

Теоретическое исследование распределения Sr и Mn по катионным позициям фтор-апатита

Горяева Александра

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

E-mail: a_goryaeva@mail.ru

Апатит $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6(\text{OH},\text{F})_2$ является широко распространённым минералом, который характерен для различных геохимических процессов (магматического, гидротермального, метасоматического, метаморфического и даже осадочного). Апатиты способны кристаллизоваться в широком диапазоне температур и давлений из сред различного состава и принимать в свою решётку множество изоморфных примесей: Ca^{2+} замещается Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , TR, Na^+ ; гидроксил-ион $(\text{OH})^-$ - F^- , Cl^- ; тетраэдрическая группировка $[\text{PO}_4]^{3-}$ на $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AsO}_4]^{4-}$, $[\text{VO}_4]^{4-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ и т.д. Одной из основных структурных особенностей апатита является наличие двух неэквивалентных катионных позиций: M1 с кратностью 4 (координационный полиэдр – девятивершинник, представленный искажённой трёхшапочной тригональной призмой) и M2 с кратностью 6 (координационный полиэдр – семивершинник).

В настоящей работе приведены результаты атомистического моделирования свойств смешения и анализ локальной структуры бинарных твёрдых растворов $(\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x)[\text{PO}_4]_6(\text{OH},\text{F})_2$ и $(\text{Ca}_{10-x}\text{Mn}_x)[\text{PO}_4]_6(\text{OH},\text{F})_2$ с учётом различного распределения катионов Sr и Mn по позициям M1 и M2.

Расчёты оптимальной атомной геометрии, отвечающей минимуму энергии межатомного взаимодействия, проводились на суперкомпьютерном комплексе НИВЦ МГУ - суперкомпьютере СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЕВ» [7] в программе *GULP 3.0*. [3]. Для расчётов был использован разработанный ранее набор потенциалов межатомного взаимодействия [5]. Моделирование проводилось для сверхъячейки $4 \times 4 \times 4$ со снятой нетрансляционной симметрией (пр. гр. *P1*).

Проведенные теоретические исследования показали, что более крупный Sr входит в более мелкий семивершинник (позиция M2), то что вероятно связано с наличием там F в качестве лиганда, который меняет локальный баланс валентных усилий [1, 2]. Более мелким катионам Mn энергетически выгодно входить в крупный девятивершинник (позиция M1). Полученное распределение Sr и Mn по катионным позициям M1 и M2 согласуется с экспериментальными данными [1, 2, 4, 6].

Литература

1. Худоложкин В.О., Урусов В.С., Тобелко К.И. Исследование упорядочения Ca и Sr по катионным позициям в изоморфном ряду гидроксил-апатит-беловит // Геохимия 1972, 10, С. 1236-1243.
2. Худоложкин В.О., Урусов В.С., Тобелко К.И. Распределение катионов по позициям структуры Ca, Sr, Ba-апатита // Геохимия 1973, 3, С. 366-370.

3. Gale J. D., Rohl A. L. The General Utility Lattice Program (gulp) // Molecular Simulation 2003, Vol. 29, 5, p. 291-341
4. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Ordering of divalent cations in the apatite structure: Crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatite // American Mineralogist 1991, Vol. 76, p. 1857-1862.
5. Rabone J.A., De Leeuw N.H. Interatomic potential models for natural apatite crystals: incorporating strontium and the lanthanides // Journal of Computational Chemistry 2005, Vol. 27, 2, p. 253-266.
6. Rakovan J.F., Hughes J.M. Strontium in the apatite structure: structure and chemistry of belovite-(Ce) and Sr-rich apatite // Canadian Mineralogist 2000, 38, p. 839-845.
7. <http://parallel.ru/cluster> (Суперкомпьютерный комплекс СКИФ МГУ).