_4-LaPO_4$ (b)

Fig. 8. Solvus curves for solid solutions $ZrSiO_4-YPO_4$ (a) and $ZrSiO_4-LaPO_4$ (b)

$ZrSiO_4-LaPO_4$. Такой эффект наблюдали и ранее в системе $Be(Al, Cr, Fe^{III})_2O_4$ [14], где он был объяснен тенденцией к частичному упорядочению твердого раствора для некоторых промежуточных составов.

Полученные данные позволили построить зависимость свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$) от состава твердых растворов $ZrSiO_4-YPO_4$ (рис. 6) и $ZrSiO_4-LaPO_4$ (рис. 7) при разных значениях температуры (T). На основе аналитической обработки этих графиков найдены составы твердых растворов, которые соответствуют минимумам кривых ΔG_{mix} , и построена диаграмма распада твердого раствора (кривая сольвуса) систем циркон—ксенотим (рис. 8, a) и циркон—монацит (рис. 8, b).

Как видно из рис. 8, начало растворимости в системе циркон—ксенотим соответствует температуре 800 К. При температуре 1000, 1200 и 1800 К предел области растворимости составляет 5, 7 и 12 % ксенотима в цирконе и 7, 10 и 17 % циркона в ксенотиме. Согласно полученным данным, начало растворимости в системе

циркон—монацит соответствует температуре 1200 К. Предел области растворимости монацита в цирконе составляет всего 1 % при температуре 1800 К.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными для цирконов Ястребецкого $Zr-REE$ рудопроявления. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов показал их однофазность. Содержание иттрия в цирконах Ястребецкого $Zr-REE$ рудопроявления, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составляет 7—13 % в зависимости от глубины. * Наличие лантана в цирконе не установлено. ** Похожее значение (около 12 %) получено в статье [15].

Выводы. В результате проведенного теоретического исследования с использованием оригинального авторского подхода для изоморфных систем твердых растворов $ZrSiO_4-LaPO_4$ и $ZrSiO_4-YPO_4$ в рамках полуклассического подхода с применением частично-ковалентных межатомных потенциалов можно сделать следующие выводы:

1. Проанализировано поведение энтальпии ΔH_{mix} и энтропии ΔS_{mix} смешения твердых растворов для разных концентраций. Установлено, что основной вклад в общую энтропию смешения для изучаемой системы дает конфигурационная энтропия, а колебательная энтропия составляет не более 6 % от полной энтропии смешения для системы $ZrSiO_4-YPO_4$ и не более 4 % для системы $ZrSiO_4-LaPO_4$.

2. Построена зависимость свободной энергии Гиббса от состава твердого раствора для температурного интервала от 800 до 1800 К; построены диаграммы распада твердых растворов циркон—ксенотим и циркон—монацит. Показано, что изоморфная емкость Y составляет до 12 % ($T = 1800$ К), а La — до 1 % ($T = 1800$ К).

3. Хорошее согласие предсказанных изоморфных емкостей бинарных систем твердых растворов с экспериментальными данными дает основание использовать текущий набор парных потенциалов и полученные свойства смешения изучаемых бинарных систем для даль-

* Исследование радиационно-стимулированных процессов в цирконе в связи с решением проблем геохронологии и поиском редкоземельных элементов: Отчет по НДР (заключ.) / Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины; Рук. А.Е. Гречановский. — Киев, 2014. — 74 с. — № ДР 0113U005421.

** Там же.

нейшего теоретического изучения локальной структуры и радиационной устойчивости твердых растворов циркон—ксенотим и циркон—монацит.

Работа выполнена с использованием вычислительных мощностей Суперкомпьютера "Ломоносов" Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (РФ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гречановский А.Е., Брик А.Б., Урусов В.С., Еремин Н.Н., Радчук В.В., Шабалин Б.Г. Радиационная устойчивость циркона по данным компьютерного моделирования // *Минерал. журн.* — 2014. — **36**, № 1. — С. 3—11.
2. Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Талис Р.А., Урусов В.С. Практическая реализация современных методов компьютерного моделирования твердых растворов минералов // *Материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. "Теория и практика современной науки"* (Москва, 3—4 окт. 2012 г.): В 7 т. — М.: Изд-во "Спецкнига", 2012. — Т. 1. — С. 70—80. — [Электрон. ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rf-conf.ru/arhiv.php>
3. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Лившиц Т.С., Стефановский С.В., Лукиных А.Н., Юинг Р.Ч. Искусственные минералы со структурой пироклора и граната: матрицы для иммобилизации актинидсодержащих отходов // *Геохимия.* — 2010. — № 1. — С. 3—16.
4. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Юинг Р.Ч. Фазовое строение и радиационная устойчивость матриц для изоляции РЗЭ-актинидных отходов // *Докл. РАН.* — 2012. — **443**, № 6. — С. 1—6.
5. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. — М.: Наука, 1990. — 176 с.
6. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С. Пироклоровая матрица для изоляции РЗЭ-актинидной фракции отходов переработки отработанного ядерного топлива // *Докл. РАН.* — 2014. — **454**, № 2. — С. 211—215.
7. Chakoumakos B.C., Murakami T., Lumpkin G.R., Ewing R.C. Alpha-decay induced fracturing in zircon: the transition from the crystalline to the metamict state // *Science.* — 1987. — **236**. — P. 1556—1559.
8. Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions // *Glass Physics and Chemistry.* — 2008. — **34**, No 1. — P. 9—18.
9. Eremin N., Protasov N., Grechanovsky A. Molecular dynamics modeling of radiation stability of Ca(Zr, Ti, Sn)O₃ perovskites // *Acta Cryst. Section A.* — 2015. — **71**, No A1. — P. S333—S334.
10. Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Zircon: A host phase for the disposal of weapons plutonium // *J. Mater. Res.* — 1995. — **10**. — P. 243—246.
11. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Zircon: Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // *Progr. Nucl. Energy.* — 1995. — **29**, No 2. — P. 63—127.
12. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // *Mol. Simul.* — 2003. — **29**, No 5. — P. 291—341.
13. Grechanovsky A.E., Eremin N.N., Urusov V.S. Radiation Resistance of LaPO₄ (Monazite Structure) and YbPO₄ (Zircon Structure) from Data of Computer Simulation // *Physics of the Solid State.* — 2013. — **55**, No 9. — P. 1929—1935.
14. Gromalova N.A., Eremin N.N., Urusov V.S. Atomistic modeling of the mixing properties and local structure of Be(Al, Cr, Fe^{III})₂O₄ solid solutions // *Glass Physics and Chemistry.* — 2011. — **37**, No 3. — P. 293—306.
15. Hanchar J.M., Finch R.J., Hoskin P.W.O., Watson E.B., Cherniak D.J., Mariano A.N. Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**. — P. 667—680.
16. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates // *Phys. Rev. B.* — 1997. — **56**, No 21. — P. 13805—13814.
17. Meldrum A., Zinkle S.J., Boatner L.A., Ewing R.C. Heavy-ion irradiation effects in the ABO₄ orthosilicates: Decomposition, amorphization, and recrystallization // *Phys. Rev. B.* — 1999. — **59**, No 6. — P. 3981—3992.
18. Mullica D.F., Grossie D.A., Boatner L.A. Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate // *J. Solid State Chem.* — 1985. — **58**, No 1. — P. 71—77.
19. Mullica D.F., Sappenfield E.L., Boatner L.A. A structural investigation of several mixed lanthanide orthophosphates // *Inorganica Chimica Acta.* — 1990. — **174**. — P. 155—159.
20. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *Amer. Miner.* — 1995. — **80**, No 1/2. — P. 21—26.
21. Urusov V.S., Eremin N.N. Local structure of solid solutions from the computer simulation results and experimental data // *J. Structural Chemistry.* — 2015. — **56**, No 4. — P. 737—751.
22. Urusov V.S., Grechanovsky A.E., Eremin N.N. Radiation Resistance of the Xenotime YPO₄ from the Computer Simulation Data // *Glass Physics and Chemistry.* — 2012. — **38**, No 1. — P. 55—62.

Поступила 08.02.2016

REFERENCES

1. Grechanovsky, A.E., Brik, A.B., Urusov, V.S., Eremin, N.N., Radchuk, V.V. and Shabalin, B.G. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 36 No 1, pp. 3-11.
2. Eremin, N.N., Grechanovsky, A.E., Talis, R.A. and Urusov, V.S. (2012), *Teorija i praktika srovennoj nauki, Materialy VII Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., 3-4 oct. 2012*: In 7 t., Izd-vo Spetskniga, T. 1., Moscow, RU, pp. 70-80, available at: <http://www.rf-conf.ru/arhiv.php>
3. Laverov, N.P., Yudintsev, S.V., Livshits, T.S., Stefanovsky, S.V., Lukinykh, A.N. and Ewing, R.C. (2010), *Geokhimiya*, Moscow, Vol. 48 No 1, pp. 3-16.
4. Laverov, N.P., Yudintsev, S.V., Stefanovsky, S.V. and Ewing, R.C. (2012), *Dokl. Akad. Nauk*, Vol. 443 No 6, pp. 1-6.
5. Heermann, D.W. (1990), *Metody komp'yuternogo eksperimenta v teoreticheskoj fizike*, Nauka, Moscow, 176 p.
6. Yudintsev, S.V., Stefanovsky, S.V. and Nikonov, B.S. (2014), *Dokl. Akad. Nauk*, Vol. 454 No 2, pp. 211-215.
7. Chakoumakos, B.C., Murakami, T., Lumpkin, G.R. and Ewing, R.C. (1987), *Science*, Vol. 236, pp. 1556-1559.
8. Eremin, N.N., Deyanov, R.Z. and Urusov, V.S. (2008), *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 34 No 1, pp. 9-18.
9. Eremin, N., Protasov, N. and Grechanovsky, A. (2015), *Acta Cryst. Section A*, Vol. 71 No A1, pp. S333-S334.
10. Ewing, R.C., Lutze, W. and Weber, W.J. (1995), *J. Mater. Res.*, Vol. 10, pp. 243-246.
11. Ewing, R.C., Weber, W.J. and Clinard, F.W. (1995), *Progr. Nucl. Energy*, Vol. 29 No 2, pp. 63-127.
12. Gale, J.D. and Rohl, A.L. (2003), *Mol. Simul.*, Vol. 29 No 5, pp. 291-341.
13. Grechanovsky, A.E., Eremin, N.N. and Urusov, V.S. (2013), *Physics of the Solid State*, Vol. 55 No 9, pp. 1929-1935.
14. Gromalova, N.A., Eremin, N.N. and Urusov, V.S. (2011), *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 37 No 3, pp. 293-306.
15. Hanchar, J.M., Finch, R.J., Hoskin, P.W.O., Watson, E.B., Cherniak, D.J. and Mariano, A.N. (2001), *Amer. Miner.*, Vol. 86, pp. 667-680.
16. Meldrum, A., Boatner, L.A. and Ewing, R.C. (1997), *Phys. Rev. B*, Vol. 56 No 21, pp. 13805-13814.
17. Meldrum, A., Zinkle, S.J., Boatner, L.A. and Ewing, R.C. (1999), *Phys. Rev. B*, Vol. 59 No 6, pp. 3981-3992.
18. Mullica, D.F., Grossie, D.A. and Boatner, L.A. (1985), *J. Solid State Chem.*, Vol. 58 No 1, pp. 71-77.
19. Mullica, D.F., Sappenfield, E.L. and Boatner, L.A. (1990), *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 174, pp. 155-159.
20. Ni, Y., Hughes, J.M. and Mariano, A.N. (1995), *Amer. Miner.*, Vol. 80 No 1/2, pp. 21-26.
21. Urusov, V.S. and Eremin, N.N. (2015), *J. Structural Chemistry*, Vol. 56 No 4, pp. 737-751.
22. Urusov, V.S., Grechanovsky, A.E. and Eremin, N.N. (2012), *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 38 No 1, pp. 55-62.

Received 08.02.2016

О.Є. Гречанівський¹, Н.Н. Єрємін²

¹ Інститут геохімії, мінералогії рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: grechanovsky@gmail.com

² Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищої проф. освіти
"Московський державний університет ім. М.В. Ломоносова"
119992, ГСП-2, м. Москва, Росія, Ленінські гори, 1
E-mail: neremin@geol.msu.ru

АТОМІСТИЧНЕ КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗМІШУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ЦИРКОН $ZrSiO_4$ — МОНАЦИТ $LaPO_4$
ТА ЦИРКОН $ZrSiO_4$ — КСЕНОТИМ YPO_4

Термодинамічні властивості змішування твердих розчинів циркон $ZrSiO_4$ — монацит $LaPO_4$ і циркон $ZrSiO_4$ — ксенотим YPO_4 досліджено в рамках напівкласичного підходу з використанням міжатомних потенціалів. Розрахунки виконано за припущення композиційної неупорядкованості твердих розчинів. У результаті проведених розрахунків визначено ентальпію та ентропію змішування твердих розчинів за різних концентрацій. Побудовані залежності енергії Гіббса від концентрації за значень температури 800—1800 К та діаграма розпаду твердого розчину (крива сольвуса) для систем циркон—ксенотим і циркон—монацит. Встановлено, що початок розчинності в системі циркон—ксенотим відповідає температурі 800 К. За температури 1000, 1200 та 1800 К межа області розчинності складає 5, 7 і 12 % ксенотиму в цирконі та 7, 10 і 17 % циркону в ксенотимі. За отриманими даними, початок розчинності в системі циркон—монацит відповідає температурі 1200 К. Межа області розчинності монациту в цирконі складає усього 1 % за температури 1800 К. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: радіаційна мінералогія, атомістичне комп'ютерне моделювання, твердий розчин, властивості змішування, циркон.

A.E. Grechanovsky ¹, N.N. Eremin ²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: grechanovsky@gmail.com

² Lomonosov Moscow State University
1, Leninsky Gory, GSP-2, Moscow, Russia, 119992
E-mail: neremin@geol.msu.ru

ATOMISTIC COMPUTER SIMULATION OF THE MIXING
PROPERTIES OF ZIRCON $ZrSiO_4$ — MONAZITE $LaPO_4$
AND ZIRCON $ZrSiO_4$ — XENOTIME YPO_4 SOLID SOLUTIONS

At present, aluminophosphate or borosilicate glasses have been used as matrices for spent fuel. However they are not enough stable for immobilization of long-living high-level waste (HLW). An alternative for nuclear waste vitrification is utilization of HLW in ceramic matrices and minerals. Among them the natural rare-earth orthophosphates $LnPO_4$ (Ln is a lanthanide or yttrium) with the structure of monazite or zircon and their artificial analogues. The objective of this work was a computer study of mixing properties of the solid solutions $ZrSiO_4$ — YPO_4 and $ZrSiO_4$ — $LaPO_4$ using interatomic potentials within the framework of semiclassical approach. Calculations have been performed for pure components, and also for 24 intermediate compositions for $ZrSiO_4$ — YPO_4 system and for 14 intermediate compositions for $ZrSiO_4$ — $LaPO_4$ system on the "Lomonosov" supercomputer in supposition of disordered configurations of solid solutions. The mixing properties have been calculated over the entire range of compositions. It is shown that configuration entropy make a decisive contribution to the total mixing entropy and that the vibrational contribution is no more than 7 % from total value of mixing entropy. Obtained data allowed construct dependence of Gibbs free energy from composition of solid solutions at different temperatures. On the basis of analytical treatment of these data the regions of stability of the solid solutions have been estimated. It is shown that beginning of solubility in the zircon—xenotime system corresponds to the temperature 800 K. At temperatures 1000, 1200 and 1800 Kelvin the solubility limit is 5, 7 and 12 mol. % xenotime in zircon and 7, 10 and 17 mol. % zircon in xenotime. On the other hand, beginning of solubility in the system of zircon—monazite corresponds to the temperature 1200 K. The solubility limit of monazite in zircon was estimated to 1 % at a temperature 1800 K. The obtained results agree with experimental data.

Keywords: radiation mineralogy, atomistic computer simulation, solid solutions, mixing properties, zircon.