

УДК 548.0

В.С. Урусов, Т.Г. Петрова, Е.В. Леоненко, Н.Н. Еремин

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ГАЛИТ NaCl—СИЛЬВИН KCl

Твердые растворы щелочных галогенидов относятся к числу наиболее изученных бинарных систем. Особенно пристальное внимание было уделено твердым растворам, которые образуются при повышенных значениях температуры между галитом NaCl и сильвином KCl. Первая работа по экспериментальному изучению купола распада твердого раствора галит—сильвин была проведена еще в 1918 г. [17]. Уже тогда было установлено, что непрерывная смесимость твердых фаз в этой системе наступает только при температуре выше 500°C. Затем в 50-х годах прошлого века А. Банк и Дж. Тичелаар [11] воспроизвели и уточнили полученные Р. Накеном данные, а В. Баретт и В. Уоллас [9] установили зависимость параметров ячейки от состава и калориметрически определили энтальпию смешения твердого раствора во всем ряду составов.

В этих и других работах, выполненных до 1970 г., образцы для исследований получали методом закалки от высоких температур, с помощью которого можно создавать большие механические напряжения и не всегда полностью сохранять исходное состояние. Поэтому оставалось неясным, насколько экспериментальные кривые распада близки к равновесной бинарной кривой. Начиная с 1969 года разные ученые провели серию экспериментов прямым методом путем определения температур фазового превращения непосредственно в процессе нагревания. Достаточно полный обзор таких экспериментов сделан в работе Ю.И. Веснина и С.П. Заковряшина [1]. После сплавления компонентов полученный твердый раствор выдерживали при комнатной температуре (в сухой атмосфере) около года, чтобы он успел распасться, а затем дифрактограммы регистрировались при последовательном повышении температуры вплоть до линии солидуса. В результате построена более точная кривая распада твердого раствора (погрешность определения температуры не превышает 5°C) и уточнены координаты критической точки $T_{кр} = 498 \pm 5^\circ\text{C}$, $x_{кр} = 63 \pm 1$ мол. %.

Феноменологическая теория термодинамических функций смешения и границ устойчивости протяженных по составу (непрерывных) твердых растворов активно развивалась на протяжении почти всего XX в. [4, 19]. Согласно этой теории, энтальпия смешения твердого раствора $\Delta H_{см}$ со структурой типа NaCl описывается следующей формулой:

$$\Delta H_{см} = (9/4)x_1x_2VK\delta^2 = x_1x_2 Q(x), \quad (1)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли чистых компонентов, V и K — мольный объем и модуль сжатия. Размерный параметр $\delta(x) = \Delta R/R(x)$, где $\Delta R = R_2 - R_1$, R_1 и R_2 — межатомные расстояния в чистых компонентах; $R(x)$ — межатомное расстояние в твердом растворе, в соответствии с известным правилом аддитивности Вегарда равно

$$R(x) = x_1R_1 + x_2R_2. \quad (2)$$

$Q(x)$ — так называемый параметр взаимодействия, который в общем случае зависит от состава. Уравнение (1) может быть приближенно (с точностью до квадратов малых параметров $\delta_1 = \Delta R/R_1$ и $\delta_2 = \Delta R/R_2$) записано в аддитивном виде:

$$\Delta H_{см} = x_1x_2(x_1Q_1 + x_2Q_2), \quad (3)$$

где два параметра Маргулиса равны $Q_1 = (9/4)V_1K_1\delta_1^2$ и $Q_2 = (9/4)V_2K_2\delta_2^2$ соответственно.

Более точное разложение в степенные ряды относительно δ_1 и δ_2 (вплоть до их четвертых степеней) дает трехпараметрическое уравнение:

$$\Delta H_{см} = x_1x_2[x_1Q_1 + x_2Q_2 - 6x_1x_2Q(x)\delta^2], \quad (4)$$

из которого следует, что параметр взаимодействия может иметь небольшое отрицательное отклонение от аддитивности.

Для щелочно-галоидных твердых растворов типа NaCl характерно положительное отклонение межатомных расстояний и параметров ячейки от правила Вегарда (2), связанное с геометрическими искажениями смешанных октаэдрических катионных конфигураций вокруг общего иона (в нашем случае иона Cl⁻) [3, 7]:

$$\delta a = (3/4)x_1x_2(\Delta a)^2/a, \quad (5)$$

где $\Delta a = a_2 - a_1$, $\Delta \bar{a} = x_1a_1 + x_2a_2$. В этом случае отклонение мольного объема от аддитивности (правила Ретгерса)

$$\Delta V_{см} = V(x) - x_1V_1 - x_2V_2 \quad (6)$$

равно

$$\Delta V_{см} = [(x_1a_2 + x_2a_1 + (3/4)x_1x_2(\Delta a)^2/a]^3 - x_1a_1^3 - x_2a_2^3. \quad (7)$$

Отклонение модуля упругости от аддитивности было найдено путем простого феноменологического анализа в работе [14]:

$$\Delta K = K(x) - x_1 K_1 - x_2 K_2 = x_1 x_2 (K_1 - K_2) G / (1 + G x_1), \quad (8)$$

где $G = (V_1 K_2 / V_2 K_1) - 1$.

Несколько позже, а затем и параллельно с феноменологической структурно-термодинамической теорией стали развиваться методы атомистических расчетов энергетики изолированных дефектов замещения в ионных кристаллах, основанные на явном использовании потенциалов межионного взаимодействия. Большая часть из них основана на известной модели Мотта—Литтлтона, в которой ограниченная несколькими координационными сферами область искажений вокруг изолированного дефекта помещается в диэлектрическую среду недеформированного кристалла-хозяина. В литературе можно найти большое число таких расчетов для изолированной примеси Na^+ в KCl и K^+ в NaCl , которые в целом дают хорошо согласующиеся результаты.

Значительно меньше исследований посвящено попыткам найти энергетические и структурные характеристики протяженных или непрерывных твердых растворов. Одна из наиболее успешных попыток принадлежит Д. Фанчеру и Г. Баршу [14]. В этой работе использовалась модель Дика и Даса, в которой явным образом рассматривались смещения ионов и релаксация структуры в первых трех координационных сферах вокруг дефекта замещения, например вокруг Na^+ в KCl и вокруг K^+ в NaCl , и для каждого заданного состава в диапазоне от 1 до 99 мол.% (через 10%) учитывалась вероятность появления всех смешанных по составу (во второй катионной координационной сфере) конфигураций. Рассчитанные свойства (теплота и энтропия смешения), а также области стабильности всех щелочно-галогидных твердых растворов со структурой типа NaCl хорошо согласовались с имевшимися в то время экспериментальными данными.

Для расчетов кристаллической структуры и свойств кристаллов в последние годы интенсивно используются и совершенствуются методы компьютерного моделирования [2]. Однако для расчетов локальной структуры и свойств протяженных по составу твердых растворов такой подход практически не применялся. Методика расчета методом атомистических парных потенциалов при помощи программного комплекса GULP [15] была недавно успешно опробована авторами на примере оксидных твердых растворов $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{O}$ со структурой типа NaCl [5, 6]. Результаты этих работ были столь обнадеживающими, что это сделало актуальным развитие метода с расширением круга минеральных систем.

В предлагаемой статье на примере системы галит—сильвин показаны все возможности расчета локальной структуры, упругих и термодинамических свойств ионных твердых растворов. Кроме того, ока-

залось возможным предсказать температурную область стабильности (границы устойчивости) этого твердого раствора. По существу, впервые был принят также подробный анализ релаксации локальной структуры путем статистического расчета распределения межатомных расстояний в неупорядоченном твердом растворе состава $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Cl}$.

Для моделирования твердого раствора галит—сильвин, как и в предыдущих работах [5, 6], была построена сверхъячейка $4 \times 4 \times 4$ (с учетверением всех трех периодов кубической элементарной ячейки) из 512 атомов, в которой катионы K^+ и Na^+ случайным образом распределялись по 256 катионным позициям в нужном стехиометрическом соотношении. Оценка степени упорядочения катионов в выбранной конфигурации проводилась путем расчета параметра \bar{q} , равного отношению числа пар $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ к общему числу пар соседних (во второй координационной сфере) катионов и усредненного для всех катионов структуры. Предпочтение отдавалось той конфигурации атомов для каждого заданного состава, для которой значение \bar{q} было наиболее близким к его значению для чисто статистического (случайного) распределения. Именно для такой конфигурации и проводилась процедура минимизации энергии межионного взаимодействия, причем все симметричные ограничения были сняты, что позволило ионам смещаться из своих начальных (идеальных для неискаженной структуры типа NaCl) позиций, попадая в наиболее стабильные структурные положения.

Учитывая практически чисто ионный характер химической связи в галогенидах, для системы $\text{NaCl} - \text{KCl}$ энергия решетки $E_{\text{стр}}$ кристалла может быть найдена суммированием кулоновского взаимодействия и потенциала Букингема по всем ij -ионным парам:

$$E_{\text{стр}} = \sum_{ij} (z_i z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6), \quad (9)$$

где z_i и z_j — заряды катиона и аниона (+1 и $-1e_0$), λ_{ij} — параметр отталкивания, ρ_{ij} — жесткость связи, c_{ij} — параметр ван-дер-ваальсова взаимодействия, R_{ij} — расстояние между ионами.

Параметры потенциалов Букингема для $\text{Na}-\text{Cl}$ ($\lambda = 1320$ эВ, $\rho = 0,315$ А, $c = 3,54$ эВ · А⁶) и $\text{K}-\text{Cl}$ ($\lambda = 2340$ эВ, $\rho = 0,325$ А, $c = 12,5$ эВ · А⁶) были оптимизированы путем воспроизведения известных из эксперимента структурных и упругих свойства кристаллов галита и сильвина [8, 9, 18]. В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения параметра a и объема V ячейки, модуля сжатия K , упругих констант C_{11} , C_{12} и C_{44} , а также энергии решетки, а в табл. 2 — изохорной теплоемкости C_V и энтропии S_T . Хорошее согласие с экспериментальными данными свидетельствует о достаточно удачном выборе параметров потенциалов. Особенно приятно удивляет близость теоретических и экспериментальных значений термодинамических свойств C_V и S_T при повышенных значениях температуры (табл. 2), если учесть,

Таблица 1

Параметр a и объем V элементарной ячейки, модуль сжатия K , упругие константы C_{11} , C_{12} и C_{44} , энергия решетки E для чистых галита NaCl и сильвина KCl

Параметр	Галит (NaCl)		Сильвин (KCl)	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
a , Å	5,6402(2)	5,6407	6,2931(2)	6,2928
V , см ³ /моль	27,018(7)	27,010	37,528(7)	37,503
K , ГПа	25,3(4)	24,9	17,8(4)	18,0
C_{11} , ГПа	49,5(4)	49,1	40,1(4)	37,5
C_{12} , ГПа	13,2(4)	12,8	6,6(5)	8,2
C_{44} , ГПа	12,79(2)	12,8	6,35(2)	8,2
E , кДж/моль	-764,0	-766,3	-693,7	-695,1

что потенциалы оптимизировались только с помощью набора свойств, измеренных при комнатной температуре.

В результате процедуры минимизации энергии были рассчитаны значения объема $V(x)$ и модуля сжатия $K(x)$, структурной энергии $U(x)$ для 0 К, а также теплоемкости $C_V(x)$ и энтропии $S_T(x)$ в температурном интервале 298—1100 К для пяти составов твердого раствора $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$: $x = 0,125; 0,25; 0,50; 0,75$ и $0,875$, которые отвечают соотношениям чисел катионов разного сорта 1:7, 1:3, 1:1, 3:1 и 7:1 соответственно.

Термодинамические свойства смешения твердого раствора (энтальпия $\Delta H_{\text{см}}$, колебательная энтропия $\Delta S_{\text{кол}}$, конфигурационная энтропия S_K , свободная энергия Гиббса $\Delta G_{\text{см}}$) описываются следующими уравнениями:

$$\Delta H_{\text{см}} = U(x) - x_1 U_1 - x_2 U_2, \quad (10)$$

$$\Delta S_{\text{кол}} = S_T(x) - x_1 S_{T1} - x_2 S_{T2}, \quad (11)$$

$$S_K = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (12)$$

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T(\Delta S_{\text{кол}} + S_K), \quad (13)$$

где U_1 и U_2 — энергии решетки чистых компонентов, S_{T1} и S_{T2} — энтропии чистых компонентов, x_1 и x_2 — их мольные доли. На рис. 1 показано сравнение полученных нами значений $\Delta H_{\text{см}}$ с данными калориметрии [9], которые согласуются между собой в пределах ошибки эксперимента (± 20 —30 Дж/моль). На этом же рисунке приведены результаты расчетов $\Delta H_{\text{см}}$ по работе [14] и по феноменологической модели (уравнение (1)). Можно видеть, что различные и независимые вычисления $\Delta H_{\text{см}}$ приводят к близким результатам, хотя расчеты по

Таблица 2

Температурные зависимости изохорной теплоемкости C_V и энтропии S_T NaCl и KCl

T, K	NaCl		KCl	
	C_V , Дж/моль · К		C_V , Дж/моль · К	
	эксперимент, по [8]	расчет	эксперимент, по [8]	расчет
300	48,03	47,54	48,98	48,44
600	48,50	49,28	50,40	49,52
800	48,44	49,54	50,92	49,68
	S_T , Дж/моль · К		S_T , Дж/моль · К	
	эксперимент, по [18]	расчет	эксперимент, по [18]	расчет
	300	72,43	70,47	82,91
600	109,12	104,15	120,15	115,78
900	132,82	124,21	144,07	135,91

уравнению (1) дают несколько заниженные значения.

На рис. 2 показана зависимость параметра взаимодействия

$$Q(x) = \Delta H_{\text{см}}/x_1 x_2 \quad (14)$$

от состава. Видно, что параметр $Q(x)$ из $\Delta H_{\text{см}}$ по уравнению (1) имеет почти незаметное отрицательное отклонение от прямой линии, тогда как наше компьютерное моделирование и расчеты [14] показывают — в согласии с экспериментальными данными — заметное отрицательное отклонение от аддитивности. Функция $Q(x)$ может быть аппроксимирована трехпараметрическим уравнением типа (4):

$$Q(x) = x_1 Q_1 + x_2 Q_2 - x_1 x_2 c, \quad (15)$$

где $c = 5,2 \pm 1,5$ кДж/моль.

В табл. 3 приведены результаты расчета колебательной энтропии смешения для значений температур от 300 до 1000 К. Обращает внимание почти полная

Таблица 3

Колебательная энтропия смешения $\Delta S_{\text{кол}}$ (Дж/моль · К) при температуре $T = 300$ –1100 К и соответствующие средние значения компенсационной температуры τ

X_{NaCl}	T, (K)										среднее	Q_s	τ , К
	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100				
0,125	1,035	1,044	1,049	1,051	1,052	1,053	1,054	1,054	1,046	1,05	9,6	1950	
0,25	1,760	1,775	1,783	1,787	1,789	1,790	1,791	1,793	1,786	1,80	9,6	1960	
0,5	2,420	2,442	2,453	2,458	2,462	2,464	2,465	2,467	2,463	2,45	9,8	2020	
0,75	1,590	1,608	1,617	1,621	1,468	1,626	1,627	1,628	1,626	1,60	8,5	2410	
0,875	0,927	0,939	0,945	0,948	0,949	0,950	0,951	0,952	0,951	0,95	8,7	2640	

независимость значений $\Delta S_{\text{кол}}$ от температуры для каждого состава. Величина параметра $Q_s = \Delta S_{\text{кол}}/x_1 x_2$ почти постоянна и равна 9,2 Дж/моль · К с некоторым

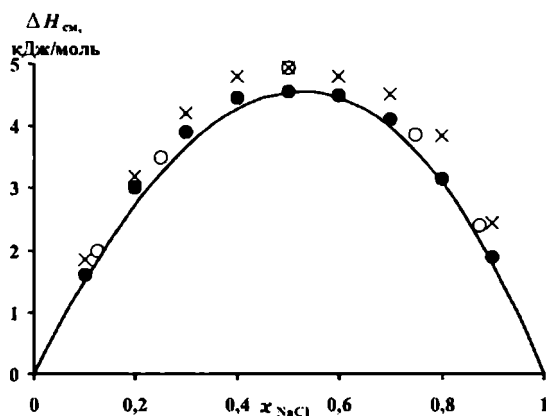


Рис. 1. Энтальпия смешения твердого раствора $\Delta H_{см}$: белые кружки — компьютерное моделирование, черные кружки — экспериментальные данные [9]; крестики — вычисления по модели Дика и Даса [14], линия — расчет по формуле (1)

понижением этой величины от 9,6 до 8,6 Дж/моль · К по мере уменьшения содержания NaCl, а так называемая компенсационная температура $\tau = \Delta H_{см} / \Delta S_{кол} = Q / Q_s = 2200 \pm 200$ К неплохо согласуется с предсказанной ранее из феноменологического рассмотрения (2800 К) [7]. На рис. 3 показана полная энтропия смешения неупорядоченного твердого раствора как сумма конфигурационной (ΔS_{κ}) и колебательной ($\Delta S_{кол}$) составляющих. Можно видеть, что колебательная часть при средних составах больше 1/4 полной энтропии смешения, т.е. она должна очень сильно влиять на величину свободной энергии и, следовательно, на стабильность твердого раствора.

Графическое построение зависимости энергии Гиббса от состава для температурного ряда 300–1100 К (через 50 К) и поиск минимумов на этих кривых позволили приблизительно определить границы устойчивости твердого раствора галит–сильвин, а также значение критической температуры $T_{кр} = 720 \pm 25$ К при $x_{NaCl} = 0,57 \pm 0,05$ (рис. 4). Сравнение с экспериментальными данными [9] показывает удовлетвори-

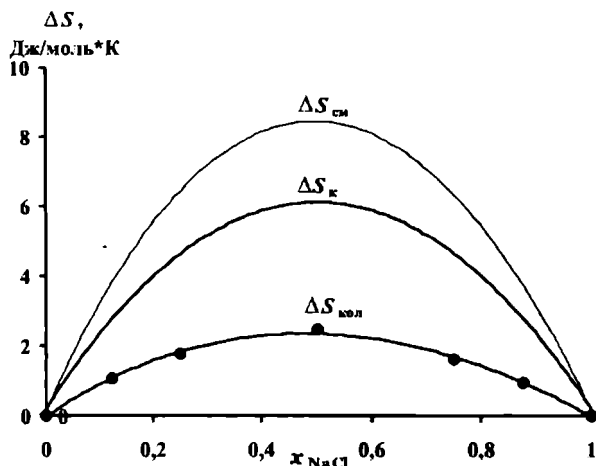


Рис. 3. Энтропия смешения $\Delta S_{см}$ твердого раствора как сумма конфигурационной энтропии ΔS_{κ} и колебательной энтропии $\Delta S_{кол}$

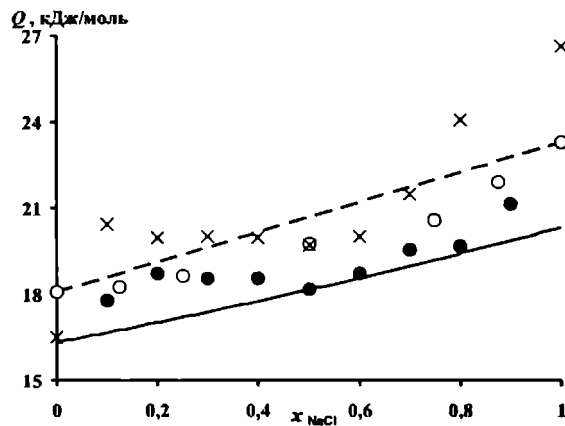


Рис. 2. Зависимость параметра взаимодействия Q от состава твердого раствора; белые кружки — компьютерное моделирование, черные кружки — экспериментальные данные [9], крестики — вычисления по модели Дика и Даса [14], сплошная линия — расчеты по формулам (1) и (14), штриховая линия — экстраполяция значений энергий растворения при бесконечном разбавлении

тельную сходимость расчета с экспериментом, хотя экспериментальная критическая температура распада несколько ниже.

Вычисленные отклонения от аддитивности модуля упругости ΔK и объема элементарной ячейки ΔV показаны на рис. 5 и 6. Отклонения объема от правила Ретгерса имеют положительный знак, а отклонения модуля упругости — отрицательный, что качественно согласуется с предсказаниями феноменологической модели (уравнения (7) и (8)), хотя последние несколько недооценивают эти эффекты. Еще важнее, что наши вычисления хорошо согласуются с недавними экспериментальными данными для ΔK и ΔV [20, 21].

Одним из наиболее трудных для экспериментального изучения любого твердого раствора является вопрос о его реальной локальной структуре, т.е. о тех искажениях структуры, которые неизбежно возникают при смешении атомов разного размера в позициях одной и той же правильной системы точек. Дело в том, что рентгеноструктурный анализ дает сведения

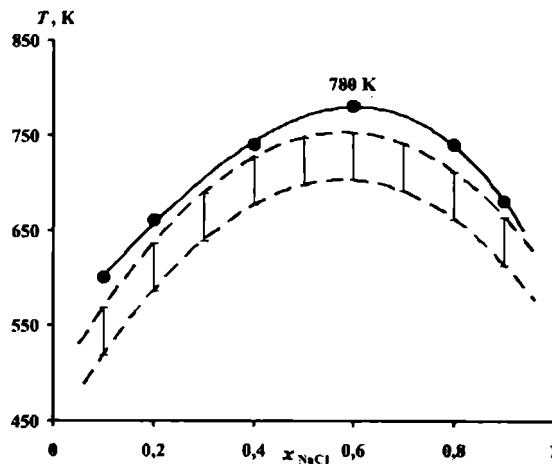


Рис. 4. Границы устойчивости твердого раствора. Полоса, ограниченная штриховыми линиями, — результаты компьютерного моделирования, черные кружки — экспериментальные данные [9]

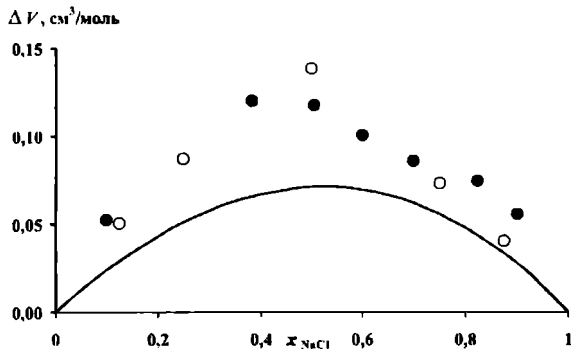


Рис. 5. Отклонения объема элементарной ячейки ΔV от правила Реттерса; белые кружки — компьютерное моделирование, черные кружки — экспериментальные данные [21], линия — расчет по формуле (7)

только о так называемой средней структуре твердого раствора, которая в данном случае отвечает структуре типа NaCl. Экспериментальные сведения о локальной структуре могут быть получены только с помощью

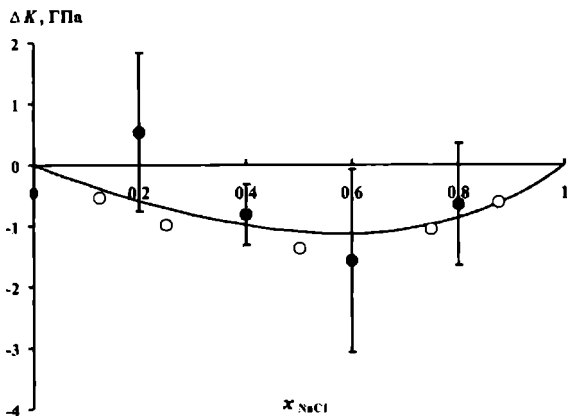


Рис. 6. Отклонения модуля упругости ΔK от аддитивности, белые кружки — компьютерное моделирование, черные кружки — экспериментальные данные [20], линия — расчет по формуле (8)

спектроскопических методов, если они доступны для рассматриваемой системы. В нашем случае таким экспериментальным методом мог бы быть только EXAFS — измерение тонкой структуры края рентгеновского спектра поглощения, который требует применения синхротронного излучения. Поэтому анализ локальной структуры, который может быть сделан с помощью компьютерного моделирования, интересен как сам по себе, так и в качестве инструмента для расшифровки спектров EXAFS.

На рис. 7 представлена систематика межатомных расстояний катион—анион, катион—катион, анион—анион в сверхячейке $4 \times 4 \times 4$ твердого раствора $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Cl}$. В диапазоне от 2,5 до 4,8 Å все расстояния были разбиты на интервалы шириной 0,029 Å. Построенная гистограмма частот расстояний позволяет выявить наиболее вероятные межатомные рас-

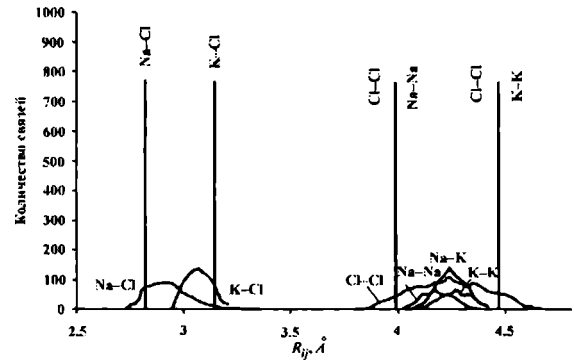


Рис. 7. Частотная диаграмма межатомных расстояний Na—Cl, K—Cl, Na—Na, K—K, Na—K и Cl—Cl в твердом растворе эквимольного состава $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Cl}$. Вертикальными линиями показаны соответствующие расстояния между ионами в чистых галите и сильвине

стояния в эквимольном твердом растворе, они сравниваются с теми же расстояниями в чистых компонентах, которые показаны на рис. 7 вертикальными линиями.

Видно, что межатомные расстояния Na—Cl увеличиваются относительно расстояний в чистом NaCl, а расстояния K—Cl уменьшаются относительно расстояний в чистом KCl. Согласно феноменологической теории, с наибольшей вероятностью должны встречаться изменения расстояний с величиной $\pm \Delta R/2$. Однако расстояния Na—Cl увеличиваются примерно на $1/4 \Delta R$, а расстояния K—Cl — на ту же величину уменьшаются. Это значит, что истинная релаксация структуры твердого раствора (возвращение к структуре чистых компонентов) больше, чем это предписывается ранней моделью [4]. Параметр релаксации составляет 0,40, что хорошо согласуется с данными исследования локальной структуры твердых растворов (K,Rb)Br и Rb(Br,I) методом EXAFS: параметр релаксации для первого составляет 0,49—0,46, а для второго — 0,33—0,38 [10]. Моделирование структуры твердого раствора типа NaCl методом DLS (distance—least—squares) — подгонки межатомных расстояний методом наименьших квадратов — дает параметр релаксации 0,49 для структур этого типа [13], а моделирование смещений вокруг изолированной примеси K^+ в NaCl методом Мотта—Литтлтона указывает на уменьшение расстояния K—Cl на 0,15—0,17 Å [16].

Дисперсия межатомных расстояний Cl—Cl намного выше дисперсии расстояний Na—Cl и K—Cl. Это значит, что именно общие атомы (анионы Cl^-) сильнее смещаются из своих регулярных позиций, что согласуется с представлениями феноменологической теории [4]. Феноменологическая модель не учитывает смещений катионов Na^+ и K^+ , допуская, что искажения происходят только в анионной подрешетке. Однако, как видно на рис. 7, катионы хоть и менее значительно, но все же смещаются из своих идеальных положений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веснин Ю.И., Заковряшин С.П.* О распаде твердых растворов NaCl—KCl // *Solid State Communications*. 1979. Vol. 31. P. 635—639.
2. *Еремин Н.Н., Урусов В.С.* Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов — современные достижения и возможности // *Проблемы кристаллологии*. М.: ГЕОС, 1999. С. 228—266.
3. *Урусов В.С.* Средняя структура, локальные деформации и неаддитивность твердых растворов замещения // *Структурная кристаллография*. М.: Наука, 1992. С. 59—80.
4. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.
5. *Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н.* Компьютерное моделирование свойств твердых растворов MgO—CaO с учетом ближнего порядка // *Докл. РАН*. 2002. Т. 387. №2. С. 191—195.
6. *Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н.* Моделирование локальной структуры и свойств твердых растворов CaO—SrO и SrO—BaO // *Там же*. 2003. Т. 392. № 1. С. 1—6.
7. *Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997.
8. *Ahrens T.J.* (Ed.) *Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants*. Washington: AGU Reference Shelf 2, 1995.
9. *Barett W.T., Wallace W.E.* Studies of NaCl—KCl solid solutions. I. Heats of formation, lattice spacings, densities, Schottky defects and mutual solubilities // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 366—369.
10. *Boyce J.B., Mikkelsen J.C.* Local structure of ionic solid solutions extended x-ray absorption fine-structure study // *Phys. Rev. B*. 1985. Vol. 31. N 10. P. 6903—6905.
11. *Bunk A.J.H., Tichelaar G.W.* Investigations in the system NaCl—KCl // *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.* 1953. Vol. 56. Sec B. P. 375—384.
12. *Dick B.G., Das T.P.* Theory of alkali halide solid solutions // *J. Appl. Phys.* 1962. Vol. 33. N 9.
13. *Dollace W.A.* Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // *Phys. Chem. Miner.* 1980. Vol. 6. P. 295—304.
14. *Fancher D.L., Barch G.R.* Lattice theory of alkali solid solutions. III. Pressure dependence of solid solubility and spinodal decomposition // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1971. Vol. 32. P. 1303—1313.
15. *Gale J.D.* GULP-User manual. L.: Royal Institution and Imperial College, 1997.
16. *Hardy J.R.* A theoretical study of point defects in rock-salt structure: substitutional K⁺ in NaCl // *J. Phys. and Chem. Solids*. 1960. Vol. 15. P. 39—49.
17. *Nacken R.* *Über die Grenzen der Mischkristallbildung zwischen Kaliumchlorid und Natriumchlorid*. 1918. *Sitzber Preuss Akad Wiss. Phys—Math. Kl.* P. 192—200.
18. *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures // *U. S. Geol. Surv.* 1995. Bul. 2131.
19. *Urusov V.S.* Solid solution in silicate and oxide systems of geological importance // *EMU Notes in Mineralogy*. 2001. Vol. 3. P. 121—153.
20. *Walker D., Verma P.K., Cranswick L.M.D.* et al. Halite-sylvite thermoelasticity // *Amer. Miner.* 2004. Vol. 89. P. 204—210.
21. *Walker D., Verma P.K., Cranswick L.M.D.* et al. Halite-sylvite thermoconsolution // *Ibid.* 2005. Vol. 90. P. 229—239.

Поступила в редакцию
14.09.2006