

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ ИЗОМОРФИЗМА

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

548.3.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ
ИЗОМОРФИЗМА

2693

Киев
"Наукова думка"
1976



УДК 548.3:548.32

В сборнике помещены материалы III Всесоюзного симпозиума по изоморфизму (Киев, 12-14 ноября 1974 г.), посвященные в основном кристаллохимической проблеме изоморфизма.

Рассматривается современное состояние этой проблемы, а также вопросы термодинамики изоморфных замещений и новые методы исследования изоморфизма.

Редакционная коллегия

А.С.Поваренных (ответственный редактор),
В.П.Беличенко, Н.В.Белов, В.И.Лебедев,
В.И.Павлишин, А.Н.Платонов, В.С.Урусов

Редакция информационных изданий

К 20805 - 669
М221 (04)-76

© Институт геохимии и физики минералов АН УССР, 1976

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛАХ

Е.С. Макаров

Изоморфизм атомов в кристаллах есть явление взаимозаменяемости атомов (ионов) разных элементов, или разных ионов одного элемента, в пределах одной и той же системы кристаллографически эквивалентных точек кристаллической структуры данного ряда твердых растворов.

Важнейшими факторами, обуславливающими возможность изоморфной взаимозаменяемости атомов в кристаллах, являются:

а) взаимная химическая индифферентность элементов, к которым относятся данные атомы, выражающаяся попросту в том, что они не образуют друг с другом соединений гетерополярного типа (или с наложением значительной доли гетерополярности связи);

б) незначительность различия в размерах взаимозаменяющихся атомов (ионов), точно не определяемая, но чем меньше это различие, тем благоприятнее изоморфная смешимость;

в) изодесмичность (одинаковость природы связи) и изоструктурность кристаллов компонентов способствуют их изоморфной смешимости, при прочих благоприятных условиях, указанных выше.

Перечисленные факторы изоморфизма детально рассмотрены в [1], а энергетика изоморфизма в [2], так что мы не будем рассматривать здесь эти вопросы.

В настоящей статье нас будет интересовать освещение только одного вопроса, а именно — структурно-кристаллохимических разновидностей изоморфных замещений атомов в кристаллах минералов. В обзор будут включены как старые, так и некоторые новые примеры проявления изоморфизма атомов в кристаллах, вместе с явлениями упорядочения атомов там, где это имеет место.

В обзоре мы увидим, что каковы бы ни были структурные разновидности изоморфизма, во всех случаях наблюдается основное его явление: взаимозаменяемость атомов (ионов) разных элементов, или разных ионов одного элемента в кристаллах. Изоморфная взаимозаменяемость атомов может вызывать существенные изменения в структуре твердых растворов, особенно в гетеровалентных случаях, как это будет показано ниже для

систем типа $CaF_2 - TRF_3$. Существенным на современном этапе изучения изоморфизма является прецизионное установление деталей распределения атомов (ионов) разных элементов (разных ионов одного элемента) в структуре твердых растворов в связи с их упорядочением. Общее правило, которое хорошо иллюстрируется на ряде минеральных систем с $Mg-Fe$ -изоморфизмом гласит: в реальных кристаллах изоморфных смесей нет ни идеального беспорядка, ни идеального порядка в расположении атомов по структурным позициям.

Можно различить несколько вариантов изоморфных взаимозаменений атомов в кристаллах, приводящих к рассматриваемым ниже структурно-кристаллическим разновидностям изоморфизма.

I. ИЗОВАЛЕНТНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ:

ВЗАИМОЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ИЛИ ОДИНАКОВО ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ РАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДАННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПОЗИЦИЙ.

I. Простейшими, не чуждыми минералогии, примерами статистической взаимозаменяемости атомов в кубической гранецентрированной структуре типа меди (четыре эквивалентных позиции в ячейке), являются самородные металлы - золото, серебро, платина, палладий и другие, представляющие собой твердые растворы замещения разной концентрации с родственными элементами-спутниками. Ввиду простоты и широкой известности, этот случай изоморфизма мы не будем подробно рассматривать.

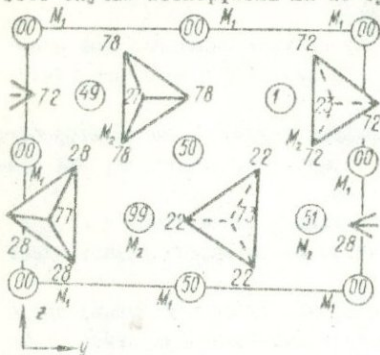


Рис. 1. Структура α -оливин (Mg, Fe), SiO_4 в проекции на (100). Кружки - положения катионов M_1 и M_2 . Тетраэдры SiO_4 . Цифрами указаны высоты по x над плоскостью чертежа.

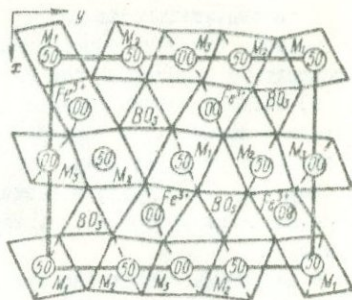


Рис. 2. Структура лудвигита (Fe^{2+}, Mg), Fe^{3+}, BO_3, O_2 в проекции на (001). Отмечены структурно неэквивалентные позиции двухвалентных катионов M_1, M_2, M_3 и их высоты по z .

2. Неупорядоченная структура α -модификации твердых растворов оливинового ряда (Mg, Fe), SiO_4 . Элементарная ячейка этой структуры в проекции на плоскость (100) представлена на рис. 1 по данным [3] в

кристаллографической установке $P6/m$. Третья координата x отмечена цифрами в сотых долях периода a . Видно, что ось x является псевдогексагональной. Структуру оливина можно рассматривать как близкую к плотнейшей упаковке кислородных ионов, в тетраэдрах которой помещаются ионы кремния, а в октаэдрах статистически перемешаны ионы магния и железа. Видны пространственно изолированные кремнекислородные тетраэдры SiO_4^{4-} и отдельные катионы магния и железа (кружки). Пространственная группа $D_{2h}^{16} - P6/m$. В элементарной ячейке содержится четыре формульных группы $(Mg, Fe)_2 SiO_4$. Форстерит $Mg_2 SiO_4$ и фаялит $Fe_2 SiO_4$ образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов — оливины. При любом составе оливина ионы магния и железа статистически перемешаны в каждой из двух четырехкратных систем эквивалентных кристаллографических позиций 4 (а) и 4 (с) с координатами:

$$v(Mg, Fe) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4(a): 000, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \\ 4(c): xy\frac{1}{4}, \bar{x}\bar{y}\frac{3}{4}, \frac{1}{2} - x + y\frac{1}{4}, \frac{1}{2} + x\frac{1}{2} - y\frac{3}{4} \end{array} \right.$$

где $x \approx 0,99$; $y \approx 0,28$.

Положения атомов 4(а) в центрах инверсии $\bar{1}$ обозначают символом M_1 , а положения 4 (с) на зеркальных плоскостях m — символом M_2 .

Интересно отметить, что в структуре α -оливина имеются идеальные кристаллографические условия для упорядоченного расположения ионов магния и железа по двум структурно-неэквивалентным позициям M_1 и M_2 , особенно при эквикатионном соотношении $Mg^{2+} : Fe^{2+} = 1:1$. Однако на высоком уровне точности (фактор $k = 5 + 8\%$) рентгеноструктурного анализа в работах [3, 4] найдена полностью неупорядоченная взаимозаменяемость ионов магния и железа во всех природных оливинах, включая и метеоритные. Этот факт, при сопоставлении с высокоупорядоченными структурами пироксенов, не нашел еще удовлетворительного теоретического объяснения.

3. Следующим интересным примером изовалентного изоморфизма в частичном порядке в расположении катионов может служить структура природных магний-железных боратов из изоморфной серии лидвигитов-воксенитов. Структурные детали распределения катионов магния и железа в зависимости от их соотношения по всему изоморфному ряду лидвигит $(Mg, Fe^{2+})_2 Fe^{3+} BO_3 O_2$ — воксенит $(Fe^{2+}, Mg)_2 Fe^{3+} BO_3 O_2$ количественно изучены методами прецизионного рентгеноструктурного анализа и гамма-резонансной спектроскопии в работах [6, 7].

Элементарная ячейка атомной структуры ливдигита в проекции на плоскость (001) представлена на рис. 2 в полиэдрах. Кружками, в центрах которых дана третья z -координата, в сотых долях периода c , отмечены положения катионов. Пространственная группа $P6_3am - D_{2h}^9$. В элементарной ячейке содержится четыре формульные группы $(Mg, Fe_2^{2+})_2 \cdot x Fe^{3+} 3O_3 \cdot O_2$. Все атомы в структуре лежат на зеркальных плоскостях m , перпендикулярных оси z (параллельно плоскости рис. 2) на уровнях $z = 0$ и $z = 1/2$. На рис. 2 видны треугольники анионных групп $3O_3$ и кислородные октаэдры, в центрах которых по положениям M_1 , M_2 и M_3 размещаются катионы железа и магния. Ионы трехвалентного железа расположены в структуре строго упорядоченно, занимая эквивалентные позиции $4/g$ с параметрами $x = 0,255$; $y = 0,115$; $z = 0$.

Восемь ионов магния и двухвалентного железа (в сумме) на ячейку распределяются между тремя разными структурными позициями:

$$8(Mg, Fe) \text{ в } \begin{cases} M_1 = 2 \text{ (в): } 00\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \\ M_2 = 4 \text{ (h): } xy\frac{1}{2}; \bar{x}\bar{y}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2} \\ M_3 = 2 \text{ (c): } 0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}00. \end{cases}$$

Значительное, более чем в два раза, различие рассеивающих способностей атомов магния и железа обеспечило на последних этапах уточнения рентгеноструктурного анализа экспериментальную возможность точного количественного определения соотношения атомов магния и железа в занимаемых ими неэквивалентных структурных позициях M_1 , M_2 , M_3 , в зависимости от состава образцов ливдигитов-вонсенитов. Экспериментальные кривые зависимости процентного содержания в структурных позициях M_1 , M_2 и M_3 ионов двухвалентного железа Fe^{2+} от состава ливдигитов-вонсенитов, выраженного через их коэффициент железистости $f = \frac{\text{мол. \% FeO} \cdot 100}{\text{мол. \% MgO} + \text{мол. \% FeO}}$ представлены на рис. 3 по данным [5].

Из рис. 3 видно, что ионы Fe^{2+} предпочитают занимать позиции M_3 , особенно при малой железистости образцов. Так, при $f = 10\%$ железо идет в M_3 , а магний в позиции M_1 и M_2 ; при $f = 30\%$ около 90% Fe^{2+} занимает позиции M_3 , и около 10% Fe^{2+} статистически с магнием занимает позиции M_1 и M_2 .

Начиная с $f = 15\%$ наблюдается статистическое замещение позиций M_1 и M_2 магнием и двухвалентным железом. Почти полное, свыше 90%, замещение позиций M_3 ионами Fe^{2+} выдерживается в образцах с $f > 30\%$.

Таким образом, структура ливдигитов-вонсенитов характеризуется частично упорядоченным расположением атомов железа в позициях M_3 , и полной неупорядоченностью атомов магния и железа в позициях M_1 и M_2 .

4. Примеры почти полностью упорядоченного распределения ионов магния и двухвалентного железа в кристаллической структуре дает многие пироксениты, в частности ортопироксениты, как это показано в точной (фактор $K = 11,8\%$) рентгеноструктурной работе С. Гхоуса [8].

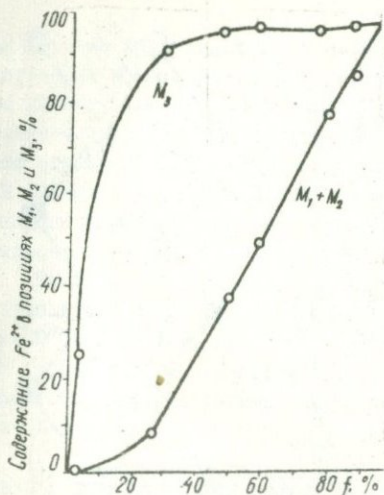


Рис. 3. Степень заполнения структурных позиций M_1 , M_2 , M_3 ионами Fe^{2+} в додвигитах-вонсенитах в зависимости от их железистости.

Структура ромбическая, цепочечного класса, с периодами решетки: $a = 8,310 \pm 0,010$; $b = 8,927 \pm 0,005$; $c = 5,226 \pm 0,005$ Å, в установке $Pbca$ (пространственная группа № 61). В элементарной ячейке содержится восемь формульных единиц $M_2 Si_2 O_6$, где $M = Fe^{2+}, Mg, Ca, Fe^{3+}, Mn, Ti, Al$ и др. Атомы (ионы) металлов, кремния и кислорода лежат в общих положениях 8(c) группы $Pbca$.

Элементарная ячейка структуры ортопироксена в проекции вдоль $[001]$ показана на рис. 4а, с указанием катионных октаэдрических позиций M_1 и M_2 , а характер упорядоченного распределения катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} в плоскости Oyz , на высоте $x \approx 0,125$, показан на рис. 4б. Бегущие вдоль оси x непрерывные цепи $(Si_2 O_6)^{4-}$ связываются катионами в октаэдрах, образуемых соседними кремнекислородными радикалами.

Для изученного в [8] гиперстена, почти эквикационного состава $Mg_{0,93} Fe_{1,07} Si_2 O_6$ (с незначительными примесями кальция, марганца, титана и алюминия), найдено следующие распределение магния и железа по позициям M_1 и M_2 :

$$M_1 = Mg_{0,85}^{2+} + Fe_{0,15}^{2+};$$

$$M_2 = Fe_{0,90}^{2+} + Mg_{0,10}^{2+}.$$

При ошибке в оценке содержания магния и железа $\pm 10\%$, можно считать, что структура исследованного гиперстена практически полностью упорядочена: весь Mg находится в позициях M_1 , все железо — в M_2 . Схема параллельных ломаных бесконечных цепочек — $Mg - Fe - Mg - Fe$ — вдоль оси x показана на рис. 4б.

Координационные октаэдры M_1 , занятые магнием, почти правильные по форме, со средним расстоянием $M - O = 2,09$ Å, с максимальным отклонением от этой величины на $0,07$ Å, и угла $O-M-O$ на $7,3^\circ$. Наоборот,

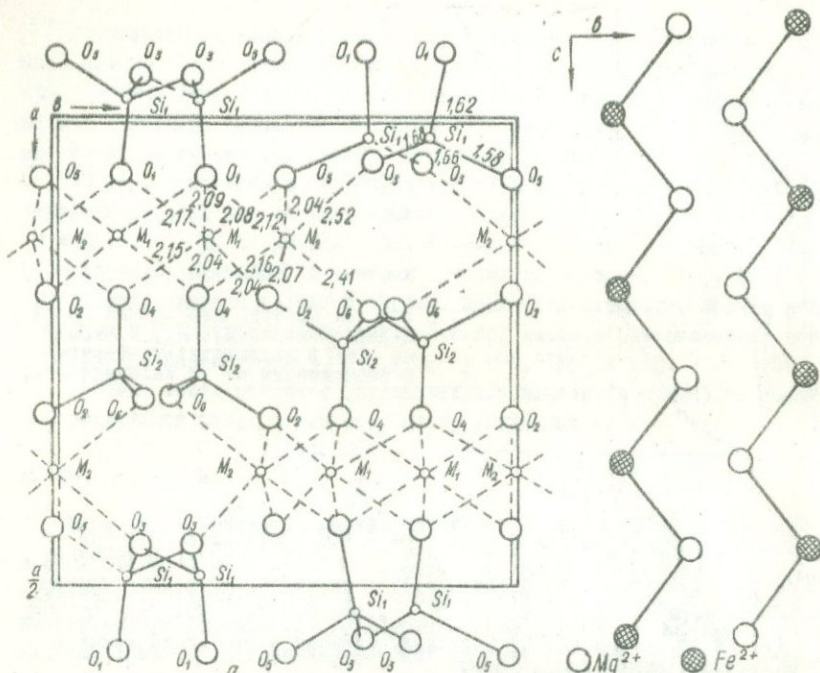


Рис. 4 Структура ортопироксена в проекции на (001) (а) и упорядоченные бесконечные (Fe^{2+} , Mg)-цепи вдоль оси z в структуре ортопироксена (б).

октаэдры M_2 , занятые железом, сильно искажены; в них для четырех $M_2 - O$ связей длина в среднем составляет 2,10 Å, с максимальным отклонением 0,07 Å, но расстояния $M_2 - O_6 = 2,41 \text{ \AA}$ и $M_2 - O_3 = 2,52 \text{ \AA}$ — очень велики; углы $O - M_2 - O$ для этих длинных связей на 22° выше октаэдрического угла 109° . Две длинные связи в октаэдрах M_2 относятся к ионам кислорода, связанным с двумя атомами кремния, эти кислороды являются, по-видимому, валентно-насыщенными по кремнию, не внося свой вклад во взаимодействие $M_2 - O$ в октаэдрах M_2 .

П. ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ

I. Параллельное взаимозамещение разнозаряженных ионов разных элементов в двух кристаллографических системах неэквивалентных позиций.

Наиболее наглядным примером этого случая остается классическая изоморфная серия натрий-кальциевых плагиоклазов в системе альбит — анортит, $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$. Ввиду широкой известности плагиоклазов, не будем долго останавливаться на их строении. Напомним только, что все атомы (ионы) находятся в общих двухкратных положениях триклинной центросимметричной структуры высокотемпературных плагиоклазов. Из

них крупные катионы натрия и кальция в структуре изоморфных смесей статистически взаимозаменяются в своих правильных системах точек, а мелкие катионы кремния и алюминия — в своих. Каждый акт замещения одновалентного натрия на двухвалентный кальций в (Na, Ca) — подрешетке вызывает одновременное замещение четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий в (Si, Al) — подрешетке. По всей структуре гетеровалентный механизм параллельных изоморфных замещений в плагиоклазах выражают уравнением $Na^+ + Si^{4+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Al^{3+}$.

Отметим также, что чисто статистическое распределение катионов в плагиоклазах возможно лишь при достаточно высоких температурах ($\geq 400^\circ C$) [9, 10]. При низких температурах наблюдается разрыв сплошности (гомогенности) изоморфных смесей альбита и анортита вследствие образования ряда дискретных упорядоченных структур и двухфазных пертитовидных сростков.

2. Изоморфизм в флюоритовых системах $CaF_2 - TRF_3$ с заменой положений в анионной части структуры.

Еще недавно минералоги и кристаллохимики считали, что в системе $CaF_2 - YF_3$ (иттрофлюориты) и аналогичных ей, но с редкими землями, наблюдается образование непрерывных рядов твердых растворов, в пределах которых имеет место непрерывный переход от структуры типа флюорита к структурному типу YF_3 . Предполагалось, и в грубом экспериментальном решении подтверждалось, что, согласно модели В.М. Гольдшмидта, в этих системах осуществляется так называемый "изоморфизм с заполнением пространства", кристаллической решетки. При статистическом замещении двухвалентного кальция на трехвалентный иттрий (или TR) происходит дополнительное внедрение фтора в свободные октаэдры кубической плотнейшей катионной упаковки флюоритовой структуры, тетраэдры которой заняты фтором в исходной структуре CaF_2 .

В истории развития представленной об изоморфизме в флюоритовых системах долгое время господствовал формализм, основанный на представлениях о плотнейших упаковках атомов в кристаллах. Заполнение свободных октаэдрических пустот Ca -упаковки ионами фтора в флюоритовых твердых растворах представлялось вполне обоснованным, поскольку в плотнейших упаковках объем октаэдров значительно больше, чем объем тетраэдров. Однако сам создатель теории плотнейших упаковок в кристаллохимии — Н.В. Белов, на основе учета реальных соотношений размеров ионов, указал на неправомерность применения концепции плотнейших упаковок и модели Гольдшмидта к флюоритовым фазам [11], ибо в кубической пустоте (см. заселенные кубы на рис. 5), в которой находится ион Ca с радиусом $1,05 \text{ \AA}$, не может поместиться крупный анион F^- с радиусом $1,33 \text{ \AA}$. В полиэдрическом представлении флюоритовый тип структуры правильнее описывать не как упаковку Ca -октаэдров и тетраэдров, а как упаковку чередующихся в шахматном порядке заселенных и пустых кубов, имея в виду, что в вершинах кубов находятся ионы фтора (см. рис. 5).

Высказывалось также предположение [11], что в иттрофлюоритах имеет место не переход $CaF_2 - YF_3$, а переход с участием кислорода, замещающего фтор при замене кальция на иттрий в системе $CaF_2 - YOF$. Конечным членом этой непрерывной серии был бы ромбоэдрический иттроксифлюорит YOF , с удвоенной по ребру элементарной ячейкой по сравнению с исходной ячейкой CaF_2 .

Действительная картина структурных изменений в изоморфном ряду $CaF_2 - TRF_3$ (без участия кислорода) дана в работе [12], на основании которой можно говорить о новой структурно-кристаллохимической разновидности изоморфизма в фазах (минералах) флюоритового типа. На примере изучения монокристалла состава $(Ca_{0,607}, Ce_{0,393})F_{2,393}$ показано, что каждый акт замещения иона Ca на ион Ce(III) сопровождается вхождением в структуру дополнительного иона фтора, как это и предполагал

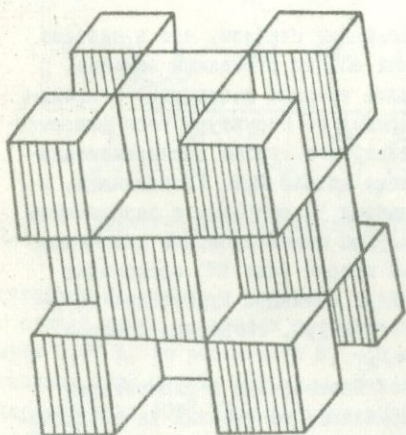


Рис. 5. Структура типа флюорита CaF_2 в кубах. В углах кубов — ионы фтора, в центрах кубов — ионы кальция.

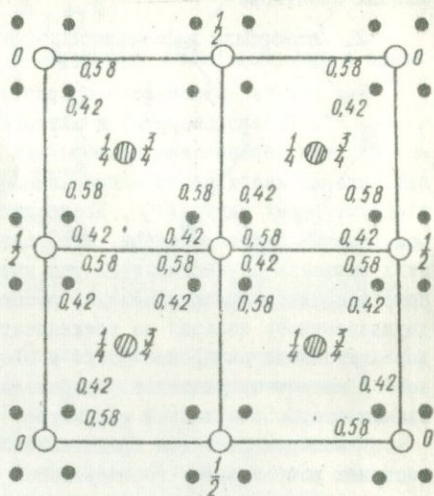


Рис. 6. К описанию структуры $(Ca_{0,607}, Ce_{0,393})F_{2,393}$: \circ — Ca, Ce^{3+} ; \bullet — F^1 , \bullet — F^2 .

Гольдшмидт. Однако этот дополнительный ион фтора не идет в свободные октаэдры (центры пустых кубов на рис. 5), чего требует модель Гольдшмидта, но вызывает следующую любопытную пертурбацию в анионной F -подрешетке структуры (рис. 6). Происходит замена одного иона фтора F^1 , исходной структуры (одной из вершин заполненных кубов на рис. 5), на два иона фтора $2F^{2*}$ (на каждый ион TR^{3+}), располагающихся не в центрах пустых кубов флюоритовой структуры, но смещенных от них примерно на $1/6$ объемной диагонали в сторону общей вакантной вершины ку-

* Штрихи указывают на структурную сортировку ионов фтора.

бов. При сохранении симметрии $Fm\bar{3}m$ и размеров ячейки исходной флюоритовой структуры дополнительные ионы F^{2-} статистически распределяются по местам новой 32-кратной правильной системы точек (xxx) , далеко не заполняя ее целиком: для изученного состава $Ca_{0,607}Ce_{0,393}F_{2,393}$ лишь 3,2 мест из 32 на ячейку заняты ионами F^{2-} . На рис. 6 положения 32-кратного комплекса отмечены черными точками с указанием высот по третьей координате. В основной F^{2-} -подрешетке возникает соответственно вдвое меньше по сравнению с числом F^{2-} для данного состава число вакансий, т.е. 1,6 для изученного состава.

Каков же теоретический предел замещения Ca на TR в ряду $CaF_2 - TRF_3$?

Если все ионы Ca заменить на TR и соответственно все F^{2-} на F^{3-} в 32-кратных комплексах, то будем иметь состав TRF_4 , что для Ce^{4+} в принципе, возможно, но невероятно для TR^{3+} -ионов. Структура TRF_4 с статистическим заполнением лишь половины - 16 из 32 мест на ячейку - ионами фтора вероятнее по причине стерических препятствий и большого числа вакансий в анионной подструктуре. Реально существующий тетрафторид церия CeF_4 имеет моноклинную структуру типа UF_4 , отношение которой к указанной выше гипотетической дефектной кубической структуре не рассматривалось.

Если заместить половину ионов Ca на TR, то предельным составом твердого раствора в ряду $CaF_2 - TRF_3$ будет, очевидно $(Ca_{0,5}TR_{0,5}) \times F_{1,5}^I F_{1,5}^{II}$, или, в расчете на четыре формульных группы в ячейке - $(Ca_2, TR_2) F_6^I F_6^{II}$. Многочисленные экспериментальные физико-химические исследования систем $CaF_2 - TRF_3$, $SrF_2 - TRF_3$, $BaF_2 - TRF_3$ показали, что предельное замещение отвечает в среднем 50 мол.% TRF_3 в флюоритовых твердых растворах. Это подтверждает предел замещения Ca на TR, равный половине атомов кальция в ячейке.

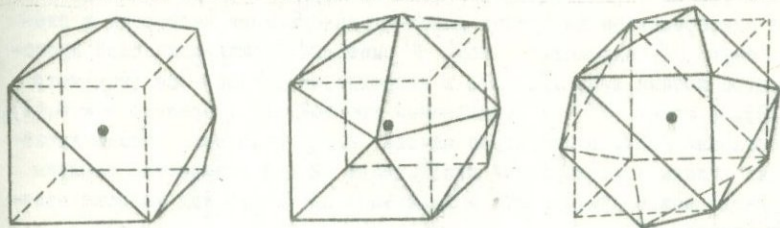


Рис. 7. Координационные полиэдры кальция (церия) в $(Ca_{0,607}, Ce_{0,393})F_{2,393}$.

Рассмотренные выше необычные структурные изменения отражают в общем, тенденцию ионов TR^{3+} и Ca^{2+} иметь координационное число в флюоритовом твердом растворе большее чем 8. Так, для изученного состава $(Ca_{0,5}, TR_{0,5}) F_{1,5}^I F_{1,5}^{II}$ среднестатистическое координационное число катионов равно 8 4/5, хотя для отдельных катионов координационные числа могут изменяться от 6 (при двух вакантных вершинах у одного полиэдра

ра без дополнительных атомов) до 12 (при двух вакантных вершинах и шести дополнительных атомов). Наиболее вероятные 9- и 10-вершинные полиэдры с весьма низкой локальной симметрией приведены на рис. 7 согласно работе [12].

Похожие результаты изучения структуры твердого раствора (Ca, Y)- $F_{2,10}$ были получены в менее точной порошковой нейтронографической работе [13]. Структура указанного фторида оказалась идентичной нестехиометрическому оксиду урана $UO_{2,12}$.

3. Изоморфизм в нестехиометрических оксидах урана UO_{2+x}

Структурно аналогичным предыдущему случаю изоморфизма в флюоритных системах типа $CaF_2 - TR(Y)F_3$, является гетеровалентный изоморфизм в системе оксидов урана переменного состава UO_{2+x} имеющих также флюоритный тип структуры и изученный в нейтронографических работах [13, 14]. Существенное химическое отличие, однако, состоит в том, что если в первом случае изоморфно взаимозамещаются ионы разных элементов (Ca^{2+}, TR^{3+}), то во втором случае происходит взаимозамещение разнозаряженных ионов (или, точнее - атомов в разных валентных состояниях) одного и того же элемента, в данном случае U^{4+} и U^{5+} . Можно, следовательно, различать разноэлементный изоморфизм и одноэлементный изоморфизм.

Как и в случае (Ca, TR)-фторидных твердых растворов, в оксидах урана UO_{2+x} с увеличением x происходит дополнительное внедрение ионов кислорода в флюоритовую структуру UO_2 , в количестве пропорциональном числу ионов U^{5+} , статистически заместивших U^{4+} . При этом появление в твердом растворе каждой новой пары ионов U^{5+} вызывает образование одной вакансии в основной анионной O -подрешетке флюоритовой структуры за счет перемещения иона кислорода в новую O' -подрешетку, при одновременном внедрении дополнительного иона кислорода в следующую новую O'' -подрешетку. Атомы O' смещены от октаэдрической пустоты в центре ячейки $1/2, 1/2, 1/2$ в направлении двойной оси (параметр $v = 0,38$), а атомы O'' - в направлении тройной оси (параметр $w = 0,41$). Итак, согласно [13], в структуре оксида $UO_{2,12}$ положения атомов кислорода и их вклады в кислородный коэффициент $(2+x)$ химической формулы этого оксида можно суммировать в виде таблицы (в скобках указаны стандартные отклонения).

Атом	Координаты			Вклад в индекс $(2+x)$ в формуле UO_{2+x}
	x	y	z	
O -решетка	0,25	0,25	0,25	1,87(0,03)
O' -решетка	0,5	0,38(0,01)	0,38(0,01)	0,08(0,04)
O'' -решетка	0,41(0,01)	0,41(0,01)	0,41(0,01)	0,16(0,06)

III. Изоморфизм, сопровождающийся окислительно-восстановительными реакциями в твердой фазе

Этот редкий, но весьма интересный случай можно назвать "окислительно-восстановительным изоморфизмом" и найден он в системе псевдобрукит Fe_2TiO_5 - аносовит Ti_3O_5 [15, 16]. На рис. 8 представлены экспериментальные данные, обосновывающие этот вид изоморфизма для указанной системы. Затрихованная область отвечает непрерывному ряду изоморфных смесей, наблюдаемому в ряде триметаллпентоксидных систем соединений, обладающих псевдобрукитовым типом структуры.

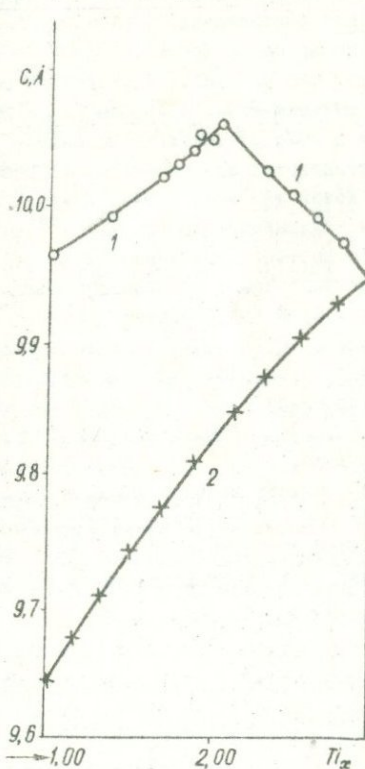


Рис. 8. Зависимость периода c от состава:
 1 - $Fe_{3-x}Ti_xO_5$, $1 \leq x \leq 3$; 2 - $Al_{3-x}Ti_xO_5$, $1 \leq x \leq 3$.

Исходный феррипсевдобрукит Fe_2TiO_5 химически однозначно интерпретируется как $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$. Добавление к нему Ti_3O_5 , который, скорее всего, должен интерпретироваться как $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$ (но не $2TiO_2 \cdot TiO$) вызывает постепенный рост периода c (а также других периодов ромбической ячейки, но в меньшей степени), вплоть до эквимолекулярного соот-

ношения $Fe_2TiO_5:Ti_3O_5 = 1:1$, отвечающего составу $FeTi_2O_5$, после чего дальнейшее добавление Ti_3O_5 вызывает уменьшение периодов решетки твердого раствора до значений, отвечающих чистому Ti_3O_5 .

Как видно из рис. 8, на кривой зависимости периода c от состава имеется сингулярный максимум в точке, отвечающей $FeTi_2O_5$.

Для сравнения, на рис. 8 дана зависимость периода c от состава для аналогичной изоструктурной системы $Al_2TiO_5-Ti_3O_5$. Никакой сингулярной точки при $AlTi_2O_5$ на всем протяжении области гомогенности твердых растворов не наблюдается. Очевидно, что этот характер зависимости c от состава отвечает простому замещению малого иона Al^{3+} ($0,53 \text{ \AA}$) на более крупный ион трехвалентного титана Ti^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$). Здесь и ниже радиусы даны по Шенону и Приуту [17].

Причина появления максимума на кривой c в функции состава для системы $Fe_2TiO_5-Ti_3O_5$ была изучена Ридом и Уордом [16] с помощью мессбауэровской спектроскопии и было убедительно показано, что причиной являются окислительно-восстановительные процессы, сопровождающие образование изоморфных смесей ионов железа и титана в указанной системе. Содержащиеся в Ti_3O_5 ионы трехвалентного титана Ti^{3+} обладают высокой восстановительной способностью. Добавление Ti_3O_5 к Fe_2TiO_5 , в котором железо является трехвалентным, вызывает реакцию $Ti^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$, в результате которой более мелкие ионы Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) замещаются более крупными ионами Fe^{2+} ($0,77 \text{ \AA}$), и это вызывает увеличение периодов решетки (периода c на рис. 3) твердого раствора вплоть до состава $FeTi_2O_5$, при котором все ионы Fe^{3+} будут переведены в Fe^{2+} по реакции $Fe_2TiO_5 + Ti_3O_5 \rightarrow 2FeTi_2O_5$. Промежуточный состав $FeTi_2O_5$ интерпретируется как ферропсевдобрукит $FeO \cdot 2TiO_2$. Дальнейшее добавление Ti_3O_5 к $FeTi_2O_5$ не вызывает никаких изменений валентных состояний ионов и на участке $FeTi_2O_5-Ti_3O_5$ происходит простое замещение более крупных ионов Fe^{2+} на более мелкие Ti^{3+} , что и вызывает появление перелома кривой c на рис. 8 в точке максимума и ее падение до значения, отвечающего чистому Ti_3O_5 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. "Атомиздат", М., 1973.
2. Урусов В.С. - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
3. Birle J.D., Gibbs G.V., Moore P.B., Smith J.V. Crystal structure of natural olivines. - Amer. Mineralogist, 1968, vol. 53, N 5/6, p. 807.
4. Хусайнова А.С. Характер распределения атомов магния и железа в структурах породообразующих минералов - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
5. Finger L.W. Fe/Mg Ordering in Olivines Carnegie Institution. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. 1969-1970, USA, p. 302.
6. Мокеева В.И., Александров С.М. Распределение магния и железа в структуре боратов серии лудвигита-вонсенита. - Геохимия, 1969, № 4, с. 428.

7. Ермаков А.Н. и др. Исследование изоморфизма магнезия и железа в боратах серии лодвигита-вонсенита методом ГР-спектроскопии. - Геохимия, 1969, № 10, с. 1217.
8. Ghose S. Mg²⁺ - Fe²⁺ order in an orthopyroxene, MgO₉₃Fe_{1,07}Si₂O₆. - Z. Krist., 1965, vol. 122, p. 81.
9. Тайлор У.А. Каркасные силикаты: полевые шпаты. Гл. I4. - В кн.: У.Брэгга и Г. Кларингбулла. Кристаллические структуры минералов. "Мир", М., 1967.
10. Strunz H. Mineralogische Tabellen. 5 Auflage. Leipzig, 1970.
11. Белов Н.В. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты. - Геохимия, 1960, № 6, с. 75.
12. Александров В.Б., Гарашина Л.С. Новые данные о структуре твердых растворов CaF₂ - ThF₄. - ДН СССР, 1969, т. 189, № 2, с. 307.
13. Cheetham A.K. et al. Defect structure of fluorite compounds containing excess anions - Solid State Communications, 1970, vol. 8, p. 171.
14. Willis B.T.M. The structure of UO₂, 12 - Proc. Br. Ceram. Soc., 1964, vol. 1, p. 9.
15. Asbrink G., Magneli A. X-Ray Studies on some Mixed Oxide Systems of Pseudobrookite Structure. - Acta Chem. Scand., 1967, vol. 21, N 7, p. 1977.
16. Reid A.F., Ward J.C. Solid Solution in FeTi₂O₅ - Ti₃O₅ System. - Acta Chem. Scand., 1971, vol. 25, N 4, p. 1475.
17. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. - Acta Crystallographica, 1969, B 25, N 5, p. 925.

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА АТОМОВ НА ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

А.С. Поваренных

Изоморфизм, как взаимозамещение элементов в кристаллической структуре минерала (или вообще кристаллического тела), зависит от многих кристаллохимических факторов [13]. Среди них следует различать факторы, относящиеся к собственным свойствам атомов (размер, валентность, строение электронной оболочки, электроотрицательность и др.), факторы окружения (координационное число, природа лигандов, наличие третьих и более электроположительных элементов в структуре и др.) и внешние факторы (температура, давление, величина pH, окислительно-восстановительный потенциал и т.д.). Если влиянию индивидуальных свойств атомов, так же как и внешним (термодинамическим) факторам при изучении проблемы изоморфизма всегда уделялось максимальное внимание, то роль факторов окружения обычно оставалась в тени. Возможно, что это происходило по причине кажущегося малого их влияния, поскольку при формально-стерическом (Магнусо-Гольдшмидтовском) подходе к координации элементов последняя вытекала из отношений шаров-ионов и считалась пассивным фактором изоморфизма, т.е. всего лишь следствием размерных отношений атомов в соединениях. Правда, некоторые авторы [17] отмечали существенное влияние координационного числа на распределение замещающих элементов по различным позициям в структуре минералов, но только в общих чертах. В нашей работе [13], касающейся основных закономерностей изоморфизма и определяющих его факторов, подчеркивалась роль КЧ атомов, как фактора решающего, определяющего самую возможность изоморфных замещений элементов.

Мы рассмотрим теперь этот вопрос несколько подробнее, тем более

что для минералов, образующихся в широком диапазоне изменения термодинамических условий и концентрации вещества в минералообразующей среде с влиянием факторов окружения на изоморфное замещение элементов приходится сталкиваться повсеместно.

Прежде всего следует подчеркнуть, как это, правда, отмечалось и ранее [10, 13], что координационное число данного атома (иона) лишь в незначительной степени зависит от отношения его размеров с размерами окружающих — координирующих — атомов (ионов), как это до сих пор принималось на основе примитивно-стерической модели, родившейся на заре кристаллохимии. Этот постулат отношений радиусов, сформулированный на упрощенных представлениях об атомах как простых шарах, которые "укладывались" в структуре кристаллов в соответствии со своими относительными размерами, стремясь при этом к плотнейшей упаковке, имел массу исключений даже при "наилучшей" системе радиусов ионов, что, однако, долгое время многими кристаллохимиками игнорировалось.

Координационные отношения атомов это, прежде всего, силовые отношения, отношения прочностей химических связей, на которых зиждется любая кристаллическая постройка [10-12]. Прочность этих связей у разных элементов различна, но, как правило, очень велика, особенно у высоковалентных элементов. Прочность связей (при прочих равных условиях) зависит, как известно, от числа валентных электронов, участвующих в связи, их типа и состояния [10, 13, 22]. Распространенность для многих элементов координационных чисел 4 и 6 обусловлена в подавляющем большинстве случаев высокой прочностью симметричных гибридных связей типа sp^3 и d^2sp^3 (и им аналогичных), а вовсе не тем, что электроположительные атомы (занимают) "проваливаются" в тетраэдрические или октаэдрические промежутки в плотнейшей анионной упаковке, как это до сих пор часто принимается. Отношение радиусов, как существенный фактор в определении КЧ элемента можно допустить лишь для чисто ионных соединений — фторидов и отчасти хлоридов щелочных и щелочно-земельных элементов.

Координационное число не является для того или другого электроположительного элемента чем-то постоянным [10]. Наоборот, в широком диапазоне изменения внешних факторов (Т и Р) и при изменении валентности координирующих атомов почти каждый элемент может принимать любое координационное число от 1 до 12 включительно. Но в условиях только кислородного или серного окружения и при нормальных термодинамических условиях вариации КЧ элементов существенно сокращаются и проявляются только самые характерные КЧ, отвечающие наиболее прочным связям.

Таким образом, координационное число электроположительных атомов в структуре кристалла нельзя рассматривать просто как формальное окружение их электроотрицательными атомами, так как оно отражает прежде всего прочность их взаимодействия друг с другом (т.е. прочность химической связи), в котором обычно комбинируются электростатические (ку-

доновские) и квантово-механические (резонансные) силы притяжения. Очевидно, что замещение одних ЭП атомов другими в структуре не столько зависит от межатомных расстояний, сколько от самого КЧ атомов, причем форма координации играет далеко не последнюю роль. Казалось бы, однако, что это само собой разумеется и первые исследователи изоморфизма [7, 19, 20] рассматривали явление замещения атомов для строго определенных координационных чисел. Но так как большинству элементов свойственна различная координация, то это необходимо учитывать в каждом конкретном случае, так как прочность связей при переходе от одного КЧ к другому (даже при том же анионном окружении) резко изменяется [14]. На этом основании мы, как и прежде [13], утверждаем, что КЧ элементов является тем кристаллохимическим фактором, который определяет возможность проявления изоморфизма элементов, т.е. иными словами, между ЭП элементами, обладающими разными координационными числами (о́ружением) изоморфное замещение невозможно, как, например, между кремнием в четверной координации и алюминием в шестерной или между алюминием в четверной координации и железом в шестерной и т.п.

Но из этого следует, что для ряда элементов, стоящих по межатомным расстояниям близко к границе полей устойчивости разных КЧ [14] и сравнительно легко изменяющих свое КЧ с переменной термодинамических условий возможны, на первый взгляд, случаи аномального их поведения при изоморфизме. Так, при низкотемпературных условиях (или в отсутствии щелочей) кремний не замещается алюминием, тогда как при высокотемпературных условиях (или в присутствии щелочей) такое замещение происходит. В первом случае координационные числа Si и Al были разные, а во втором — одинаковые.

Не повторяя вновь выводов прежних работ [11, 13, 14] о факторах, определяющих КЧ ЭП атомов, отметим, что КЧ атомов, как и сама форма их координации, особенно в существенно ковалентных соединениях, зависит от строения их наружной электронной оболочки, непосредственно участвующей в том или ином типе гибридизации электронных орбит. Поэтому, например, совершенный изоморфизм между Mg и Fe^{2+} в сульфатах, карбонатах и других кислородных соединениях и отсутствие его в сульфиде (пирротине, троилите и др.) казался долгое время "загадкой" для некоторых минералогов, также как и одностороннее (направленное) замещение в сульфиде цинка железом, но не наоборот.

Большая часть координационных атомных полиэдров не только в сульфидном, но и в кислородном окружении имеет направленные связи, отражающие определенный тип гибридизации электронных орбит. Разумеется, с увеличением степени ионности связи (например, при переходе от сульфидов к оксидам или фторидам) роль направленных ковалентных связей в координационном полиэдре резко уменьшается, так что элементы с различной электронной оболочкой (например, Mg и Fe) становятся по прочности связей



и их направленности в пространстве более близкими. Следовательно, различие в КЧ атомов, обусловленные строением их наружных электронных оболочек проявляется все отчетливее с увеличением ковалентности связей и все атомы принимают наиболее выгодную для них координацию, обусловленную наиболее прочными типами гибридизации связей.

Рассматривая КЧ атомов в целом, мы наблюдаем следующую закономерность: чем меньше межатомные расстояния, тем ниже координация данных атомов [13, 14]. С уменьшением же последней прочность связей резко возрастает не только вследствие уменьшения межатомных расстояний, но и за счет увеличения кратности связей. С увеличением межатомных расстояний координация атомов, наоборот, увеличивается, направленность связей исчезает, прочность связей падает*. Если к этому добавить, что уменьшение межатомных расстояний совпадает с увеличением валентности атомов и повышением валентной насыщенности координационных полиэдров [16], а это приводит к их изоляции в структуре минерала, особенно сложного состава. В этом плане все элементы по их координации грубо могут быть разделены на два типа: имеющие "жесткую" и "мягкую" или, иначе, устойчивую и изменчивую координацию. Жесткие координационные полиэдры (табл. I) обладают высокой прочностью связей (от 0,7 относительных единиц и выше [16]), постоянны в широком диапазоне термодинамических условий и изоморфные замещения в них, в силу заметного различия межатомных расстояний и валентности весьма ограничены. К ним в первую очередь принадлежат плоские треугольные радикалы BeO_3 , BO_3 , CO_3 , NO_3 с гибридизацией электронных орбит типа sp^2 и хорошо известные тетраэдры SiO_4 , PO_4 , SO_4 , ClO_4 и другие с sp^3 -гибридизацией σ -связей.

Устойчивость жестких координационных полиэдров очень высока, однако в зависимости от внешнего катионного окружения или состава самих лигандов некоторые из них (например, BeO_3 , BO_3 , AlO_4 , SiO_4 и др.) могут, все-таки, изменять (повышать) свое КЧ. Это явление очень хорошо известно для атомов Al , B , Be и даже кремния (например, в таумасите, силикофторидах Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 и в $Si_2P_2O_7$).

Для так называемых мягких координационных полиэдров характерна слабая прочность связей (0,03 - 0,30 относительных единиц [16]), что приводит к относительно легкому изменению их (приспособляемости) в зависимости от формы и пространственного распределения жестких полиэдров в структуре. Атомы в этих полиэдрах могут принимать различные КЧ (табл. I), от 6 до 12, т.е. относительно легко изменяют свою координацию, что весьма существенно для изоморфных замещений. Так, торий и уран могут принимать и шестерную и восьмерную координацию, а следовательно, замещать как кальций и иттрий, так и лантан и церий [16, 18].

* В структурах кристаллов этому ослаблению прочности связей в полиэдрах противодействует ассоциация данных полиэдров ребрами и гранями друг с другом, упрочняющая структуру.

Таблица I

Разделение химических элементов по типу координационных полиэдров (прочности связи)

Координация		
жесткая	промежуточная	мягкая
<i>KЧ-2(sp)</i>	<i>KЧ-6</i>	<i>KЧ-6-8</i>
$H^+, Cu^I, Hg^I, UO_2^{2+}$	$Li^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+},$ $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+},$ $Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+},$ $Zn^{2+}, V^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+},$ $Tl^{3+}, Bi^{3+}, Ti^{4+}, V^{4+},$ $Mn^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+},$ $Sb^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+},$ W^{6+}, Re^{6+}, U^{6+}	$Na, Ca, Sr, Mn^{2+},$ $Y, Zr, Hf, Th,$ Ce^{4+}, U^{4+}
<i>KЧ-3(sp², p³)</i>		<i>KЧ-9-12</i>
$B^III, C^{IV}, N^V, Cu^II$		$K, Tl^+, Ca, Sr,$ Ba, Pb^{2+}, La, Ce^{3+}
$As^{3+}, Sb^{3+}, S^{IV}, Se^{IV}$		
<i>KЧ-4(dsp², sp³)</i>		
$Cu^II, Ni^II, Pd^II, Pt^II$		
$Be^II, Zn^II, Hg^II, B^III, Al^III,$ $Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, V^V, As^V$		
$S^II, Se^II, Cr^VI, Mo^VI$		
<i>KЧ-6(d²sp³, d⁴sp)</i>		
$Mn^II, Fe^II, Co^II, Ni^II, Pd^II,$ Pt^II, Mo^IV, W^IV		

Элементы, обладающие мягкой координацией, отличаются, как правило, большими размерами, малой эффективной валентностью и низкой электроотрицательностью, что исключает для них возможность проявления направленных связей. Для элементов с жесткой координацией, которая характерна главным образом для существенно ковалентных соединений, направленные (гибридные) связи, пространственно строго определенные, являются отличительной их чертой. Это в большинстве случаев исключает возможность изменения КЧ данного элемента, а значит и наличия различных линий изоморфного замещения.

Кроме того, следует отметить, что даже при одном и том же типе координации и близких межатомных расстояниях изоморфное замещение может быть ограничено в силу особенностей строения валентных σ -связей и распределения электронов на орбиталях. Так, еще Л. Подиинг [23] обратил внимание, что при гибридизации d^2sp^3 (структура типа пирита) часть d -электронов у элементов группы железа размещается не на $3d$ -, а на $4d$ -орбиталях, так как $3d$ -орбитали у них полностью заняты не участвующими в связи спаренными d -электронами (табл. 2). Это приводит к аномальному увеличению межатомных расстояний и ослаблению структуры (катьерит и вазит встречаются намного реже пирита) и ограничению изоморфных замещений же-

Схема гибридизации
переходных элементов

δ -связей в некоторых сульфидах

Атомы в минералах	Электронные орбиты				Тип гибри- дизации связей	Расстоя- ния М- δ
	<i>Jd</i>	<i>4s</i>	<i>4p</i>	<i>4d</i>		
Fe^{II} в арсенипи- рите	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^2 sp^3$	2,23
Co^{II} в кобальтине	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^2 sp^3$	2,26
Fe^{II} в пирите	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^2 sp^3$	2,27
Co^{II} в катерите	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^2 sp^3$	2,37
Ni^{II} в вазите	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^2 sp^3$	2,42
Ni^{II} в миллерите	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^2 sp^2$	2,35
Zn^{II} в сфалерите	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	sp^3	2,34
Mo^{IV} в молибдените*	⊙ ⊙ ⊙ ⊙	⊙	⊙ ⊙ ⊙	⊙ ⊙	$d^4 sp$	2,38

* Для молибденита это гибридизация $4d^4 5sp$.

леза в пирите кобальтом и никелем, а тем более медью [9, 16]*. В мил-
лерите с пятерной координацией атомов Ni , обусловленной гибридизацией
типа $d^2 sp^2$, два спаренных d -электрона размещаются, вероятно, на
 $4p$ -орбитах, что непосредственно проявляется в уменьшении расстояний
 $Ni-S$ (табл. 2) и в его уникальной структуре с почти идеальным составом
[9]. Относительное увеличение межатомных расстояний $Zn-S$, равное
2,34 Å (табл. 2) обусловлено переходом в четверную, более слабую
 sp^3 -гибридную координацию, в которой, несмотря на в полтора раза мень-
шую прочность связей $M-S$, взаимное отталкивание атомов M и S ском-
пенсировано увеличением кратности связи. Анализируя изоморфные замеще-
ния атомов в различных сульфидах [11, 15, 22, 26, 27], удается отметить
наличие более жестких стерических границ для электронно-аналогичных
элементов и полное отсутствие изоморфизма между элементами с различны-
ми электронными оболочками. Например, ограничен изоморфизм между As^{III} и Sb^{III}
в прустите и пираргирите [9, 27], теннантите и тетраэдрите [9, 15].
То же отмечается и для атомов Cu и Ag в сульфидах серебра и меди.
Именно благодаря жестким рамкам изоморфизма между этими двумя аналогич-
ными элементами в природе образуется много самостоятельных минеральных
видов меди и серебра [9, 16]. Открытый недавно медный аналог пираргир-
рита - скиннерит $Cu_3 S_8 S_3$ [21], подтверждает это: никаких примесей меди
в прустите или пираргирите не отмечается [9]. Поэтому в сульфидах

* В пирите изоморфные примеси составляют: Co - до 13,9%, Ni до
6% и Cu до 2,8%; в катерите: Fe до 4%, Ni до 3%, в вазите: Fe
до 10%, Co до 11% [9, 16].

сложного состава и структуры изоморфное замещение элементов может происходить по нескольким линиям, как, например, в тетраэдрите, полидимите, пентландите, станнинне, германите, хатчинсоните, галеновисмутите, кобеллите и др. [9, 16].

В минералах не сульфидного типа, обычно с мягкой координацией катионов (кислородные соединения), когда главный видообразующий катион [16] образует в структуре несколько разных координационных полиэдров, происходит дифференцированный изоморфизм. Для каждого координационного полиэдра, например Са в апатите, находятся свои изоморфные заместители: для Са в девятикратной координации это Mn^{2+} , Y и иттриевые TR, для Са в семерной координации — Na, K, Sr и цериевые TR. Именно возможностью иттрия, церия и всех редкоземельных элементов, способных легко изменять свою координацию, и обусловлено проявление комплексности или селективности при изоморфных замещениях многих кальциево-стронциевых минералов [13, 17, 18]. Так, селективный изоморфизм редкоземельных элементов характерен, кроме апатита, еще и для карбоната, бербанкита, макельвита, ринколита, бритолита и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. О формах вхождения элементов-примесей в сульфиды. Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1967, т. 21, ч. 1.
2. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. Изоморфные элементы-примеси сфалеритов (на примере Кармазара). — Геол. журн., 1968, т. 28, в. 5.
3. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. Изоморфные элементы-примеси галенитов (на примере Кармазара). — Геол. журн., 1969, т. 29, в. 4.
4. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. Изоморфные элементы-примеси халькопиритов. — Геол. журн., 1969, т. 29, в. 6.
5. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. Изоморфные элементы-примеси пиритов. — Геол. журн., 1970, т. 30, в. 3.
6. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. Элементы-примеси арсенопиритов. — В кн.: Металлогения и геохимия Узбекистана. Ташкент, 1974.
7. Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия, ОНТИ, М., 1937.
8. Крейс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. "Мир", М., 1971.
9. Минералы (справочник). Т. I. Изд-во АН СССР, М., 1960.
10. Поваренных А.С. Некоторые вопросы теории координационного числа атомов в кристаллах. Зап. Всес. минерал. об-ва, 1959, ч. 38, в. 4.
11. Поваренных А.С. Об основном законе кристаллохимии. Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
12. Поваренных А.С. Твердость минералов. Изд-во АН УССР, К., 1963.
13. Поваренных А.С. О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов. Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1964, т. 18, в. 2.
14. Поваренных А.С. Некоторые важнейшие проблемы современной минералогии. Зап. Всес. минерал. об-ва, 1964, т. 93, в. 5.
15. Поваренных А.С. Про изоморфні заміщення в тетраедриті. — ДАН УРСР, 1965, сер. Б, № 8.
16. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. "Наукова думка", К., 1966.
17. Семенов Е.И. Изоморфизм и эндокрипция редких земель. — Геохимия, 1957, № 7.
18. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, М., 1963.
19. Ферсман А.Е. Геохимия, т. I. ОНТИ, Л., 1933.
20. Ферсман А.Е. Геохимия, т. 3. ОНТИ, М., 1937.

21. Kapur-Møller S., Makovicky E. Skinnerite, $Cu_2Sb_2S_5$, a new sulfosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland. - Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 9-10.
22. Nishiyama T., Minato T. Distribution of minor elements in pyrrhotite of Shimokava Mine, Hokkaido, and their use in geochemical researches. - J. Mining and Met. Inst., Japan, 1974, vol. 90, N 1034.
23. Pauling L. The chemical bond. Ithaca, New York, 1967.
24. Povarennykh A.S. Crystal chemistry of complex sulfides of arsenic, antimony and bismuth. Trans. 7th Congress of Intern. Mineral. Assoc., Tokyo, 1971.
25. Povarennykh A.S. The role of crystal chemical factors in distribution of rare elements in minerals. Proc. Papers XXIV Intern. Geol. Congress, Montreal, 1972.
26. Riley J.F. The tetradrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb-Zn-Ag-orebody. - Mineral. Deposita, 1974, vol. 9, N 2.
27. Toulmin P. Prustite-Pyrrargirite solid solutions. - Amer. Mineral., 1963, vol. 48, N 7-8.

АНАТОМИЯ КРИСТАЛЛОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМОРФНЫХ КОМПОНЕНТОВ В РАСТУЩЕМ КРИСТАЛЛЕ

Д.П. Григорьев

Утверждение о том, что решение проблемы изоморфизма скрывается в кристалле справедливо.

Обширную информацию о процессе и условиях изоморфизма кристалл "записывает" при росте в своем теле в виде особенностей его внутреннего сложения, какие можно называть анатомией кристаллов [3, 4].

Анатомическое сложение реального кристалла есть проявление анизотропии его атомной структуры, изменчивости условий роста в ходе времени и анизотропии среды кристаллизации. То или иное распределение изоморфных компонентов по разным частям кристалла предопределяет в одних случаях достоинства, а в других - дефекты монокристаллических материалов, используемых в науке и технике. Однако в теории изоморфизма при современном состоянии знаний кристалл рассматривается как изотропное тело, вырастающее в изотропной среде.

Три закона обуславливают главные особенности макро-распределения изоморфных компонентов в теле кристалла.

О первом законе. Кристалл при росте поглощает изоморфные компоненты своей поверхностью, состоящей из частей с неодинаковым устройством. В общем случае поверхность кристалла составляется из граней разных гранных форм, ребер разных реберных форм и вершин разных вершинных форм [9]. Каждый из этих элементов ограничения кристалла отличается от других по расположению атомов, по ориентировке, силе и характеру межатомных связей, и энергетически. Разнородные части поверхности кристалла неодинаково поглощают изоморфные компоненты. Выросший кристалл оказывается не гомогенным, а получает секториальное строение из различающихся друг от друга частей, при сохранении сплошности кристаллической структуры [8].

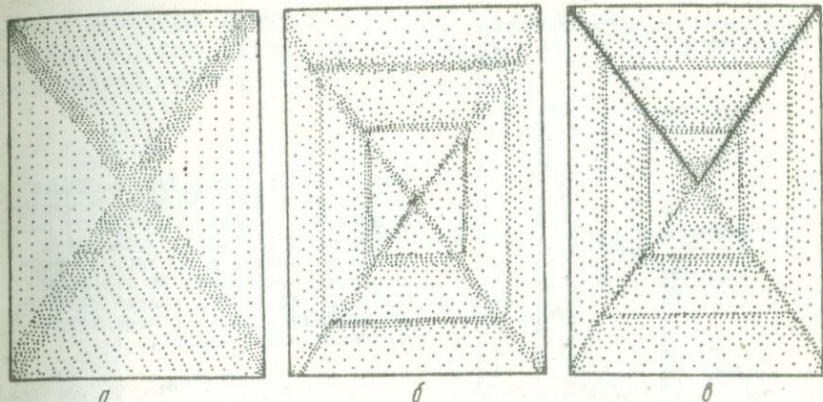


Рис. 1. Схемы анатомии кристалла (в разрезе): а - пирамида нарастания двух гранных форм и одной реберной формы; б - пластинки в пирамидах нарастания граней, полосы на поверхностях нарастания ребер; в - искажение симметрии в анатомии кристалла при поступлении материала для роста сверху, вместо набора элементов плоской симметрии $L_2 2P$ остается только P (вертикальная).

Первый закон анатомии кристалла гласит о том, что реальный кристалл складывается при росте пирамидами нарастания граней, поверхностями нарастания ребер и линиями нарастания вершин. Изоморфные компоненты получают неодинаковую концентрацию в пирамидах нарастания разных гранных форм, на поверхностях нарастания разных реберных форм и на линиях нарастания разных вершинных форм (рис. 1, а).

Как дополнение к этому закону анатомии кристалла ныне появляется указание на то, что поверхность грани, длина ребра и стороны вершины, имеют участки, отличающиеся между собой структурно и энергетически, поэтому принимающие изоморфные компоненты неодинаково.

Изоморфное поглощение атомов на краях грани особенно возле каждого из ребер, не такое, как в середине. Изоморфное поглощение на концах ребра отличается от такового в его средней части и неодинаково у вершин, составляющих разные вершинные формы; отличия есть и по сторонам ребра, если к нему примыкают грани разных гранных форм. Изоморфное поглощение вершины неодинаково по ее сторонам, тогда когда у вершины сходятся ребра разных реберных форм и грани разных гранных форм.

Соответственно в секториальном строении кристалла пирамиды нарастания граней, поверхности нарастания ребер и линии нарастания вершин получают на своей периферии концентрацию изоморфных компонентов, отличающуюся от преобладающей концентрации для данной анатомической части кристалла (рис. 2).

О втором законе. Кристалл при росте поглощает изоморфные компоненты неодинаково. Вследствие неизбежного изменения условий процесса

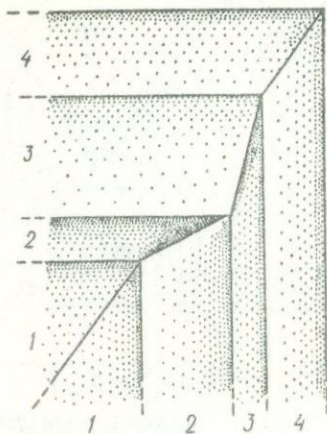


Рис. 2. Схема (фрагмент) анатомии кристалла с неодинаковым распределением изоморфных компонентов по сторонам поверхности нарастания ребра в зонах 2 и 3. Расположение ребра возле разных граней меняется местами в связи с изменением скорости роста граней.

с течением времени слои, последовательно отлагающиеся на гранях, ребрах и вершинах включают изоморфные компоненты в меняющемся количестве. Выросший кристалл обнаруживает зональное строение из хронологически различных частей, при сохранении сплошности кристаллической структуры.

Второй закон анатомии кристалла гласит о том, что реальный кристалл складывается при росте из последовательных зон роста и в нем пирамиды нарастания граней получают пластинчатое сложение, поверхности нарастания ребер складываются из полосок, а линии нарастания вершин состоят из отрезков. Изоморфные компоненты находятся с неодинаковой концентрацией в разных пластинках в пирамиде нарастания каждой из граней, в разных полосках на поверхности нарастания каждого из ребер и в разных отрезках по линии нарастания каждой из вершин (рис. 1, б).

О третьем законе. Кристалл при росте поглощает изоморфные компоненты из неоднородной среды. В реальных условиях среда у разных сторон кристалла имеет такой градиент концентрации, как при диффузионном снабжении питающим веществом, так и при течении раствора (или движении кристалла). Вместе с тем неоднородность среды создается действием гравитации, магнитного поля, волновых колебаний, механических напряжений, проникающего излучения, электрического тока. Среда непременно имеет и градиент температуры, и градиент давления.

Неоднородность структуры среды нарушает возможную симметрию роста и кристалл, искажая свою форму, приобретает искаженную анатомию.

Третий закон анатомии кристаллов гласит о том, что реальный кристалл при росте в неоднородной среде сохраняет в форме и сложении только те элементы своей симметрии, которые совпадают по наименованию и ориен-

тации с элементами симметрии структуры в среде кристаллизации. Изоморфные компоненты распределяются в кристалле так, чтобы подчиниться компромиссной симметрии (рис. 1, в).

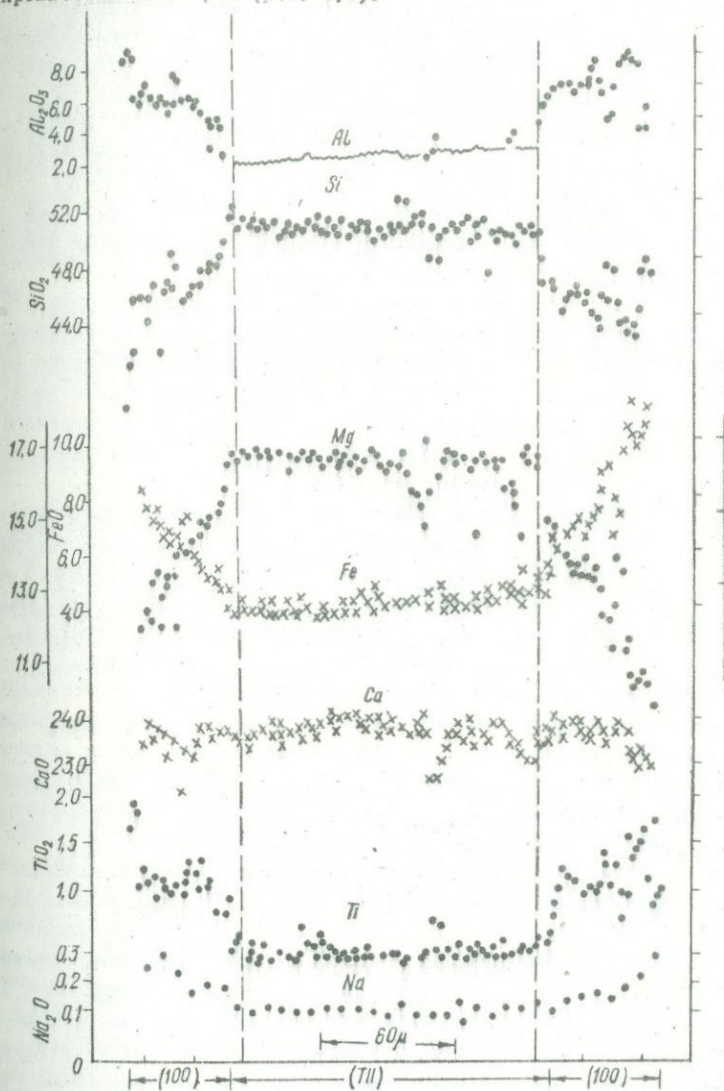


Рис. 3. Распределение изоморфных компонентов в секториальном и зональном кристалле пироксена по пирамидам $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Пироксен в виде порфировых вкраплеников в лейцитовом фonoлите, район Нара, Италия $\angle 10^\circ$.

И к этому закону анатомии кристалла появляется дополнение с указанием о том, что растущий кристалл ведет себя не как пассивное тело, но влияет на среду. Появившись, кристалл своим телом нарушает строение среды, изменяя пути диффузии или притекания питающего материала. Структурно и энергетически различающиеся элементы ограничения кристалла изменяют возле себя в среде, каждый по-своему, пересыщение, возбуждают силовое поле. Вследствие отложения вещества на кристалле уменьшается плотность среды и появляются концентрационные потоки. Выделяемая разными гранями, ребрами и вершинами в разной дозе теплота кристаллизации неоднородно видоизменяет температурное состояние среды.

Соответственно, в секториальном и зональном сложении кристалла закладываются дополнительные, локальные неоднородности, сложная закономерность которых пока не достаточно исследована.

Законы анатомии кристаллов действуют всюду и всегда. В одних случаях они проявляются чрезвычайно резко и тогда распределение изоморфных компонентов в теле кристалла варьирует от полного преобладания какого-либо из них в одних анатомических частях, до замены полностью в других. Известное по многим примерам зонального сложения неоднородное распределение изоморфных компонентов может наблюдаться с меньшей интенсивностью и в секториальном сложении (рис. 3) [5, 7, 8, 10].

В других случаях неоднородность изоморфного замещения выявляется лишь с применением особых методов исследования - локального химического анализа, рентгеновской топографии, специальной кристаллооптики и др. Наконец, проявление законов может быть столь незначительным, что результаты их будут за пределами чувствительности существующей аппаратуры.

Как и любое явление, первичная разнородность частей кристаллического тела со временем видоизменяется, особенно получая энергетический "допинг". Хотя у кристалла "память о прошлом" может, конечно, полностью стираться, влияние инертности обычно удерживает какие-то черты первичной анатомии, а в подходящих условиях картина секториальности и зональности прекрасно сохраняется даже при экспозиции в неравновесных условиях, длительностью свыше 4 млрд. лет, например, на Луне. [11].

Кроме первичной неоднородности сложения, в кристалле достаточно часто наблюдается зональность и иного рода гетерогенность распределения изоморфных компонентов, как результат последующих, вторичных явлений замещения атомов химических элементов в твердом теле. Новая анатомия кристалла заслуживает отдельного рассмотрения. Не касаемся мы и более тонких деталей сложения кристаллического индивида, - так сказать, его гистологии и цитологии, - т.е. блоков мозаики, доменов, неоднородностей бинаодального и спинодального распада твердого раствора, дислокаций с коттреловскими "облаками" - ступенями и разрежениями примесных атомов, и им подобных особенностей конституции кристалла [4].

В любом виде анатомия кристалла несет в себе обширный запас сведений о "биографии" — онтогении минеральных и синтетических кристаллов [6]. Так фиксируется динамика реакций образования и преобразования минералов в природе, равно и процессы роста и перерождения кристаллов в лаборатории или на заводе. Законы анатомии объясняют и предсказывают распределение изоморфных компонентов в кристаллическом теле, и рациональный раскрой монокристалльного сырья для практического использования возможен только при учете секториального, зонального и иного сложения такого рода материала. Фиксируя ход процессов во времени, в разных частях объекта и при разных условиях среды, внутреннее сложение может давать как исследователю, так и технологу существенную информацию для управления процессом изоморфизма при выращивании кристаллов.

Получив за последние десятилетия широчайшее использование во многих отраслях науки и техники, макрокристаллы с их полупроводниковыми, лазерными, сегнетоэлектрическими, ферромагнитными, оптическими, пьезоэлектрическими и другими свойствами вызвали — по словам акад. Н.В. Белова — вторую революцию в знаниях о веществе, более мощную, чем первая — кристаллоструктурная [1].

В настоящее время теория изоморфизма требует при сохранении классических подходов более глубокого и тонкого проникновения в процессы кристаллообразования химических соединений переменного состава — фаз твердых растворов. Явления секториальности, зональности, иной гетерогенности распределения компонентов в теле кристалла должны найти свои термодинамические, физико-химические, кристаллохимические обоснования в количественной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Предисловие редактора в книге О.Г. Козловой "Рост кристаллов". Изд-во МГУ, 1967, с. 3.
2. Григорьев Д.П. Онтогения химических примесей в минералах. — Вестн. МГУ, геол. и геогр., 1967, т. 6, вып. 1, с. 31-42.
3. Григорьев Д.П. О законах анатомии кристаллов. — Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 6, с. 1226-1229.
4. Григорьев Д.П. Расширение понятия о конституции минералов. — В кн.: Кристаллография и минералогия. (Труды Федоровской юбилейной сессии 1969 г.). Изд. МГУ, 1972, с. 28-39.
5. Григорьев Д.П., Маркова Г.А. Фотометрическое исследование зонального и секториального строения мусковита. — В кн.: Проблемы кристаллологии. Изд-во МГУ, 1971, с. 171-178.
6. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогения минералов. "Наука", М., 1974, 320 с.
7. Григорьев Д.П. Секториальное строение кристаллов. Acta Universitatis Carolinae, Geologia, Rost. Vol., 1974, № 1-2, p. 23-35.
8. Леммлейн Г.Г. Секториальное строение кристаллов. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1948, с. 1-39.
9. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии. "Высшая школа", М., 1968, 172 с.

10. Hollister L.S. and Gancarz A.J. Compositional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce area, Italy. - Amer. Mineral., 1971, vol. 56, N 5-6, p. 959-979.

11. Hollister L.S. and Hargraves R.B. Compositional zoning and its significance in pyroxenes from two coarse grained Apollo 11 samples. Proceed. Apollo 11 Lunar Sci. Confer., 1970, vol. 1, p. 541-550.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЯВЛЕНИЙ ИЗОМОРФИЗМА
В СВЕТЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОЕНИИ
ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ, ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
И РАЗМЕРОВ АТОМОВ И ИОНОВ, ДАВАЕМЫХ СИСТЕМОЙ
ИОННО-АТОМНЫХ РАДИУСОВ

В.И. Лебедев

Изоморфизм есть проявление определенного сходства между химическими элементами, позволяющее им, по крайней мере в определенных условиях, вследствие взаимной химической индифферентности, по терминологии Е.С. Макарова [1, 2], играть тождественную роль в строении кристаллов, т.е. занимать одинаковые позиции в правильной системе точек кристаллических решеток или усложнять простые и сложные соединения [3], вместо образования простых или сложных соединений.

Чем глубже сходство элементов, тем шире условия и многочисленнее виды кристаллического вещества, где определенные два, три и более химических элемента проявляют изоморфизм. Вместе с тем в явлениях изоморфизма наблюдаются давно отмеченные эмпирические закономерности, такие как направленный или полярный изоморфизм — захват одним элементом в строящийся им кристалл другого. Этот изоморфизм отличается от обычного, определяемого явлением допуска, который помимо близости свойств элементов является в основном следствием закона действующих масс и термодинамических условий.

Поскольку всякое химическое соединение и кристаллическое в особенности сопровождается при своем образовании энергетическим экзотермическим эффектом, величина которого определяется как свойством самих атомов, так и термодинамической обстановкой, а также предшествующей ассоциацией элементов, образующих соединение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и это соединение имеет определенный удельный, приходящийся на одинаковое количество атомов, объем, постольку после строения внешней — валентной электронной оболочки, образно говоря, формы атомов, важнейшими свойствами атомов являются энергетические и размерные характеристики.

Строение внешней электронной оболочки или электронного уровня без некоторых деталей для отдельных элементов, равно как и никележащих уровней, легко читается при рассмотрении Менделеевской системы элементов в современном ее виде. Местоположение любого элемента дает конфигурацию электронной оболочки, т.е. свидетельствует о том, каким количеством и какими по конфигурации орбиталей s , p , d , f оболочка сложена [3, 4].

Однако при образовании химической связи имеет значение не только порядок заполнения электронных уровней s^- , p^- , d^- , f^- , определяемых их энергией связи с атомом, но и относительное расположение максимумов радиальных электронных плотностей для впервые появляющихся - кайносимметричных (по С.А. Шукареву) и повторяющихся повторносимметричных электронных конфигураций [5, 6]. Последнее имеет особое значение, наряду с конфигурацией валентных электронов, при образовании химических связей, возникающих в результате взаимодействия валентных электронов на уровнях (расстояниях) максимумов радиальных электронных плотностей в их основном или возбужденном состоянии.

Появление у атомов электронов с новой конфигурацией - кайносимметричных, особенно когда их два и более, например, $2p^2$ -эл. у С, N, O, F в отношении $2s^2$ -эл., $3d$ -эл., у Mn, Fe и др., в отношении не только $4s^2$ -эл., как у Sr, Ti, V, но и Zr^6 -эл., $4f$ -эл. у лантанидов, позволяет им сильно приблизиться к ядру - "проваливаться". Эти электроны при химической связи заметно отличаются от аналогичных по конфигурации электронов повторных или палеосимметриков. Например, $3p$ -эл., у Si, P, S, Cl являются внешними и по максимумам электронной плотности; $4d$ -эл. у элементов на протяжении всего пятого периода не только не проваливаются под $4p^6$ -эл., но, начиная с Nb, прикрыты лишь одним непарным $5s$ -эл., а у Pd вообще $4d$ -эл. становятся внешними, так как у него $5s$ -эл. отсутствуют. Главным образом этим свойством, а не только потенциалами ионизации, как предполагалось ранее, отличаются так называемые электронные аналоги С и Si, N и P, O и S, F и Cl или Ti и Zr, V и Nb, Nd и U и т.д., проведение которых при образовании соединений и при явлении изоморфизма характеризуются значительными особенностями, начиная с проявления валентности. Так, N, Ti, V даже в природе встречаются с разной валентностью, а их аналоги P, Zr, Nb обычно с максимальной валентностью. Заметим, что с этим явлением связана такая закономерность менделеевской системы, как периодичность периодов [7]. Сложный порядок расположения электронных различных конфигураций s^- , p^- , d^- , f^- в оболочках атомов и их взаимодействия при химической связи с проявлением роли кайносимметрии, определяющих как общность свойств некоторых элементов, так и их индивидуальность, делает необходимым при описании химической связи использовать ряд понятий недавно введенных С.А. Шукаревым [8], такие, как валентные, субвалентные и экстравалентные электроны или электронные уровни ($2s^2$ -эл. у С, N, O субвалентные, а $3d$ у Al, Si и т.д. экстравалентные), причем те и другие могут быть как внешними - дор-электронами ($-2s^2$ -эл. у тех же С, N, O), так и глубже лежащими - бент-электронами ($3d$ -эл. у элементов вставных групп). По причине субвалентных их бент-свойств они нередко не вступают в химическую связь.

Для понимания энергетического сходства и различия атомов наиболее важными являются потенциалы ионизации, т.е. энергии превращения нейтрал

ных атомов в катионы. Важными являются и энергии возбуждения, например, энергии распаривания s^2 -эл. (поскольку обычно в связи вступают только атомы с внешними непарными электронами), а также энергия, необходимая на другие перестройки-переориентирование спин-моментов и т.д. Весьма существенными являются характеристики сродства к электрону особенно для оценки обмена электронами и образования анионного состояния [3, 9 - 11].

Потенциалы ионизации удобнее использовать в виде графика "разностей потенциалов ионизации" (рис.1), поскольку на нем отражаются не только закономерности изменений величины потенциалов, как в обычно принятых их таблицах и графиках [3, 12 - 15], но и сравнительная близость энергии связей электронов в пределах уровней, например, всех р-эл., и заметные различия энергий электронов не только разных уровней, но и подуровней, например, 2s- и 2р-эл. Кроме того, удобнее сравнивать не только энергетически сходные элементы, но и различные, например, кислорода со всеми другими элементами (рис.1) (линия А-В).

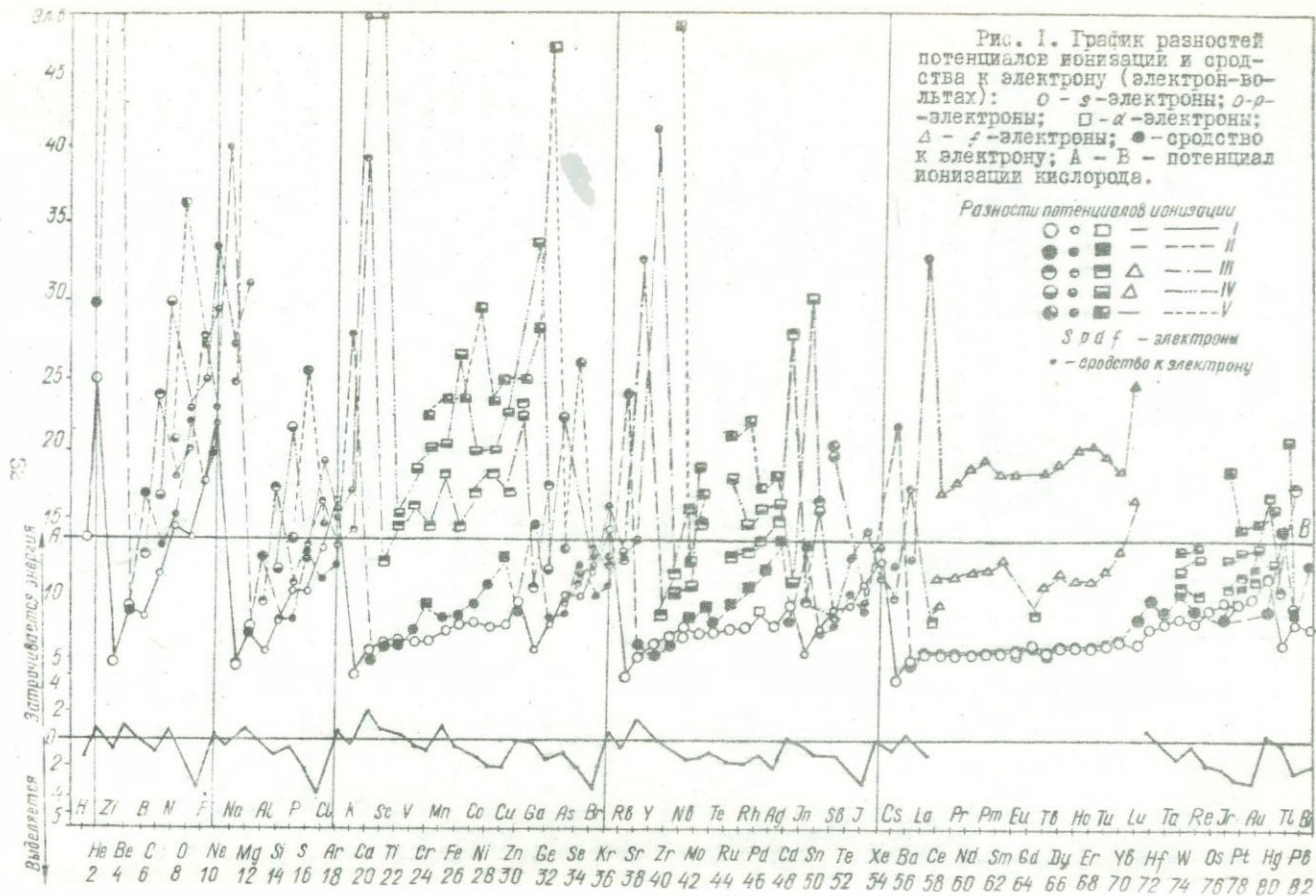
При использовании этого графика легко, например, видеть почему Ti бывает двух- (хотя TiO окисляется даже водой), трех- и четырехвалентным, а ванадий и одновалентным, почему валентный аналог титана цирконий не бывает в трехвалентном состоянии, а обычно он четырехвалентен. Из графика видно, что у Ti первый (I_1) потенциал ионизации и разность $I_2 - I_1$ совпадают, а остальные разности постепенно возрастают. У V I_1 заметно меньше $I_2 - I_1$, а остальные разности тоже возрастают. У Zr $I_4 - I_3$ много меньше $I_3 - I_2$ и все они много меньше I_1 кислорода. Из графика также видно почему в кислородных соединениях Mg может терять оба валентных ($3s^2$) электрона и становится катионным Mg^{2+} , а Si только два и в SiO_2 его связи примерно на 50% ионные и на 50% ковалентные, что известно и из других соображений [3, 16, 17] и т.д. Важно подчеркнуть, что при анализе сложных соединений, таких, как карбонаты, силикаты и другие устанавливается закономерность - стремление кислорода к отрицательно-однозарядному и одновалентному O^- состоянию химических связей, как состоянию энергетически наиболее выгодному. Это состояние впервые было предсказано в 1948 г. и повторено в 1957 г., а теперь доказано экспериментально [3, 18 - 20]. Большинство наиболее распространенных минералов земной коры представляют такой набор элементов, которые, вступая в связь с кислородом, имеют 50% электронов с I_1 и $I_n - I_{n-1}$ меньше, чем I_1 кислорода, и 50% электронов с I_1 и $I_n - I_{n-1}$ больше I_1 - кислорода [3, 18]. Эта закономерность имеет важное значение и в явлении изоморфизма. Изоморфными не могут быть такие элементы, которые изменили бы данную закономерность, в конкретных рассматриваемых соединениях.

Следующим важным свойством атомов, отражающим их сходство и различие, является размер. До последнего времени считалось, что размеры атомов и ионов, выражаемые эффективными радиусами, резко различны в соединениях с различным характером химической связи. Известно, что принятые

ные системы соответствующих радиусов: ионных, атомных (металлических и ковалентных), тетраэдрических, октаэдрических созданы в 1926-1927 гг. В.М. Гольдшмидтом [21] и Л. Паулингом [9]. Важнейшей особенностью, приписываемой ионным радиусам, которыми обычно и характеризуют размерность атомов в гетероатомных и, в частности, кислородных соединениях, является представление о крупности анионов и относительной мелкости катионов, поскольку считается, что первые приобретают чужие, наращивая оболочку (в среднем на $0,85\text{\AA}$), а вторые теряют свои электроны (уменьшая размер для одно- и двухзарядных катионов на те же $0,85\text{\AA}$). Основная закономерность, определяющая координационное число (к.ч.), есть соотношение размеров радиусов R^k/R_a - соотношение Магнуса-Гольдшмидта. В этой системе возможности изоморфизма определяются близостью размеров и наиболее обычно по правилу, сформулированному В.М. Гольдшмидтом при разности радиусов менее 15% от меньшего [21]. Однако давно замечено, что эта закономерность нередко сильно нарушается. Так, катионы Na^+ и Cu^+ имеют близкие размеры, а изоморфизма между ними почти нет. Наоборот, Na^+ и Ag^+ имеют разницу в эффективных радиусах более 15%, а изоморфизм известен (Гуанталит). К.А. Власов в свое время специально рассмотрел этот вопрос и привел большое число изоморфных пар, где разность размеров в два, а иногда и много более раза превышает пределы 15%. Например, у Si^{4+} и Al^{3+} разница составляет 46%, у Na^+ и K^+ - 36%, у Be^{2+} и Zn^{2+} - 144% и т.д. В результате был сделан вывод, что размер ионов и атомов в изоморфизме существенной роли не играет [23].

В последние годы квантово-механические расчеты атомов и ионов в основном состоянии, выполненные в США [24, 22] и СССР [25], показали, что присоединение к незаполненной электронной оболочке одного-двух электронов, т.е. образование аниона, заметно не увеличивает размеры атомов превращающихся в анионы. В частности, при этом не происходит заметного сдвига максимумов радиальной электронной плотности. Наоборот, потеря атомами нескольких электронов до снятия всех электронов подоболочки, т.е. образование катиона не полной валентности (например, Si одного, P одного или двух и т.д. электронов) не приводит к заметному уменьшению размера. Это позволило создать новую систему размеров атомов - систему ионно-атомных радиусов [26, 27], в которой металлические атомы и катионы в состоянии химической связи являются крупными, а неметаллические атомы и анионы - мелкими.

Если в гольдшмидто-паулинговской кристаллохимии основу объема соединений составляют анионы, а катионы занимают пустоты в плотнейшей или близкой к плотнейшей анионной упаковке несколько изменяя объемы (чем больше координационное число катиона, тем соединение плотнее), то в системе ионно-атомных радиусов картина заполнения пространства представляется обратной. Объемную основу соединений образуют металлические атомы и катионы в состоянии химической связи (вне связей



Плеяды изоморфных элементов

Таблица 1

ЛОКАЛ ПЕРИОД ГРУППА		ГРУППА										D
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	0.529 (H)	← (H) →										0.291 (He)
2	3 1.55 (Li) Mg Na*Al Mn Fe	4 1.19 (Be) Li*Al Si	5 0.840 (B) Al*Si*	6 0.650 0.77 (C) P* S Ga*	7 0.520 0.74 (N) S*	8 0.450 0.50 F*O Cl*	9 0.390 0.43 O*F Cl*				0.350 (Ne)	
3	11 1.88 Ca K* Li*Na	12 7.60 Fe Al* Mn Mg Sc Li Ti	13 1.428 1.20 Si Ga Mg* B*Al Fe Cr Ti Jn	14 1.160 Ge Al Si Bb	15 0.960 1.09 As Si V*P S	16 0.850 1.03 Cl Se As S Sb*	17 0.750 1.00 F*Cl Br J S				0.690 (Ar)	
4	19 2.25 Rb Tl Na* K Ba	20 1.90 Na Y Mg Ca TR Zn Sr Pb Mn Zr Ti V	21 1.570 Y (Sc) Zr	22 1.477 Fe Ti Nb Si* Ta Al	23 1.401 Fe Cr Ti V Mo As P*	24 1.453 1.25 Al V Fe Cr	25 1.278 1.70 Fe Zn Mg Mn Al	26 1.227 1.83 Li Rn Co Mg Co Ni Rn	27 1.25 1.62 Fe Co Ni	28 1.24 1.60 Fe Co Ni Cu Rn Pd Ag* Zn	0.795 (Kr)	
5	29 (1.19) 1.28 1.47 Ag Au Cu Zn Ni Pb Tl Cd	30 1.95 1.55 Fe Zn Mn Jn Ge Ca	31 2.54 1.45 Fe Ga Zn	32 1.090 1.22 Ga Zn Fe Co Sn	33 0.982 1.25 Sb S Bi* As P	34 0.919 1.15 Mn Ti Tc S Se Te	35 0.869 Cl Br J*				0.795 (Kr)	
6	37 2.40 K (Rb) Cs Tl	38 2.10 Ca Sr Y* Ba TR Pb	39 1.693 1.80 TR Y Ca Th U	40 1.593 Hf Nb Co Zr TR Sc Fe Ti Th U Ta	41 1.598 1.43 Ta Zr Ti Nb Se W Mo Sn U	42 1.520 1.37 W (Mo) Re V Tl Nb	43 1.391 Tl	44 1.410 Rn Ru Os Pt	45 1.384 1.58 Rd (Rh) Ru Jr Os Pt Au	46 1.38 Rn Hg Cu* (Pd) Pt* Au* Fe Ni Ru	0.988 (Xe)	
7	47 (1.286) 2.02 Cu (Ag) Au Tl	48 1.50 1.85 Zn Cd Hg Mn Fe Cu Jn	49 1.382 1.62 Jn Zn Sn Pb	50 1.240 1.40 Jn Sn Nb Ta Cu	51 1.140 1.40 As Sb Bi S* Te	52 1.111 1.35 Se Te S Sb	53 1.085 1.35 Br J Cl*				0.988 (Xe)	
8	55 2.60 K* Tl* (Cs) Rb Na*	56 2.20 Sr Ba Pb Ca*	57 1.915 Ca TR Sr La Sc*	72 1.57 Zr Hf Ca Ti Ta Sn	73 1.413 1.58 Nb Zr Ti Ta Sn	74 1.3 1.55 Mo W Nb Sc Ta	75 1.310 Mo Pb	76 1.288 Ru Os Rh Pt	77 1.277 1.35 Os (Ir) Pt Au	78 1.221 1.37 Ph (Pt) Ir Pd* Pt* Fe Cu Ni	1.096 (Rn)	
9	79 1.187 1.44 Ag Au Cu Fe Pt Jr	80 1.50 Cd Hg Fe Cu Ag In Au Tl* Pb	81 1.319 1.70 2.2 Cu Tl Ag	82 1.215 2.1 Ag Pb 1.73 Cd Jn Eu Bi* Cu* Tl Zr* Sn	83 (1.130) 2.01 Sb (Bl) As* Au*	84 1.212 2.00 Po	85 1.146 Ac				1.096 (Rn)	
10	87 (Fr)	88 2.2 (Ra) Ba Pb	89 1.895 (Ac)	90 1.788 U TR (Ce) Ca Fe Y Zr* Sc*	91 1.804 (Ra) Th Pa	92 1.775 1.50 Y U TR (Y) Zr Ti Sc Nb				86		

ЛАНТАНОИДЫ

58 Ca TR (Ce) Sr Th Na Tl Zr* U Sc*	59 1.942 1.82 (Pr)	60 1.912 1.83 (Nd)	61 1.882 (Pm)	62 1.854 (Sm)	63 1.828 (Eu)	64 1.713 1.79 Y Ga TR Y	65 1.775 (Tb)	66 1.750 (Dy)	67 1.727 (Ho)	68 1.703 (Er)	69 1.681 (Tm)	70 1.658 (Yb)	71 1.553 (Lu)
--	-----------------------	-----------------------	------------------	------------------	------------------	----------------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

они мелкие), а анионы, располагаясь в промежутках, и частично в пустотах, изменяют эти объемы. Чем большее координационное число аниона, в частности, кислорода, тем соединение плотнее.

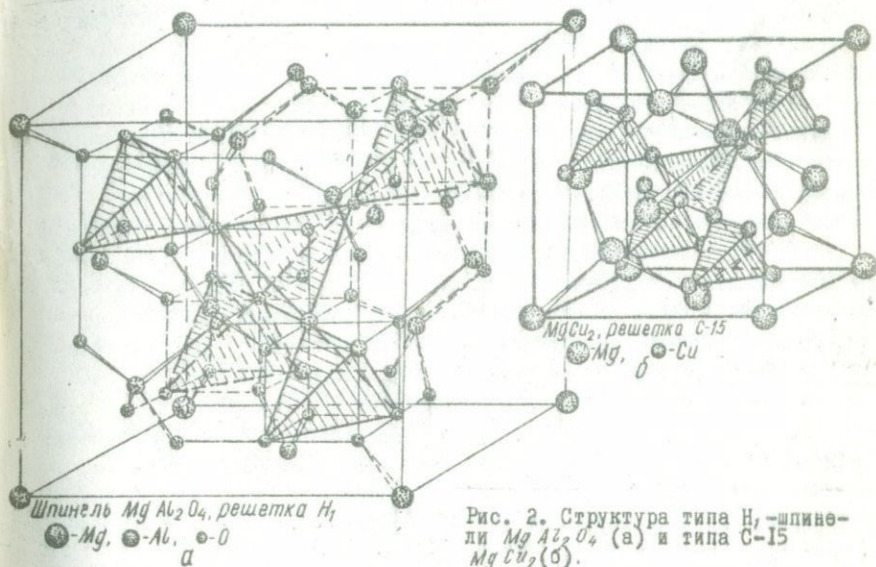


Рис. 2. Структура типа H_1 -шпинели $MgAl_2O_4$ (а) и типа C-15 $MgCu_2$ (б).

Противоположность кристаллохимий, использующих разные системы размеров атомов и ионов, не требует особых доказательств. Заметим, что в кристаллохимии, использующей систему ионно-атомных радиусов (и.-ат. рад.), становятся видны такие закономерности в строении кристаллического вещества, которые в ряде случаев полностью меняют наши представления о строении некоторых хорошо известных соединений и существенно влияют на понимание явлений изоморфизма.

Возьмем к примеру тривиальную шпинель $MgAl_2O_4$ (рис. 2, а). В любом учебнике по кристаллохимии утверждается, что шпинель представляет собой плотнейшую анионно-кислородную упаковку, в $1/8$ тетраэдрических и $1/2$ октаэдрических пустот которой располагаются соответственно Mg^{2+} и Al^{3+} . При этом игнорируется, что такое заполнение пустот ионами Mg^{2+} , имеющими больший размер ($0,78\text{Å}$), в меньшей по размеру (тетраэдрической) пустоте (с $R \sim 0,3\text{Å}$), и Al^{3+} , имеющим меньший размер ($0,57\text{Å}$), в большей (октаэдрической) пустоте противоречит важнейшему закону гольдшмидто-паулингговской кристаллохимии - соотношению Магнуса - Гольдшмидта. Но так ли в действительности построена шпинель? Оказывается далеко не так. Атомы Mg образуют алмазную решетку. В фо-

нарях - "пустотах" этой решетки - располагаются тетраэдрические группировки атомов Al , ничем между собой не разделяемых и притом образующие единый каркас. Важно, что межатомные расстояния $Al-Al$ равны их расстояниям в металлическом алюминии. Таким образом, возникает классическая структура $C-15 MgSi_2$ (рис. 2, б). Отличие структуры шпинели от $MgSi_2$ состоит лишь в том, что в тетраэдрических пустотах между каждыми тремя атомами Al (гранью Al -тетраэдра) и атомом Mg располагается атом кислорода. Если к этому добавить, что магнетит и многочисленные ферриты обладающие уникальными, а именно, магнитными свойствами, как и металлическое железо и ряд его сплавов с элементами, которые входят и в ферриты, в отличии, например, от гематита - Fe_2O_3 не обладающего заметными магнитными свойствами, но где также имеются Fe -тетраэдры, однако внутри которых располагаются атомы O , то станет понятна важность системы ионно-атомных радиусов. Ведь в этом случае открываются новые перспективы понимания уникальных свойств ферритов. Совсем иными представляются строения и некоторых других соединений, например, со структурой рутила и перовскита. Структурой рутила характеризуются некоторые кластерные соединения типа NbO_2 , WO_2 и т.п. Некоторые соединения типа перовскита, например, $BaTiO_3$, являются сегнетоэлектриками. Свойства этих соединений объясняются в их строении, вытекающих из системы ионно-атомных радиусов. Ведь Ni , W , Ba не изолированы анионами O , а соприкасаясь образуют линейные - Nb, W и каркасные Ba -связи.

Из сказанного ясно, что если в отношении строения соединений выявляются в ряде случаев иные, ранее неизвестные закономерности, которые получают определенное иногда иное объяснение, то в не меньшей мере подобное будет иметь место и в отношении изоморфизма. Действительно, отмечавшийся выше пример отсутствия изоморфизма между Na^+ и Ca^+ и его наличие между Na^+ и Ag^+ определяется тем, что размеры Na с ионно-атомным радиусом $1,86 \text{ \AA}$ и Ca с ионно-атомным радиусом - $1,28 \text{ \AA}$ резко различны ($\Delta 45\%$), а размеры Na - $1,86 \text{ \AA}$ и Ag - $2,02 \text{ \AA}$ довольно близки ($\Delta 9\%$). Этот пример важен потому, что здесь нельзя сослаться на роль 8- и 18-электронных оболочек, так как у Ca^+ и Ag^+ оболочки одинаковые - 18-электронные.

Примеров изоморфных пар, показывающих, что система и.-ат. рад. лучше объясняет изоморфизм, чем системы эффективных радиусов достаточно [26 - 28]. Поэтому нет особой надобности их умножать. Приведем таблицу плеяд изоморфных элементов [29] (табл. I).

Заметим, что преимущество и.-ат. рад. было отмечено и В.С. Урусовым [30] с двумя оговорками. Одна состоит в указании на равноценность всех систем радиусов, поскольку они примерно с тождественной точностью дают оценки межатомных расстояний (которые и нужны В.С. Урусову). Вторая - в указании, что при близости абсолютных разностей относительная разница в размерах для таких пар анионов как $Cl-Br$, $Br-I$, $S-Se$, $Se-Te$

в системе и.-ат. радиусов больше, чем в системе эффективных радиусов. Однако эти оговорки нетрудно превратить в доказательство преимущества системы и.-ат. радиусов.

Действительно, изоморфизм $СI - Br$ и $Br - I$ не столь уж совершенен, как должен был бы быть при разности в анионных размерах в гольдшмидтовских радиусах (9 и 13%), а примерно такой, какой следует из системы и.-ат. радиусов (15 и 18%). Что касается первой оговорки, то она вообще к доказательствам оценки преимуществ тех или иных систем радиусов имеет лишь видимое отношение. Суть в том, что при введении и.-ат. радиусов было отмечено, что можно создать любое количество систем радиусов для оценки межатомных расстояний [27]. Действительным же размерным критерием реальности систем радиусов является предсказание на их основе объемов. В работах [31 - 34] приведены серии примеров, когда использование эффективных ионных радиусов (для соединений существенно ионных) не предсказывает реально наблюдаемых объемов, тогда как эта задача вполне удовлетворительно описывается и.-ат. радиусами. В качестве доказательства данного утверждения в дополнении к опубликованным примерам можно рассмотреть несколько соединений, приведенных в табл. 2.

Если бы кислород слагал основу объема соединений (табл. 2), то при $СuO$ - тенорита и $Сu_2O$ - куприта следовало бы ожидать близости их грам-мольных объемов, но резкого различия в плотностях, так как эти соединения имеют одинаковое количество атомов O, но в $Сu_2O$ в два раза больше тяжелого $Сu$. В действительности имеет место обратное. При этом эффективные ионные радиусы дают резко завышенные значения межатомных расстояний (М.р.) $СuO$ в $Сu_2O$, которое, несомненно, имеет существенно ионные связи. По С.С. Бацанову [35] ионность связи в $СuO$ равна 58%, а в $Сu_2O$ - 54%. Кроме того, система ионных радиусов требует, чтобы межатомные расстояния в $Сu_2O$ должны быть больше, чем в $СuO$, так как $Сu^{+} O, 98\text{\AA}$ больше, чем $Сu^{2+} O, 80\text{\AA}$. В действительности имеет место обратное. М.р. в $Сu_2O$ - $1,84\text{\AA}$ меньше, чем в $СuO$ - $1,95\text{\AA}$. Заметим, что оценка М.р. и.-ат. рад. дает хорошее совпадение.

Если взять PbO - глет или массивот и PbO_2 - платнерит, то в этом случае в соотношении объемов следовало бы ожидать обратного. В PbO_2 в два раза больше крупных анионов O^{2-} , а разница в размерах Pb^{2+} и Pb^{4+} не столь велика, чтобы компенсировать крупный O^{2-} . Плотности тоже должны быть различны, поскольку в PbO_2 в два раза больше легкого и крупного O^{2-} . В действительности как объемы, так и плотности близки. Межатомные расстояния опять, особенно для PbO , оцениваются точнее и -ат. рад.

Представляет интерес и сравнительная близость объемов $Сu_2O$ и Na_2O , которые в Θ -3,5 раза больше, чем объем плотнейшей O^{2-} упаковки ($7,89 \text{ см}^3/\text{ион}$). В $Сu_2O$ ионы O уложены по закону кубоцентрированной

Т а б л и ц а 2

Мольные объемы, плотности, реальные и рассчитанные
межатомные расстояния в решетках *Cu*, *Pb* и *Na* и их окислах

Соединение, тип решетки	Моль- ный объем	Плот- ность, г.см ³	Меж- атом- ные рас- стоя- ния, Å	Межатомные расстоя- ния по сумме эффе- ктивных радиусов* (по Бокио)	Ионно-атомные радиусы и их суммы, Å
Тенорит <i>CuO</i> решетка B 26	12,22	6,503	1,95	0,80+1,36=2,16	1,47+0,50=1,95
Куприт <i>Cu₂O</i> решетка C 3	23,44	6,104	1,84	0,98+1,36=2,34	1,28+0,50=1,78
Медь <i>Cu</i> решетка A 1	7,11	8,9	2,556	1,28+1,28=2,56	1,28+1,28=2,56
Глет <i>PbO</i> (тетр) решетка B 10	23,91	9,33 (9,4)	2,18	1,26+1,36=2,62	1,75+0,45=2,20
Массикот <i>PbO</i> (ромб)	23,15	9,64	2,18	1,26+1,36=2,62	1,75+0,45=2,20
Платнерит <i>PbO₂</i> решетка C 4	25,4	8,9- 9,2	2,15- 2,16	0,76+1,36=2,12	1,75+0,45=2,20
Свинец <i>Cu</i> решетка A 1	18,27	11,84	3,50	1,75+1,75=3,50	1,75+1,75=3,50
<i>Na₂O</i> решетка C 1	26,0- 27,7	2,39- 2,27	2,41	0,98+1,36=2,34	1,86+0,50=2,36
Металличе- ский <i>Na</i> решетка A 2	24,8	0,966	3,75	1,89+1,89=3,78	1,86+1,86=3,72

* По Аренсу радиусы равны: *Cu*²⁺ - 0,75; *Cu*⁺ - 0,96; *Pb*²⁺ - 1,20;
*Pb*⁴⁺ - 0,84; *Na*⁺ - 0,97; *O*²⁻ - 1,40 Å.

решетки, в которой O могут занимать 68% пространства, а в Na_2O они уложены по закону гранецентрированной решетки, представляющей плотнейшую кубическую укладку с выполнением 74% пространства. В Cu_2O , имеющем решетку близкую к антикristобалитовой, между каждыми двумя ионами O располагается один ион Cu , который должен расталкивать ионы O на величину своего диаметра. В Na_2O , имеющем антифлюоритовую решетку, ионы Na занимают тетраэдрические пустоты с радиусом $\sim 0,3\text{\AA}$. Поэтому Na должен расталкивать ионы O значительно меньше, чем Cu . Если учитывать, что размеры Cu^+ и Na^+ одинаковы ($0,98\text{\AA}$) или близки, то это должно означать, что молярный объем Cu_2O должен быть значительно больше, чем Na_2O . В действительности наблюдается обратное. Заметим, что объемы оксидов в этой кристаллохимии никак не увязываются с объемами металлов. Они не увязываются и с объемами O^{2-} , поскольку реальные объемы в 3-3,5 раза превышают плотнейшую O^{2-} упаковку.

Из изложенного ясно, что представление о том, что основу существенно ионных соединений составляют крупные анионы, а сравнительно мелкие катионы играют второстепенную роль, при использовании критерия объемов встречается с серьезными противоречиями, которые снимаются, если исходить из обратной картины, а именно считая, что основу соединений образуют металлические атомы, образующие катионы, и поэтому по линиям отсутствия связей (по линиям "отталкивания"), имеющие возможность сильно сближаться, а неметаллические атомы, образующие анионы, играют второстепенную роль. Действительно, Cu_2O должен иметь примерно в два раза больший объем, чем CuO , так как первый содержит в два раза больше атомов Cu , причем как Cu_2O на один атом Cu , так и CuO должны иметь заметно больший объем, чем металлический Cu . Последний определяется тем, что O при размере $0,50\text{\AA}$, занимая в Cu_2O тетраэдрическую пустоту с радиусом $0,29\text{\AA}$, должно заметно расталкивать плотнейшую упаковку атомов меди (в Cu_2O атомы Cu , как и в металле, расположены по закону плотнейшей упаковки). Это и приводит к увеличению объема в 1,64 раза. Аналогичное имеет место и в CuO , поскольку O также находится в тетраэдрической пустоте и должно расталкивать атомы Cu с увеличением объема в 1,71 раза. Несколько большее увеличение объема CuO по сравнению с Cu_2O естественно, поскольку в нем на один атом Cu приходится один атом O , а не половина.

В PbO_2 атомы Pb образуют тетрагональную центрированную укладку, где атомы Pb должны занимать около 68% пространства, эта укладка является близкой к плотнейшей упаковке, образующей металлический свинец. Атомы O занимают треугольные пустоты с радиусом $0,27\text{\AA}$ и поэтому должны заметно расталкивать атомы Pb . Этим и объясняется увеличение объема PbO_2 , по сравнению с Pb в 1,33 раза. Аналогичное имеет место и в PbO , в котором атомы O занимают искаженную тетраэдрическую пустоту, т.е. несколько большую, чем треугольная пустота, поэтому при меньшем количе-

стве атомов O PbO характеризуется меньшим объемом, чем PbO_2 , но заметно большим чем Pb -металлический.

Металлический Na образует кубоцентрированную решетку. При внедрении в нее кислорода в кубическое окружение, т.е. в пустоту с радиусом $1,33\text{\AA}$ много большую, чем размер кислорода с радиусом $0,50\text{\AA}$, должно происходить резкое стягивание атомов Na . Последнее вполне возможно, так как в Na_2O атомы Na вследствие ионизации кислородом становятся катионами, с размером всего $0,28\text{\AA}$. Связь существовавшая между атомами Na в металле заменяется на связь $Na-O$. Поэтому при том же радиусе $1,86\text{\AA}$ по линиям связи, по линиям отсутствия связи катионы Na могут сильно сближаться, вследствие чего объем Na_2O почти в два раза меньший, чем $2Na$.

Необходимо уделить значительное внимание вопросу, чем определяется объем соединений при анализе проблемы изоморфизма, поскольку характеристика и атомов, и ионов, определяющих объем и, следовательно, изменение в объемах через разность в размерах, более важна, чем атомов и ионов занимающих "пустоты", т.е. лишь деформирующие кристаллическую решетку и создающие вариации в объеме. В результате неоднократного рассмотрения этого вопроса в соответствующих публикациях, а также в табл. 2, устанавливается, что объем соединений определяется в первую очередь размерностью металлических атомов. Если теперь обратиться к учению об изоморфизме, то легко убедиться, что практически все закономерности изоморфизма установлены именно для металлических атомов, но не как элементов, создающих основу объема соединений, а как изменяющих объем. Нетрудно в данной коллизии увидеть принципиальный смысл и различия при использовании в решении проблемы изоморфизма разных систем радиусов.

В связи с этим вернемся еще раз к утверждению неоднократно повторявшемуся и использованному и другими авторами [2, 36], что ни одна из систем радиусов не имеет преимуществ. Это утверждение верно для всех систем эффективных радиусов, но не верно в отношении системы и.-ат. рад., если иметь в виду не только определение межатомных расстояний (A и AR), но и многие другие вопросы. В качестве одного из доказательств последнего рассмотрим пример образования соединений $GaAs$ и $InSb$, приведенный Е.С. Макаровым [2], как противоречие тому, что предсказывается об их должествующем быть поведении на основе не только эффективных радиусов, которые взаимно близки, но и Паулингской системе электроотрицательностей [9, 16, 35, 37], которые также взаимно близки и даже показывают [37, 2], что As и Sb должны проявлять катионные свойства. По этим характеристикам, приведенным в табл. 3, Ga и As , In и Sb должны быть взаимно индифферентными и потому взаимно изоморфными, но не давать соединений. Если же использовать систему и.-ат. рад. и электроотрицательности в муликеновском смысле [10, 3], то

(вследствие и различия размеров, и разницы в электроотрицательностях) эти элементы взаимно не могут быть индифферентными и должны давать именно соединения (что и имеет место), а не изоморфные смеси.

Не подлежит сомнению, что элементы, определяющие объем соединений или им изоморфные, должны оказывать на устойчивость соединений много большее значение, чем элементы его не определяющие, а лишь изменяющие, и то не всегда, их объем. Рассмотрим это положение на нескольких примерах с позиции эффективных и ионно-атомных радиусов. Исследованиями С.К. Филатова [38] подтверждено, что высокотемпературная флюоритовая модификация ZrO_2 стабилизируется изоморфной примесью CaO. При этом образуется соединение с формулой $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ с x изменяющимся в пределах 0,12–0,25. Это значит, что валентная компенсация происходит за счет выпадения до 1/8 всех атомов кислорода, а Ca занимает структурные позиции Zr. Такая схема изоморфизма $Zr^{4+} \rightarrow Ca^{2+} +$ вакансии O особенно для соединения с высокой жароустойчивостью кажется парадоксальной.

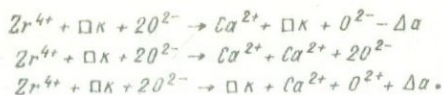
Т а б л и ц а 3

Важнейшие характеристики Ca , As , In и Sb

Элемент	Радиус				Энтальпия образования, к-кал	Ионно-атомные радиусы		$I_1 + \delta, \text{ э.в}$	Электронная оболочка
	Å	Δ	Å	Δ		Å	Δ		
Ca	1,32	0,1	0,62	0,04	2,35	1,45	0,47	6,37	$4s^2p$
As	1,22		0,58		220	0,98		10,89	$4s^2p^3$
In	1,58		0,81		215	1,64		5,98	$5s^2p$
Sb	1,44	0,14	0,76	0,05	190	1,14	0,50	9,58	$5s^2p^3$

Она парадоксальна, во-первых, потому, что замена четырехвалентного катиона меньшего по размеру двухвалентным с большим размером должна сильно понижать энергию решетки и делать ее менее устойчивой. Кроме того, если считать, что основу объема соединений образуют крупные анионы O^{2-} , то кристаллическая решетка должна обрушиться, т.е. претерпевать полиморфные превращения, а не стабилизироваться. Во-вторых, структура флюорита, описываемая как анионная упаковка, имеет две равноценные кубические полости для размещения катионов и в случае замещения Zr на Ca скорее должна осуществляться схема $Zr^{4+} \rightarrow 2Ca^{2+}$. Тем не менее это не происходит.

Были произведены даже специальные изучения [38, 39] возможных трех моделей изоморфных замещений в ZrO_2 (\square_K -катионная и Δ_K -анионная вакансии)



Тщательным рентгеновским исследованием было показано, что осуществляется только первая модель изоморфного замещения, которая имеет место и при замещении Zr^{4+} на Ca^{2+} и, вероятно, другие элементы (La , Mg).

Чем же объясняется стерильность второй кубической позиции в флюоритовой структуре при различных вариантах изоморфных замещений.

К сказанному следует добавить, что незаполненная пустота означает, что анионы O^{2-} (или F^-) образуют своеобразные анионные кластеры³⁸ из восьми атомов с межатомными расстояниями $O-O$ в ZrO_2 на $0,1\text{ \AA}$ меньше (а $F-F$ в CaF_2 чуть больше) суммы двух ионных радиусов. Если O^{2-} и F^- действительно являются анионами (а в CaF_2 существенно ионная связь несомненна), то между ними должны наблюдаться огромные силы отталкивания. В результате структура должна "взрываться", а не выдерживать высокие температуры.

Объяснение этому парадоксу элементарно просто, если исходить из новой кристаллохимии, считая, что основу объема соединений образуют металлческие атомы-катионы. Второй кубической пустоты в структуре типа флюорита просто нет. Структура типа флюорита представляет собой гранецентрированную укладку металлических атомов-катионов (плотнейшую кубическую упаковку), все тетраэдрические пустоты в которой заняты атомами-анионами O или F . Она так и описывалась до внедрения в науку голдшмидто-паулинговских представлений об определяющей объемной роли анионов.

Интересный вывод следует из факта избегания в случае простых соединений, которые вообще много более ограничены в возможностях изоморфизма, чем соединения сложные, возникновения валентной компенсации путем образования катионных вакансий или, наоборот, катионных внедрений. Например, известно, что растворение в Al_2O_3 корунде TiO_2 или MgO в отдельности казалось бы могущее идти путем образования в кислородной плотнейшей упаковке в первом случае катионных вакансий по схеме $4Al \rightarrow 3Ti$, а во втором - внедрения катиона в свободную октаэдрическую или любую тетраэдрическую пустоту $2Al \rightarrow 3Mg$, практически не имеет места. Растворимость TiO_2 и MgO порознь в корунде даже при высоких температурах $1250-1850^\circ C$ имеет порядок $n \cdot 10^{-4}\%$. Но если в системе одновременно присутствуют оба компонента или соединение $MgTiO_3$ - гейкелит,

* Аналогичной анионно-кластерной структурой является структура цинковой обманки. Анионы S^{2-} в ней образуют тетраэдрические ничем внутри не нейтрализуемые группировки. В действительности таких группировок нет.

т.е. замещение может идти по схеме $2Al$ на $MgTi$, то растворимость резко возрастает. Аналогичное явление наблюдается и при замещении в MgO -периклазе Mg на Al и Fe^{2+} . Такое замещение должно сопровождаться возникновением катионных вакансий $3Mg \rightarrow 2Al$ или $2Fe$. Но этого до температуры $2250^\circ C$ в заметной мере не происходит. Если же наряду с Al или Fe в системе будет присутствовать Li , обеспечивающий бездефектную схему изоформизма $2Mg \rightarrow LiAl$ или $LiFe$, то растворимость Al и Fe резко возрастает. Данные закономерности, если исходить из представления, что основу объема составляет анионная упаковка стабилизируемая катионами, мало понятны. Ведь в кислородной упаковке незаполненных пустот всегда больше, чем заполненных и появление небольшого количества дополнительных пустот не должно заметно сказываться на устойчивости соединения. Тем не менее это не так. Если же исходить из представления, что основу объема образуют металлические атомы-катионы, то, естественно, появление (вследствие явления изоформизма) крупных катионных пустот должно сказываться на понижении устойчивости соединения, что и наблюдается.

В этом же плане можно привести еще одно уже использовавшееся [33] доказательство. Давно известен неоднократно обсуждавшийся [2] изоформизм CaF_2 флюорита с YF_3 . Давно доказано, что замена Ca^{2+} на Y^{2+} не приводит к образованию катионных дефектов. Остается одна возможность - внедрения лишних атомов F в междузлия. Однако, как справедливо замечает В.В. Щербина [40], в флюоритовой анионной упаковке с позиций классической, т.е. гольдшмидто-паулинговской кристаллохимии для третьего крупного по размерам аниона F^- места нет. Однако если рассматривать CaF_2 как плотнейшую упаковку Ca , где межатомные расстояния $Ca-Ca$ (равные $3,84\text{\AA}$) близки расстояниям в металлическом Ca ($-3,94\text{\AA}$), то в случае замещения Ca на Y третий F может размещаться в незанятой октаэдрической пустоте (2,33) с незначительным изменением параметров решетки в смешанном соединении. Подобное явление наблюдается и при образовании соединения $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ (2,33), где x изменяется от 0 до 1.

Из сказанного ясно, что и.-ат. рад. значительно лучше описывают как кристаллическое состояние, так и явление изоформизма, чем общепринятые системы эффективных ионных и атомных радиусов. Но значение и.-ат. рад. состоит также и в том, что на их основе не в пример гольдшмидто-паулинговской системе радиусов естественно использовать закономерности, заложенные в строении атомов, т.е. в форме атомов с их s -, p -, d -, f -валентными, субвалентными, экстравалентными дор- и бент-электронами, частью отражаемыми Менделеевской системой, как при решении вопросов образования тех или иных соединений, так и при решении проблемы изоформизма.

К сожалению, останавливаться подробно на материалах доказывающих только что сказанное в пределах ограниченного объема статьи не пред-

ставляется возможным. Поэтому сформулируем лишь ряд положений в возможной краткой и тезисной форме.

Во-первых, следует отметить, известное положение В.М. Гольдшмидта, что с увеличением координационного числа (к.ч.) катионов плотность вещества увеличивается [21]. Отвечая эмпирической закономерности, это положение, однако, является парадоксальным. Парадоксальность состоит в том, что с увеличением к.ч. межатомные расстояния М-О возрастают (с к.ч. 6 до к.ч. 8 на 3%, до к.ч. 12 на 12% и т.д.). Имея в виду, что кислородные упаковки всегда близки к плотнейшим, казалось бы увеличение М.р. должно вести не к увеличению, а к уменьшению плотности. Правильное решение этого парадокса имеет особое значение для соотношения объемов алюмосиликатов, где Al имеет к.ч. 4 и М.р. $1,73\text{\AA}$, мало плотных, и силикатов алюминия, где Al имеет к.ч. 6, М.р. $1,95$, соединений плотных [41]. Оно важно и для понимания превращения SiO_2 со структурой кварца, где $Si-O = 1,61\text{\AA}$, в стивовит со структурой рутила почти в два раза более плотной, где М.р. $Si-O = 1,73\text{\AA}$ [42 - 44]. Ответ на причину этих явлений легко находится при использовании системы и.-ат.рад., которые различны для различных электронных уровней, вступающих в связь. Так, у Si и Al для $3sp^3$ уровня и.-ат.рад. равен $1,16\text{\AA}$ и $1,20\text{\AA}$, а для $3sp^3d^2$ уровня $1,28\text{\AA}$ и $1,43\text{\AA}$ (у Si и Al d^2 экстравалентные уровни). Изоморфизм между Si и Al проявляется в случае, когда они образуют тетраэдрическую конфигурацию связей за счет $3sp^3$ уровней при близости характера связей Si^{4+} или Si^{3+} и Al^{3+} с O^{4-} . Октаэдрическая конфигурация связей за счет $3sp^3d^2$ -уровней у кремния в отличие от алюминия возникает лишь в условиях высоких температур и очень высоких давлений, требуя затраты энергии более 10 ккал на SiO_2 (кстати, для получения кварцевого стекла из кварца необходимо всего 2,2 ккал).

Заметим, что участие в связях $3d$ -экстравалентного уровня при образовании к.ч. 6 у Al и Si определяется его кайносимметричностью. Этот уровень при частичной ионизации Al и Si (особенно при снятии акрацирующего действия $3s^2$ -эл., которое происходит много легче у Al) сильно приближается к ядру, т.е. к $3sp$ -уровням. Сравнительно легкий переход у Al образования связей то за счет $3sp^3$, то за счет $3sp^3d^2$ -эл. уровней определяет два ряда его изоморфных связей. В первом случае с Si , В и Ве, а во втором - с Mg , Sc , Ti , Cr , Fe , Ca и др. (у $Sc-Fe$ $3d$ -эл. являются валентными бент-электронами, а $4p$ -экстравалентными, то их $3d^7 4sp^n$ -уровни по характеру близки $3sp^3d^2$ -эл. уровням).

Весьма примечателен изоморфизм железа в связи с его распространенностью и строением электронной оболочки, имеющей в основном состоянии $3d^6 4s^2$ конфигурацию. При частичной незаконченности $3d$ -валентного бент-уровня и свободного $4p$ -экстравалентного уровня при спаренности $4s^2$ -субвалентных - дор-электронов, вступление Fe в связь определяется лишь при нахождении его в возбужденном состоянии распаривания

его $4s^2$ -эл. или частичной ионизации. При этом явление распаривания может сопровождаться переносом $4s$ -эл. как на $3d$ -, так и на $4p$ -уровень и потому в связях могут участвовать как нижележащие $3d$ -бент-уровни, так и вышележащие экстравалентные $4p$ -уровни. В зависимости от состояния связей находятся и его ионно-атомные радиусы. В первом случае и.-ат. рад. $Fe = 1,23\text{Å}$, а во втором $1,63\text{Å}$. В металлическом состоянии связи образуются за счет участия $3d$ -электронов. Поэтому не случайно, что Fe образует сплавы с Mn, Ni, Co, Cr, V, Pt и рядом других платиноидов, строение электронных оболочек которых близко к строению таковой Fe , но не с Mg . Близки к их и.-ат. рад., обычно немного больше $1,23\text{Å}$. Образую тетраэдрическую FeS железо, видимо, за счет $3d^24s^1$ -уровня входит в состав сфалерита (Zn, Fe) S .

В кислородных соединениях, фторидах, хлоридах и большинстве сульфидов железо дает связи за счет $3d^24sp^3$ - уровня с размером $1,63\text{Å}$. Поэтому изоморфизм его резко меняется. С Fe становятся изоморфными Al, Mg, Ti, Sc и ряд других, у которых конфигурация электронных оболочек, видимо, аналогична, а размеры близки $1,63$ (несколько меньше).

Понимание явлений изоморфизма, помимо закономерностей определяемых свойствами атомов, их взаимодействием между собой и термодинамической обстановкой, в ряде соединений, особенно сложных, определяется и строением кристаллических решеток, т.е. реальной системой точек, которые не всегда тождественны для одного и того же элемента. Например, в амфиболе Mg занимает четыре разных системы точек, каждая из которых может замещаться по преимуществу разными элементами. Это и создает необычно высокую изоморфную емкость амфиболов. Например, имея в виду изоморфизм Al и Si , сказывается, что при явлениях метаморфизма полиминеральная порода типа габбро с минимум тремя-пятью минералами превращается почти в мономинеральный амфиболит.

Итак, атомы с близкими энергетическими и другими свойствами потенциально изоморфны (они индифферентны и между ними осуществляются кристаллохимические взаимодействия). Атомы со значительными энергетическими различиями обычно характеризуются и заметными различиями в размерах, они не индифферентны или взаимноактивны и потому образуют химические (гетероатомные) соединения. При этом металлические атомы, играющие в химических связях роль катионов, являются крупными и образуют объемную основу соединений - кристаллов, а неметаллические атомы-анионы - мелкими. Вследствие таких различий различны и термодинамические характеристики обеспечивающие в одних случаях изоморфизм, а в других - образование сложных соединений. Во всех случаях определяющим термодинамическим параметром является уменьшение свободной энергии (ΔG), но изоморфизм определяется энтропийным фактором, значением $T\Delta S$, а образование сложных соединений энтальпийным фактором - ΔH за счет остаточного взаимодействия металлических атомов между собой, проявляющегося и после образования соединений, скажем с кислородом.

Например, $\Delta H Mg_2Si = -13,6$ ккал, а $\Delta H Mg_2SiO_4$ форстерита из окислов (остаточное или дополнительное) равных $-13,9$ ккал, $FeAl_2 = -20$ ккал, а $FeAl_2O_4$ -герценита -8 ккал.

Попутно заметим, что в некоторых случаях изоморфизм наблюдается и между такими взаимно-активными атомами как P, Si, S. Но изоморфизм их проявляется лишь в случаях образования ими комплексных анионов типа PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} и т.д. Атомы P, Si, S имея сравнительно небольшие размеры, в таких случаях изолируются или точнее отделяются друг от друга небольшими по размеру, но в два и более раз большим числом атомов-ионов кислорода. Поэтому при сравнительной близости размеров, особенно размеров комплексных ионов, они и проявляют изоморфизм.

Что касается важной проблемы направленности — полярности изоморфизма, то при относительной близости размеров накапливаются те атомы, которые при образовании связей с кислородом вносят больший пай энергии в общую решетку или, что практически то же самое, теплота образования окислов которых больше [28, 45], например, Na замещает K в высокотемпературных полевых шпатах все в большей мере (гестермометр Барта) потому, что $\Delta H Na_2O = 99,9$ ккал больше $\Delta H K_2O = -86,4$ ккал. То же наблюдается и при преимущественном накоплении Mg в оливинах по сравнению с перидотитовым расплавом с $K_{Mg} = 2,1$ в отношении Fe с $K_{Fe} 0,7$. $\Delta H MgO = -143,8$ ккал, а $\Delta H FeO \sim 70$ ккал [46].

Приведенные выше сведения показывают сложность явлений изоморфизма, к изучению которого нельзя подходить упрощенно, как это делалось до недавнего времени, скажем лишь с меркой близости размера или близости электроотрицательностей, или даже того и другого совместно. Такой подход оказался возможным лишь с позиций гольдшмидто-паулингвской кристаллохимии. Но на таком пути, пока общепринятом, встречаются такие подводные камни, обойти которые в ряде случаев невозможно [33]. Необходимо учитывать такие важные характеристики, как строение электронных оболочек (форма атомов) со всех их сложностью, включая различие найносимметриков от повторных симметриков, возможность использования в химической связи, особенно кайносимметриков, экстравалентных дор-электронных уровней. Необходимо учитывать соотношения электроотрицательностей, хотя бы в приближении, отраженном потенциалами ионизации и особенно их разностями (см. рис. I), а также использование в связях имеющихся у лигандов неподеленных пар электронов в донорно-акцепторном порядке при занятии ими свободных валентных или становящихся валентными уровнями. Последнее особенно характерно для O и S.

В свете высказанных положений неудивительно, что при детальном изучении изоморфизма встречаются примеры неукладывающиеся в привычные схемы. Например, при изучении явлений изоморфизма Ca с рядом других элементов в апатите Худоложинным [47] было обнаружено странное явление, а именно, что в CaO , —полиэдрах с М.р. $CaO 2,55$ и объемом полиэдра

$30,2\text{\AA}^3$ и CaO_6F полиэдра с М.р. Ca-O $2,45\text{\AA}$ и объемом 22\AA^3 (т.е. с разностью объемов в 38%) размер изоморфных элементов не тот, что следовало бы ожидать. В меньших полиэдрах Са замещается преимущественно крупными ионами Sr , Ba , Pb , TR , а в более крупных – преимущественно мелкими Mg , Fe^{2+} , Mn , Na . Эта закономерность подтверждается искусственными апатитами с формулами $\text{Be}_4^{(2)}(\text{Ca}_5\text{Be})_6^{(2)}[\text{PO}_4]_6\text{F}_2$ и $\text{Mg}_4^{(2)}(\text{Ca}_5\text{Mg})_6^{(2)}\text{x}[\text{PO}_4]_6\text{F}_2$ [48]. Если Be и Mg действительно располагаются в окружении девяти кислородов, то это лишний раз подтверждает несостоятельность гольдшмидто-паулинговской кристаллохимии. Ведь пустота с к.ч. 9 должна иметь размер с радиусом около 1\AA , а размещаются в ней катионы с радиусом $0,34$ и $0,78\text{\AA}$, что невозможно, так как катионы не могут "болтаться" в пустоте [49]. Наоборот, в системе и.-ат.рад. с размерами Be-I , $1,3\text{\AA}$, Mg -I , $1,60\text{\AA}$ в этом плане все обстоит благополучно. Образование же у Са к.ч. 9 и к.ч. 7 происходит за счет $3d^6 4s p^3$ - и $3d^5 4s p$ -уровней. В первом случае возникает знаменитая 18-электронная донорно-акцепторная оболочка (50,3).

Интересны выводы из экспериментальных исследований, выполненных А.Г. Меркуловым и Т.С. Христофоровым [57], изучавших изоморфизм в цинковых соединениях Cd , Ca , Mn , Pb , Mg , Fe , Co , Ni , Cu и Be . Авторы установили, что изменение параметров решетки синтезируемых соединений противоречит ожиданиям, если исходить из размеров замещающих элементов, даваемых эффективными ионными радиусами, но хорошо согласуются с ожиданиями из размеров, даваемых системой и.-ат.рад. [26] и М.р. M-O по [16].

Резюмируя все сказанное выше следует отметить, что понимание явлений изоморфизма, его причины и закономерностей на современном уровне возможно лишь при учете ряда характеристик атомов, их взаимодействия между собой, а также при учете реального строения образующихся кристаллических решеток, т.е. при учете реальной правильной системы точек, которые не всегда тождественны для одного и того же элемента.

Итак, изоморфизм – сложное явление и современное его понимание возможно лишь на основе современной химии и новых идей в кристаллохимии, к которым в частности относятся система и.-ат.рад. и заполнение большей части кристаллического пространства металлическими атомами-катионами с расположением анионов в пустотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Е.С. Фактор взаимной химической индифферентности атомов при изоморфных замещениях. – Геохимия, 1968, № 8, с. 906–913.
2. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. Атомиздат, М., 1973, 286 с.
3. Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ, 1957, 342 с.
4. Шукарев А.С. Неорганическая химия, т. I. "Высшая школа", М., 1970, 952 с.
5. Лебедев В.И. Сходство и различия строения типических химических элементов, определяющих их роль в природе. – Вестн. ЛГУ, 1970, № 6, сер. геол. и геогр., с. 36–45.

6. Жукарев А.С. Современное значение периодического закона Менделеева и перспективы развития. Сто лет периодического закона химических элементов. "Наука", М., 1971, с. 40-53.
7. Лебедев В.И. О недостаточности известных закономерностей периодической системы элементов и их значении для минералогии и геохимии. - Зап. Всес. минер. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 6, с. 640-651.
8. Жукарев С.А. Неорганическая химия, т. П. "Высшая школа", М., 1974.
9. Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, М., 1947, 440 с.
10. Mulliken R.S. A New Electroaffinity Scale. - Chem. Phys., 1934, vol. 2, p. 782.
11. Zollweg R.J. Electron affinities of the heavy elements. - Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 10, p. 4251.
12. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Крайний справочник по геохимии. "Недра", М., 1970, 278 с.
13. Sugar J., Reader J. Ionization energies of doubly and triply ionized rare earths. - Chem. Phys., 1973, vol. 59, N14, p. 2083-2089.
14. Sugar J. Ionization energies of the neutral actinides. - Chem. Phys., 1973, vol. 59, N 2, p. 788-791.
15. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, ч. I, ч. 3, "Мир", М., 1969.
16. Поваренных А.С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии - Зап. Всес. минер. об-ва, 1955, ч. 84, вып. 4, с. 469-492.
17. Brill R.W. Experimental determination of electron distribution and band type in quartz and related compounds. - Ceramic Age, 1953, vol. 61, N 3.
18. Лебедев В.И. О состоянии кислорода, химической связи в силикатах и некоторых минералогических вопросах, в связи с этим. - Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр., 1968, № 3, с. 17-30.
19. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение зарядов атомов в молекулах. "Наука", М., 1966, 247 с.
20. Урусов В.С. Разработка некоторых методов определения эффективных зарядов атомов в молекулах и кристаллах. Автореф. канд. дис. Изд-во АН СССР, М., 1966, 25 с.
21. Гольдшмидт В.М. Обзор основных работ по кристаллохимии. Основные идеи геохимии, вып. I. Госхимиздат, 1933, с. 75-200.
22. Slater J.C. Atomic radii of crystals. - Chem. Phys., 1964, vol. 44, N 10, p. 3199-3204.
23. Власов К.А. Периодический закон и изоморфизм элементов. Изд. Ин-та минералогии и геохимии, редких элементов. М., 1963, 250 с.
24. Waber J.T., Cromer D.T. Orbital radii of atoms and ions. - Chem. Phys., 1965, vol. 42, N 12, p. 4116-4123.
25. Братцев В.С. Таблицы атомных волновых функций. "Наука", М., 1966, 192 с.
26. Лебедев В.И. Орбитальные размеры атомов - новая система радиусов и закономерности, определяющие межатомные расстояния и изоморфизм. - Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр., 1967, № 6, с. 43-61.
27. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд. ЛГУ, 1969, 156 с.
28. Лебедев В.И. Энергетические и размерные закономерности изоморфизма в минералах. - В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. "Наука", М., 1967, с. 44-60.
29. Лебедев В.И. Некоторые вопросы проблемы изоморфизма. - Геохимия, 1970, № 6, с. 761-770.
30. Урусов В.С. О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма. - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971, с. 12-31.
31. Лебедев В.И. Парадоксы современной кристаллохимии и новые основы этой науки. - Вестн. ЛГУ, 1971, № 6, сер. геол. и геогр., вып. I, с. 5-14.

32. Лебедев В.И. К основам новой кристаллохимии. - Зап. Всес. минер. об-ва, 1971, ч. 100, вып. I, с. 55-60.
33. Лебедев В.И. К вопросу о изоморфизме атомов в кристаллах. - Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр., 1974, № 6.
34. Лебедев В.И. Значение мольных объемов кристаллических веществ в выборе правильной системы радиусов атомов и ионов - одной из двух важнейших основ кристаллохимии. - Вестн. ЛГУ, сер. геол. и геогр., 1972, № 24, с. 18-33.
35. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и их химическая связь. - Изд. СО АН СССР, 1962, 196 с.
36. Евзикова Н.З. Дивергентные замещения и правило полярности Лодочникова. - Зап. Всес. Минер. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 6, с. 661-71.
37. Поваренных А.С. Кристаллическая классификация минеральных видов. "Наукова думка", К., 1966, 547 с.
38. Филатов С.К. Кристаллохимия и термостойкость двуокиси циркония. Автореф. канд. дис., Изд. ЛГУ, 1969, 20 с.
39. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Кристаллохимический предел замещения в двуокиси циркония на базе флюоритового мотива. - Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 1, с. 176-177.
40. Щербина В.В. Основы геохимии. "Недра", М., 1972, 296 с.
41. Белов Н.В., Лебедев В.И. Источники энергии геохимических процессов. - Природа, 1957, № 5, с. 11-20.
42. Лебедев В.И. К кристаллохимии неметаллов, металлов и окислов элементов IV группы. - Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 1, с. 47-54.
43. Лебедев В.И. Парадокс полиморфных модификаций и SiO_2 и объемная роль Si и O в земной коре. - Зап. Всес. Минер. о-ва, 1975.
44. Ida Y., Syono Y., Akimoto S. Effect of pressure on the lattice parameters of stishovite. Earth. Planet Science letters, 1967, vol. 3, № 2, p. 216-218.
45. Лебедев В.И. Энергетические закономерности изоморфизма. Симпозиум по проблеме изоморфизма. Тезисы докладов и выступлений. Ленинград 26-28 мая. Изд-во ЛГУ, 1966, с. 24.
46. Бармина Г.С., Ярошевский А.А., Шевалевский Н.Д. Распределение Si, Mg, Fe, Mn, Ca и Cr между кристаллами оливина и перодотитовым расплавом. - Геохимия, 1974, № 5, с. 773-789.
47. Худоложкин В.О. Экспериментальное изучение упорядочения катионов $Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Mg, Mn^{2+}, Fe^{2+}$ и TR^{3+} в структуре апатита. Автореф. канд. дис. Изд-во АН СССР, М., 1973, 18 с.
48. Лебедев В.И. О формулах минералов, отражающих состав, строение, и некоторые важные свойства кристаллического вещества. - Зап. Всес. минер. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 5, с. 325-329.
49. Белов Н.В. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфизма вхождения бора в силикаты. - Геохимия, 1960, № 6, с. 540-546.
50. Белов Н.В. Механизм поляризационных эффектов в кристаллической решетке и его роль в некоторых характерных минералогических структурах. - Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, № 7. Изд-во Львовск. ун-та, 1953, с. 3-10.
51. Меркулов А.Г., Христофоров Б.С. Изоморфные замещения в цинковых силикатах, образующихся при низких температурах в системах (Zn, Mg) $Si_2O_4 - Na_2SiO_3 - H_2O$ - В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 9 "Недра", Л., 1973, с. 44-48.

ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В.С. Урусов

I. Основные уравнения энергетической теории. Устойчивость изоморфной смеси в зависимости от состава, температуры и давления определяется поведением гиббсовской свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ (разности свободной энергии твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава):

$$\Delta G_{CM}(x_1, x_2, T) = G_{T\theta, p, p}(x_1, x_2) - x_1 G_1 - x_2 G_2 = \Delta H_{CM} - T \Delta S_{CM}. \quad (1)$$

Здесь x_1 и x_2 - мольные доли компонентов смеси, ΔH_{CM} - энтальпия, ΔS_{CM} - энтропия смешения. Если ограничиться обычным приближением регулярных растворов, то энтропия смешения оказывается равной конфигурационной энтропии смеси идеальных газов того же состава и легко рассчитывается известными способами комбинаторики. В этом же приближении

$$\Delta H_{CM} = x_1 x_2 Q, \quad (2)$$

где Q - энергия смешения (или параметр взаимодействия), величина которой непосредственно определяет положение критической температуры распада*

$$T_{кр} = \frac{Q}{2R} = \frac{Q \text{ (кал/моль смеси)}}{4 \text{ (кал/моль} \cdot \text{град)}}, \quad (3)$$

где R - универсальная газовая постоянная (~ 2 э.е.).

Из (3) очевиден следующий вывод: чем больше положительная величина энергии смешения Q , тем выше $T_{кр}$ и тем уже, следовательно, пределы замещений при данной $T < T_{кр}$.

Из сказанного ясно также, что основной задачей количественной теории изоморфизма становится определение энергии (и теплоты) смешения. Именно при решении этой задачи приходят во взаимодействие термодинамический и кристаллохимический подходы к анализу изоморфных замещений, так как единственный путь теоретического определения Q заключается в построении кристаллохимической модели твердого раствора. "Термодинамическая кабаллистика" (значки энтальпии, энтропии и т.д.) должна получить истолкование в привычных для геохимика и кристаллохимика символах - радиусах и зарядах атомов и ионов, степени ионности связи и т.д. [1].

В последнее время в результате физико-химического и термодинамического подхода к изоморфизму [2, 3] выясняется роль энтропийного эффекта как причины смешения, а теплового эффекта - как причины ограничения смесимости (распада твердых растворов). Кроме того, качественно объяснено происхождение энергии смешения в результате деформации и искажения кристаллической структуры твердого раствора [4].

Кристаллохимическая модель изоморфной смеси [5] основана на правиле Вегарда

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 = R_1 + x_2 \Delta R = R_1 + x_2 \Delta r \quad (4)$$

(R_1 и R_2 - межатомные расстояния в чистых компонентах, $R_2 > R_1$; $\Delta R = R_2 - R_1 = \Delta r$ - разность радиусов) и правиле аддитивности характера связи

$$e = x_1 e_1 + x_2 e_2 = e_1 + x_2 \Delta e \quad (5)$$

* Т.е. температуры, ниже которой изоморфная смесь становится неустойчивой и распадается на две фазы разного состава.

(ε_1 и ε_2 - степени ионности связи в чистых компонентах, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$). Эта модель позволила найти теоретическое выражение для теплоты смешения, которую удобно выразить вначале в таком обобщенном виде:

$$\begin{aligned} \Delta H_{см} &= x_1 x_2 [\alpha (\Delta r)^2 + b (\Delta\varepsilon)^2] = x_1 x_2 Q, \\ Q &= \alpha (\Delta r)^2 + b (\Delta\varepsilon)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где α и b - полуэмпирические параметры (положительные числа). Уравнение (6) представляет энергию смешения как сумму двух эффектов - различия размеров и различия характеров химической связи компонентов. Рассчитанные по нему теплоты смешения находятся в хорошем согласии с экспериментальными оценками этих небольших величин (обычно доли единицы ккал/моль в средних составах, где $\Delta H_{см}$ достигает максимума) [5]. Другим подтверждением теории является согласие рассчитанных пределов изоморфных замещений с определенными экспериментально [5].

2. Классическое определение понятия "изоморфизм" и его современный вариант. Приведем определение изоморфизма, принадлежащее А.Е. Ферсману [6] и основанное на кристаллохимических работах В.М. Гольдшмидта [7], как "свойства элементов в кристаллической решетке замещать друг друга при условии близости размеров составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и т.д.)... и относительно близких величин их поляризации".

Оба условия - близости радиусов и близости поляризационных свойств (характеров связи) - выражены в явном виде основным энергетическим уравнением (6). Действительно, чем больше Δr или $\Delta\varepsilon$, или оба эффекта вместе, тем больше Q , выше $T_{кр}$, [см. (3)], и тем меньше возможность широких или заметных пределов замещений.

В более поздних определениях изоморфизма, наряду с близостью размеров, как и в приведенной выше формулировке, придается большое значение "состоянию химической связи и строению электронной оболочки атомов" [8]. Поэтому современное определение понятия "изоморфизм", полностью согласующееся с основными выводами энергетической теории, лишь незначительно отличается от классического: изоморфизмом называется свойство элементов замещать друг друга в кристаллической структуре при условии близости размеров и характера химической связи составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и их групп).

3. Фактор различия размеров. Роль радиусов, атомов и ионов. Рассмотрим важный случай изоморфных замещений, когда различие характеров химической связи компонентов мало, $\Delta\varepsilon \leq 0,05$, и вторым эффектом в уравнении (6) можно пренебречь. Кроме того, запишем размерный фактор в более точной форме (как квадрат относительной разницы межатомных расстояний) *

$$Q \propto a' (\Delta R/R)^2 = a' (\Delta r/R)^2 \quad (7)$$

Таким образом, вместо гольдшмидтовского критерия различия размеров — отношения разности радиусов к меньшему из них $\Delta r/r_1$, в количественной теории появляется критерий $\Delta R/R = \Delta R/R$. Заметим, что этот новый критерий был предложен и для качественного анализа изоморфных замещений в работах [8,9], а в [10] на примере изоморфизма B с Al , Be и Si в силикатах показано, что он является наилучшим из критериев размерного различия.

В кубических кристаллах $R = const \cdot d$ (d — период элементарной ячейки), поэтому для них

$$\Delta R/R = \Delta d/d. \quad (8)$$

Однако межатомные расстояния не всегда известны из структурного анализа для сложных соединений, и в таких случаях бывает необходимым прибегнуть к "обобщенному" размерному параметру

$$d = \frac{\sqrt[3]{V_2} - \sqrt[3]{V_1}}{x_1 \sqrt[3]{V_1} + x_2 \sqrt[3]{V_2}}, \quad (9)$$

где V — объем элементарной ячейки. Оценка параметра d требует знания объемов (т.е. периодов) элементарных ячеек обоих крайних компонентов. Однако эти сведения не всегда доступны, особенно если интересуются малыми примесями в минеральных изоморфных смесях. Например, в щелочных полевых шпатах обычны примеси Kb , Cs , Sr , Ba , Pb , но соответствующие чистые компоненты часто не существуют в природных условиях и не получены даже синтетическим путем ($CsAlSi_3O_8$ или $PbAl_2Si_2O_8$). Подобным образом ферросилит $FeSiO_3$ в чистом виде нестабилен, хотя ортопироксеновые твердые растворы $(Mg, Fe)SiO_3$ могут содержать до 70% ферросилитовой "молекулы". В таких случаях единственным путем оценить размерный фактор становится использование табличных радиусов ионов (или атомов) в соответствии с очевидным соотношением

$$\Delta R/R = \frac{(r_2+r) - (r_1+r)}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r} = \frac{r_2 - r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r} = \frac{\Delta r}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r}. \quad (10)$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы замещающих друг друга атомов, r — радиус общей структурной единицы изоморфной смеси.

Допустим, что имеются две различные системы радиусов, одинаково точные при вычислении межатомных расстояний, т.е. $R_1 = r_1 + r = r'_1 + r'$ и $R_2 = r_2 + r = r'_2 + r'$. Если друг друга замещают атомы, которым в одной системе приписываются соответственно радиусы r_1 и r_2 , а в другой — r'_1 и r'_2 , то размерный параметр может быть выражен как с помощью первой системы (см. уравнение (10)), так и с помощью второй

$$\Delta R/R = \frac{r_2 - r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2 + r} = \frac{\Delta r'}{x_1 r'_1 + x_2 r'_2 + r'} \quad (11)$$

Поскольку знаменатели уравнений (IО) и (II) одинаковы по принятому условию равной точности обеих систем, то $\Delta r = \Delta r'$. Этот почти очевидный вывод означает, что абсолютные разности радиусов данной пары атомов не должны зависеть от системы, в которой они определяются. В табл. I сравниваются абсолютные и относительные разности классических ионных и ионно-атомных радиусов В.И.Лебедева [II] для некоторых обычных изоморфных элементов.

Т а б л и ц а I

Некоторые изоморфные пары элементов и разности их ионных и ионно-атомных радиусов

Изоморфная пара	Разность радиусов			
	ионных		ионно-атомных	
	$\Delta r, \text{Å}$	$\Delta r/r_1$	$\Delta r, \text{Å}$	$\Delta r/r_1$
<i>Li-Na</i>	0,30	0,44	0,31	0,20
<i>Na-K</i>	0,35	0,36	0,41	0,22
<i>Na-Sr</i>	0,22	0,22	0,24	0,13
<i>Mg-Al</i>	0,17	0,30	0,17	0,11
<i>Zr-Nb</i>	0,16	0,24	0,16	0,11
<i>Cl-Br</i>	0,15	0,09	0,12	0,16
<i>Br-I</i>	0,24	0,13	0,20	0,23
<i>S-Se</i>	0,11	0,06	0,07	0,08
<i>Se-Te</i>	0,18	0,09	0,19	0,20

Из данных табл. I видно, что абсолютные разности радиусов каждой из пар практически одинаковы в обеих системах, хотя относительные отличаются весьма значительно. В соответствии с тем, что в классической системе радиусы катионов меньше радиусов анионов, а в ионно-атомной — наоборот, относительные различия $\Delta r/r_1$ для катионов в первой системе больше, чем во второй, а для анионов положение обратное. На основании этих аргументов в работе [12] сделан вывод, о том что различные системы радиусов не имеют принципиальных преимуществ друг перед другом не только с точки зрения количественной теории, но даже и для качественных суждений о возможности изоморфизма.

Хотя в последних системах ионных радиусов [13, 14] их точность, вероятно, приближается к своему пределу, погрешности остаются довольно значительными (несколько сотых Å). Поэтому при использовании радиусов для количественных расчетов следует соблюдать определенную осторожность. Так, в работе [15] показано, что при анализе пределов изоморфных замещений в системах форстерит Mg_2SiO_4 — монтичеллит $CaMgSi_2O_6$ и энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — диопсид $CaMgSi_2O_6$ оценки размерного параметра с помощью радиусов ионов и непосредственно межатомных расстояний заметно расходятся. Разность октаэдрических радиусов Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет 0,28Å [12], а разность средних межатомных расстояний

$Mg - O_6$ и $Ca - O_6$ в первой системе $0,23\text{\AA}$, а во второй $0,35\text{\AA}$. Поскольку $T_{кр}$ пропорциональна $(\Delta r/R)^2$ (сравнить уравнения (3) и (6)), то использование радиусов вместо межатомных расстояний для ортосиликатной системы увеличило бы $T_{кр}$ приблизительно в 1,4 раза по сравнению с более правильной оценкой и существенно снизило бы пределы изоморфизма при более низких температурах, тогда как для метасиликатной системы оно уменьшило бы $T_{кр}$ в 1,5 раза и значительно преувеличило бы пределы изоморфных замещений Mg и Ca .

4. Эмпирический 15%-ный критерий В.М. Гольдшмидта. Влияние размера общей структурной единицы (сложности состава) на пределы замещений. Хорошо известно эмпирическое правило В.М. Гольдшмидта [7]: "изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если радиусы соответствующих составляющих единиц отличаются друг от друга не более, чем на 15%". В.М. Гольдшмидт подчеркнул, что это правило получено обобщением эмпирического материала только для простейших соединений (прозрачных), ионных кристаллов и при сравнении ионов аналогичного строения. Следует также обратить внимание на то, что действие правила ограничено относительно низкими температурами (лежащими далеко от температуры плавления). Отсюда ясно, что 15%-ный критерий Гольдшмидта часто воспринимали как некий абсолютный предел, забывая об оговорках, сделанных автором.

Позже В.С. Соболев [16] обобщил значительно больший экспериментальный материал и наметил приближенную корреляцию между $\Delta r/r_i$ и типом диаграммы плавкости: при $\Delta r/r_i < 10$ -15% диаграммы состояния относятся к типу I по Розебуму (непрерывный ряд твердых растворов); при 10 -15% $< \Delta r/r_i < 25$ -40% диаграммы состояния принадлежат обычно к III типу (непрерывный ряд твердых растворов с минимумом), при понижении T происходит распад твердых растворов, причем пределы растворимости убывают с ростом $\Delta r/r_i$; если $\Delta r/r_i > 25$ -40%, то смешиваемость становится ограниченной уже при температурах плавления (диаграммы У типа), а при $\Delta r/r_i > 40\%$ следует ожидать простого эвтектического типа диаграммы состояния. Действие этих правил также ограничивается только изовалентным изоморфизмом ионов типа благородных газов [16].

Более радикальный шаг вперед сделал А.С. Поваренных [9], который дал следующую схему степеней совершенства изовалентного изоморфизма для существенно ионных соединений в зависимости от относительной разности межатомных расстояний $\Delta R/R_i$: если $\Delta R/R_i < 4$ -5%, изоморфные замещения непрерывны при всех T ; при 4 -5% $< \Delta R/R_i < 8$ -10% изоморфизм совершенный только при средних и высоких T (> 100 -400°C); при 8 -10% $< \Delta R/R_i < 14$ -16% изоморфизм ограниченный, с понижением температуры происходит распад изоморфных смесей; если 14 -16% $< \Delta R/R_i < 20$ -25%, изоморфизм становится ограниченным даже при самых высоких температурах, а при $\Delta R/R_i > 20$ -25% заметных замещений не наблюдается.

Заметим теперь, что размерный критерий А.С. Поваренных $\Delta R/R$, практически совпадает с размерным параметром энергетической теории, см. уравнение (7). Поэтому его схема пределов изовалентных изоморфных замещений в зависимости от различий размеров остается в основном справедливой и с точки зрения количественной теории.

Обратим, однако, внимание на одно следствие энергетической теории, которое впервые объясняет ряд эмпирических наблюдений. Хотя широкое использование таблиц радиусов ионов и размерного параметра Гольдшмидта $\Delta r/r_1 = (r_2 - r_1)/r_1$ привело к весьма распространенному мнению, что способность к взаимному замещению есть собственное "внутреннее" свойство данной пары элементов, в разное время были обнаружены факты влияния кристаллической (и химической) среды на степень его проявления. Так, еще в 1946 г. Д.П. Григорьев [17] изучил экспериментально изоморфизм Mg и Ca в ряде искусственных минералов. Разность ионных радиусов этих элементов составляет почти 40%, а ионно-атомных — 19% [11], что по критерию В.М. Гольдшмидта запрещает широкую смешимость в их соединениях. Действительно, в системе $MgO - CaO$ взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол. % при температуре $2700^\circ K$, а CaO в MgO — только 3,1 мол. % при $2900^\circ K$ [18]. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже $1600^\circ C$ становится совершенно незначительной. Однако Д.П. Григорьев заметил, что в системе форстерит Mg_2SiO_4 — монтичеллит $CaMgSiO_4$ существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол. % форстерита), а в системах энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — диопсид $CaMgSi_2O_6$ и кальциевый фторамфибол $Ca_7[Si_4O_{11}]_2F_2$ — тремолит $Mg_5Ca_2[Si_4O_{11}]_2F_2$ образуются непрерывные ряды твердых растворов при $1300-1400^\circ C$. Несколько позже В.С. Соболев [19] указал на то, что более сложные по составу соединения обладают большей "изоморфной емкостью". Для этого он привел пример ограниченного изоморфизма $Al-Fe^{III}$ в окислах $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ и непрерывного — в кальциевых гранатах $Ca_3(Al,Fe)_2Si_3O_{12}$. Подобные факты отмечены и в геохимических исследованиях [20].

Энергетическая теория естественно объясняет эти наблюдения. Вернемся к размерному параметру этой теории в форме (10). Легко видеть, что величина $\Delta R/R$ зависит не только от разности (и суммы) радиусов замещающих друг друга атомов r_1 и r_2 , но и от размера общей структурной единицы r . Действительно, чем больше r , тем меньше $\Delta R/R$ для данной пары элементов и тем шире должны быть пределы изоморфных замещений при одной и той же T . Рассмотрим влияние размера общей структурной единицы на примере изоморфизма пары $Ca-Ba$ в некоторых системах из солей кислородных кислот, большей частью встречающихся в природе в виде минералов.

В табл. 2 приводятся размерные параметры (для ряда систем δ оценивались по уравнению (9)), критические температуры распада $T_{кр}$, рассчитанные с помощью соотношения (3) и экспериментальные пределы растворимости при 1000–1200°C.

Разность радиусов ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} составляет 32%, а ионно-атомных радиусов [11] – 16% от меньшего радиуса, что в обоих случаях больше 15% – верхнего предела, по Гольдшмидту, для осуществления широкой изоморфной смесимости. Однако твердые растворы отсутствуют только в системе $CaO - BaO$ с размерным параметром $\Delta R/R = 0,14$. С увеличени-

Т а б л и ц а 2

Пределы изоморфной смесимости Ca и Ba в некоторых кислородных соединениях

Система I-II	Размерный параметр δ	$T_{кр}$, °К	Экспериментальные пределы взаимной растворимости в мольных процентах второго компонента при 1000–1200°C
$CaO - BaO$	0,138	4500	Отсутствуют
$CaCO_3 - BaCO_3$	0,097	3600	0–15 и 80–100
$Ca_5(PO_4)_3F - Ba_5(PO_4)_3F$	0,095	3100	0–6 и 64–100
$CaWO_4 - BaWO_4$	0,075	2000	0–5 и 90–100
$CaTiO_3 - BaTiO_3$	0,061	2000	0–20 и 50–100
$Ca(NO_3)_2 - Ba(NO_3)_2$	0,066	1600	0–45 и 90–100
$Ca_2SiO_4 - Ba_2SiO_4$	0,044	1000	Непрерывные твердые растворы
$CaAl_2Si_2O_8 - BaAl_2Si_2O_8$	0,03	600	Непрерывный ряд?

* Арагонит

ем размера общего для обоих компонентов аниона (например, $r(O^{2-}) = 1,36 \text{ \AA}$, $r(CO_3^{2-}) = 2,4 \text{ \AA}$) размерный параметр уменьшается (почти в 4 раза для силикатов по сравнению с окислами), резко падает $T_{кр}$ и, следовательно, растут пределы изоморфизма, вплоть до образования непрерывного ряда твердых растворов в ортосиликатной (и, возможно, в алюмосиликатной) системе. Предсказания энергетической теории находятся в качественном (и полуколичественном) согласии с данными опыта (см. табл. 2).

Итак, изоморфизм $Mg - Ca$ и $Ca - Ba$ становится широким и даже непрерывным благодаря влиянию усложнения состава (и структуры) на величину энергии смешения, несмотря на большую разницу радиусов ионов (порядка 30–40%). Однако изоморфизм пары $Mg - Ba$ едва ли можно вообще предполагать, опираясь на критерий Гольдшмидта и правила Соболева ($\Delta r = 0,66 \text{ \AA}$, что составляет почти 90% от меньшего радиуса). Тем не менее экспериментально установлено [21], что при 1000°C в системе санборнит $Ba_2Si_4O_{10}$ – гиллеспит $MgBaSi_4O_{10}$ в первом растворяется до 10 мол.% второго компонента. На основе сказанного выше, это легко объясняется

большим эффективным размером общего для обоих соединений радикала $\{8a [Si_4O_{10}]^{2-}\}^{2-}$.

5. Полярность изоморфных замещений. Правило полярности Гольдшмидта - Ферсмана гласит: ион с меньшим радиусом или большим зарядом входит в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом или меньшим зарядом. По Гольдшмидту, более мелкий или более высокозаряженный ион-примесь кристаллом "захватывается", а более крупный или менее заряженный - лишь "допускается". И В.М. Гольдшмидт, и особенно А.Е. Ферсман, подчеркивали энергетическое обоснование этих правил: на общем фоне стремления кристалла изоморфной смеси к сохранению энергетического равновесия вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом "укрепляет" решетку (т.е. увеличивает ее энергию) и является "энергетически выгодным". Так, А.Е. Ферсман писал [6]: "... *a priori* надо ожидать, что замещение будет идти в сторону уменьшения энергии системы (увеличения энтропии) и* потому энергетически замещение кальция через редкие земли и редких земель через кальций является не тождественным. Этим, очевидно, определяется различие между правыми и левыми частями изоморфных диаграмм".

Сейчас ясно, что твердые растворы обычно образуются за поглощением тепла ($\Delta H_{см} > 0$), т.е. замещение в общем случае не увеличивает, а уменьшает энергию межатомных взаимодействий в кристалле. Однако затраты энергии действительно не одинаковы при замещении крупного атома мелким и наоборот, высокозаряженного иона - менее заряженным и наоборот, т.е. энергия смещения Q зависит от состава смеси. Это очевидно из анализа концентрационной зависимости размерного параметра $\Delta R/R = \Delta R/(x_1 R_1 + x_2 R_2)$. При малом количестве компонента 2 ($x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0$) $\Delta R/R \rightarrow \Delta R/R_1$, а при малом количестве компонента I ($x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1$) $\Delta R/R \rightarrow \Delta R/R_2$. Если $R_2 > R_1$, то $\Delta R/R_1 > \Delta R/R_2$ и поскольку Q пропорциональна $(\Delta R/R)^2$ (7), то затраты энергии при вхождении крупного атома 2 в структуру с более мелким хозяином I больше, чем при вхождении мелкого атома I в структуру с хозяином 2. Асимметрия Q тем больше, чем больше ΔR . Можно показать, что существует правило аддитивности для энергии смещения

$$Q = x_1 Q_1 + x_2 Q_2, \quad (12)$$

где $Q_1 = \alpha' (\Delta R/R_1)^2$, $Q_2 = \alpha' (\Delta R/R_2)^2$.

В результате асимметрии Q возникает асимметрия взаимной растворимости изоморфных компонентов: более мелкий компонент растворяется в более крупном до более высокого предела, чем наоборот. Расчеты пределов изоморфизма [5] во многих системах, в согласии с экспериментальными измерениями приводят к полярности замещений указанного типа.

Правило аддитивности (12) действует и для гетеровалентных изоморфных смесей, как показано непосредственными калориметрическими исследованиями твердых растворов $LiCl-MgCl_2$ [22]. Разница заключается в том,

что для гетеровалентных смесей асимметрия Q еще больше, чем для изо-валентных, так что энергия смешения может даже изменить свой знак в зависимости от состава. Так, для системы $LiCl-MgCl_2$ $Q_{LiCl} = 1,9$ ккал/моль, $Q_{MgCl_2} = -1,9$ ккал/моль. Это означает, что растворимость Mg^{2+} в $LiCl$ выше, чем Li^+ в $MgCl_2$, в полном соответствии с диаграммой состояния, а также с правилом полярности.

Заметим также, что величина Q непосредственно связана с коэффициентом распределения K_D изоморфной примеси в процессе кристаллизации из расплава (или раствора) [2, 3]. Поэтому асимметрия Q принципиально объясняет явления "захвата" ($K_D > 1$) и "допуска" ($K_D < 1$) в терминологии Гольдшмидта.

6. Влияние валентностей и типа соединений на пределы изоморфных замещений. Представим теперь множитель α' в уравнении (7) в виде [5]:

$$\alpha' = c m x_M z_x, \quad (13)$$

где m - число атомов в соединении $M_x X_z$, n - координационное число, x_M, z_x - формальные ионные заряды (валентности), c - эмпирический параметр, пропорциональный квазиупругой константе V/β (V - объем моля, β - сжимаемость).

Из уравнения (13) следует, что при увеличении валентностей атомов, т.е. произведения $x_M z_x$, увеличивается α' , а значит Q и T_{K_D} . Поэтому при увеличении валентностей пределы замещений заметно суживаются, что впервые подметил А.С.Поваренных на эмпирическом материале [9]. Рассмотрим для подтверждения несколько искусственных систем. Так, если в системе $CaO - SrO$ ($m x_M z_x = 8, \Delta R/R = 0,07$) непрерывный ряд твердых растворов образуется при температуре 1000° и ниже, то в системе $SrO_2 - TiO_2$ ($m x_M z_x = 24, \Delta R/R = 0,05$) ниже 1350° происходит распад, $\alpha - Al_2O_3$ (корунд) и $\alpha - Fe_2O_3$ ($m x_M z_x = 30, \Delta R/R = 0,04$) при 1300° растворяют только около 10 вес.% другого компонента, а $MoO_3 - WO_3$ ($m x_M z_x = 144, \Delta R/R = 0,01$) дают диаграмму состояния с простой эвтектикой. Эти примеры указывают на ведущую роль фактора валентности, подавляющего в указанных случаях эффект значительного уменьшения размерного параметра.

Параметр c зависит от характера химической связи таким образом, что для наиболее ионных соединений он составляет 30-35 ккал, а для наиболее ковалентных 5-10 ккал [15]. Это означает, что теплота смешения существенно ковалентных твердых растворов значительно меньше, чем в существенно ионных при прочих равных условиях, и, следовательно, пределы замещений при одной и той же T шире. Так, в системе $MgO - CaO$ заметная смешимость обнаружена только при очень высоких температурах (выше $2000^\circ C$) [18]; а в системе $MgS - CaS$ она достигает нескольких десятков процентов с обеих сторон при $1000^\circ C$ [23]. К тому же координационные числа в халькогенидах обычно меньше, чем в окислах и кислород-

ных соединениях. Поэтому в природных условиях многие сульфиды (сфалерит, галенит, халькопирит, блеклые руды и т.д.) отличаются большим количеством разнообразных примесей, несмотря на относительно низкие температуры образования, и для них очень характерны структуры распада твердых растворов.

7. Различие характеров химической связи как фактор ограничения изоморфной смесимости. Второе основное условие широкого изоморфизма в классическом спределении (см. п. 2) относится к близости поляризационных свойств замещающих друг друга атомов. Впервые количественно роль поляризуемости пытался учесть В.А. Никитин [24]. Концепция поляризации была самым ранним способом оценок характера химической связи, степени ее близости к предельно ионному типу связи. Она явилась предшественницей теории электроотрицательностей и современных представлений о промежуточном ионно-ковалентном характере химической связи. Ферсман [6], Соболев [19] и другие, кроме концепции поляризуемостей, часто использовали известную классификацию ионов по типам их внешних электронных оболочек (ионы с оболочками типа инертного газа, 18-электронными оболочками, ионы с незаполненными оболочками – переходные металлы и т.д.), ограничивая действие правил изоморфизма пределами одной группы ионов. Это условие значительно уменьшает степень различия характера химической связи в соединениях рассматриваемых изоморфных пар элементов.

На смену этим критериям различия характера связи пришла теория электроотрицательностей, которую использовали в своих трактовках изоморфизма Файф [25], Рамберг [26], Рингвуд [27], Поваренных [8], Нокколдс [28] и другие авторы. Общее заключение сводилось к тому, что с увеличением разности электроотрицательностей (различия характеров связи) уменьшаются и изоморфные возможности данной пары элементов. Аренс [29], Лебедев [30], Таусон [31] основывают свои выводы о влиянии характера химической связи на изоморфизм на потенциалах ионизации атомов, в том или ином варианте. Известно, однако, что потенциал ионизации атома в валентном состоянии I_V связан с его электроотрицательностью x простым соотношением, по Малликену [32]: $\lambda = (I_V + F_V)/2$ (F_V – сродство к электрону, $F_V \ll I_V$). Это указывает на эквивалентность обоих подходов. Отличается работа Файфа [33], предложившего в качестве критерия полярности химической связи использовать интегралы перекрывания соответствующих связей. В последнее время важное значение различия в характерах химической связи компонентов как фактора, ограничивающего изоморфизм, становится общепризнанным [34, 35]. Наконец, недавно В.С. Макаров [36] предложил принцип индифферентности, согласно которому изоморфной может быть лишь та пара атомов, которые не образуют между собой химических соединений при взаимодействии элементарных веществ. Обычно индифферентными являются элементы, близкие друг к другу по электроотрицательности, потенциалам ионизации и т.д.

Таким образом, принципиально вопрос о влиянии характера химической связи на пределы изоморфных замещений совершенно ясен. Проблема заключается лишь в том, чтобы выразить этот эффект количественно, найти его меру. Такая мера дается вторым членом уравнения (6)

$$Q = \delta(\Delta\epsilon)^2,$$

которое показывает, что при близких размерах взаимозамещающихся частиц ($\Delta R/R \approx 0$) энергия смешения быстро растет с увеличением различия характеров химической связи, что сопровождается в соответствии с (3) резким уменьшением пределов изоморфизма. Приближенной мерой $\Delta\epsilon$ может служить разность электроотрицательностей $\Delta\chi$, так как в соответствии с теорией Л. Полинга [37]

$$\Delta\epsilon \sim \Delta\chi. \quad (14)$$

Классическим и часто используемым примером [38] влияния различия характера химической связи на изоморфные замещения служит пара Na и Cu^I , ионные радиусы которых одинаковы ($\Delta r = 0\%$), но электроотрицательности весьма различны ($\Delta\chi = 0,9$ [39]). По шкале Полинга, это соответствует разнице в степенях ионности хлоридов около 30%, а квантово-химический расчет эффективных зарядов катионов в $NaCl$ с примесью Cu^I дает значения $+0,96$ (Na) и $+0,75$ (Cu) [40].

Такое значительное различие, в соответствии с приблизительной пропорциональностью (14) и уравнением (6), приводит к отсутствию практически заметной изоморфной смесимости соединений натрия и одновалентной меди. Учет эффекта различия характера химической связи необходим также для объяснения фактов отсутствия (или чрезвычайной ограниченности) изоморфной смесимости таких весьма близких по размерам, но отличающихся по электроотрицательности атомов, как ионов K^+ и Ag^+ ($\Delta r = 18\%$, $\Delta\chi = 1,1$), Ca^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r = 5\%$, $\Delta\chi = 0,6$) или Hg^{2+} ($\Delta r = 8\%$, $\Delta\chi = 0,9$), Mg^{2+} и Zn^{2+} ($\Delta r = 12\%$, $\Delta\chi = 0,4$), несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений Na^+ и K^+ ($\Delta r = 36\%$, $\Delta\chi = 0,1$), K^+ и Rb^+ ($\Delta r = 12\%$, $\Delta\chi = 0,0$), Ca^{2+} и Sr^{2+} ($\Delta r = 16\%$, $\Delta\chi = 0,1$), Sr^{2+} и Ba^{2+} ($\Delta r = 15\%$, $\Delta\chi = 0,1$), Zn^{2+} и Cd^{2+} ($\Delta r = 19\%$, $\Delta\chi = 0,1$), с той же или большей разницей в размерах, но с меньшей разностью $\Delta\chi$.

8. Изодиморфизм. Изменение координационного числа при изоморфном замещении. Помимо факторов близости радиусов атомов и характеров химической связи сходство структур компонентов часто рассматривается как условие широкой изоморфной смесимости [38, 41], а различие структур (или координационных чисел) компонентов — как фактор ограничения изоморфизма [42, 8].

Энергетический анализ изоморфной смесимости в случае неизоструктурности компонентов (изодиморфизм) приводит к трехчленному уравнению для энергии смешения (в фазе со структурой компонента I) [43]:

$$Q = a(\Delta r)^2 + b(\Delta \epsilon)^2 + \Delta H_{I-II} / X_1, \quad (15)$$

где ΔH_{I-II} — теплота полиморфного превращения $I \rightarrow II$. Если этот переход является переходом стабильной структуры в метастабильную, т.е. $\Delta H_{I-II} > 0$, то последний вклад в (5) увеличивает общую энергию смешения и поэтому уменьшает пределы изоморфной смесимости, в соответствии с наблюдаемыми фактами. Уравнение (15) использовано в работе [43] для оценки теплот полиморфных переходов структур $NaCl \rightleftharpoons ZnS$, $NiAs \rightleftharpoons ZnS$, оливин \rightleftharpoons шпинель, т.е. превращений с изменением координационного числа $VI \rightleftharpoons IV$ (октаэдр \rightleftharpoons тетраэдр). Установлено, что для двухвалентных переходных элементов ΔH_{I-II} хорошо коррелирует с энергией стабилизации в кристаллическом поле, которая рассчитана методами теории кристаллического поля [44]. Естественно, что и пределы замещений изменяются параллельно величине ΔH_{I-II} . В табл. 3 показано соотношение энергий стабилизации ΔE октаэдрической координации* в сульфидах ряда двухвалентных переходных металлов и степень их растворимости в сфалерите ZnS . Можно видеть, что предел растворимости действительно определяется энергией изменения к.ч., и самые широкие пределы обнаруживает Mn^{2+} с минимальной энергией предпочтения октаэдрической координации, несмотря на наибольшую разность ионных радиусов Mn^{2+} и Zn^{2+} (как октаэдрических, так и тетраэдрических).

Т а б л и ц а 3

Энергия предпочтения октаэдрической координации в сульфидах и растворимость Me^2 в сфалерите

Me^2	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
ΔE , ккал	- 1,2	-3,0	-4,9	(-10)	+10
$r(VI), \text{Å} [13]$	0,82	0,77	0,73	0,70	0,74
$r(IV), \text{Å} [13, 43]$	0,69	0,63	0,60	0,56	0,60
Предел растворимости MeS в сфалерите при повышенной T , мол. %	43 (600°C)	40 (900°C)	33 (850°C)	Несколько процентов (?)	-

9. Роль промежуточного компонента в многокомпонентных изоморфных смесях. Цепной изоморфизм. Корреляции между изоморфными примесями. Термодинамическая и энергетическая тректовка изоморфной смесимости в многокомпонентных системах [45] привела к выводу, что свободная энергия смешения n -компонентной смеси в хорошем приближении равна сумме типа

$$\Delta G_{см} = \sum_{i,j}^n \Delta H_{см(ij)} + RT \sum_i^n X_i \ln X_i, \quad (16)$$

* Знак ΔE противоположен знаку ΔH_{I-II} .

где $\Delta H_{см}(ij)$ -теплота смешения в двойной системе компонентов i и j , штрих при знаке суммы означает, что $i \neq j$. Это позволяет использовать сведения о смесимости в двойных системах для суждений о более сложных смесях. Анализ поведения $\Delta G_{см}$ (16) в зависимости от состава и температуры позволил сформулировать следующие правила влияния третьего компонента на смесимость двух других:

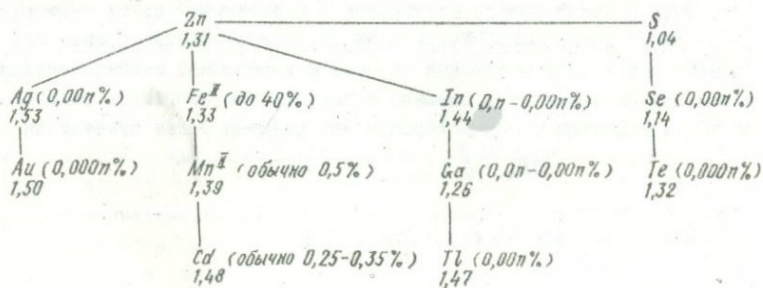
1) добавление третьего компонента, теплоты смешения которого по отдельности с двумя другими меньше, чем последних друг с другом, способствует расширению пределов изоморфизма;

2) добавление третьего компонента, теплоты смешения которого по отдельности с двумя другими больше, чем последних друг с другом, препятствует изоморфизму во всем ряду составов;

3) если третий компонент труднее смешивается только с одним из двух главных, то он становится препятствием изоморфной смесимости лишь в области больших концентраций этого главного компонента.

Первое из этих правил о "посреднической" роли промежуточного по свойствам элемента было эмпирически установлено В.В. Щербиной еще в 1937 г. [46] на примере роли селена в изоморфных отношениях между серой и теллуром. Это правило подтверждено экспериментально для системы галенит PbS - клаусталит $PbSe$ - алтаит $PbTe$ А.Ю.Малевским [47]. Позже это явление иногда получало название "цепного" изоморфизма. Так, А.А.Кухаренко [48] приводит следующий пример "изоморфной цепи" в гранатах $Mg-Fe^{2+}-Mn^{2+}-Ca$ в которой каждый из стоящих впереди элементов способствует вхождению в общую структуру последующего.

В сформулированных выше трех правилах взаимного влияния изоморфных примесей друг на друга особое внимание было обращено на соотношение концентраций отдельных компонентов, т.е. на положение составов относительно этой бинарной стороны, которая рассматривается как исходная (определяющая в основном состав изоморфной смеси). Это необходимо иметь в виду при анализе корреляционных связей между изоморфными примесями в минералах. Рассмотрим в качестве примера классический объект изучения изоморфизма - сфалерит ZnS . Ниже приводятся наиболее характерные изоморфные примеси в сфалеритах (по изовалентным группам) в порядке уменьшения их обычных содержаний [49]:



Рядом с символом элемента здесь указан также его ковалентный тетраэдрический радиус. Выбирая некоторую тройку элементов, например, $Zn-Ag-Au$ или $S-Se-Te$, мы должны последний в этих рядах элемент рассматривать как третий компонент, концентрация которого мала и незначительно смещает положение точки составов на тройной диаграмме относительно исходной "двойной" системы. Возвращаясь к приведенной выше схеме, заметим, что по размеру Cd больше отличается от Zn , чем Fe или Mn , а Te от S - больше, чем Se . Ga значительно мельче, чем "основные" элементы Zn и In , а Te - значительно крупнее, чем оба главных элемента Zn и Ga . Следовательно, по третьему правилу взаимного влияния изоморфных примесей следует ожидать обратной корреляции в содержаниях для таких пар элементов-примесей в сфалеритах, как $Fe-Cd$, $Mn-Cd$, $In-Ga$, $Ga-Te$ и $Se-Te$. Действительно, для этих пар обратная корреляция была установлена на большом эмпирическом материале [49]*.

По тем же причинам мы могли бы ожидать обратной корреляции в паре $Fe-Mn$ и прямой - в случае $Ag-Au$, однако опыт дает прямую корреляцию в первом случае и обратную - во втором [49]. Очевидно, недостаточно опираться только на соотношение радиусов, следует учитывать и такие существенные факторы, как различие характеров химической связи и кристаллических структур компонентов, которые часто обуславливают наибольший вклад в энергию смещения. Известно, что в метастабильном состоянии может существовать модификация $\alpha-MnS$ со структурой типа ZnS (вуртцит), тогда как переход пирротина $Fe_{1-x}S$ в структуру типа сфалерита (или вуртцита) требует гораздо большей затраты энергии: 3 ккал/моль по сравнению с 1,2 ккал/моль (см. табл. 3). Это приводит к очень широкой изоморфной смесимости $ZnS-MnS$ изоморфизм Fe^{II} и Mn^{II} вообще относится к числу наиболее совершенных [50]. Поэтому Mn следует рассматривать скорее как "посредника" в изоморфизме между Fe и Zn , чем как антагониста. Это объясняет прямую корреляцию в содержаниях Fe и Mn в сфалеритах.

Наоборот, энергия смещения при вхождении Au в сульфид цинка несомненно больше, чем при вхождении Ag , несмотря на меньший размер

* Нужно соблюдать некоторую осторожность при анализе подобных корреляций, так как они могут испытывать сложное влияние посторонних факторов, например, изменение температуры должно одинаково влиять на Se и Te , а прямая корреляция в содержаниях In и Ag хорошо объясняется необходимостью валентной компенсации при гетеровалентном способе изоморфизма. Еще труднее учесть влияние химизма среды кристаллизации, например, состава материнских растворов, вмещающих пород и т.д., а также множественных корреляций для какого-то одного элемента. Так, для Zn в ZnS установлена прямая корреляция с содержаниями Sn , Fe и Ag и обратная с Cd и Ga . Вероятно, ряд корреляционных связей еще не был изучен вообще. Так, следует ожидать обратной корреляции в содержаниях In или Cd (которые больше по размеру, чем Zn) и Se (который больше по размеру, чем S). По указанным выше причинам все подобные связи нужно изучать в пределах одного месторождения или даже одной минеральной генерации.

первого, так как известно, что золото вообще не образует устойчивых сульфидов и ему несвойственна тетраэдрическая координация (так, в AuI с цепочечной структурой к.ч. Au равно 2, тогда как Ag дает AgI со структурой сфалеритового типа). Поэтому примесь Au в ZnS оказывается как бы препятствием в изоморфизме между Zn и Ag , по-прежнему в соответствии с третьим правилом.

Ю. Различные способы компенсации валентности и размера при гетеровалентном изоморфизме. Баланс валентностей — основное условие гетеровалентного изоморфизма — может осуществляться различными способами. В случае изоморфизма с сохранением общего числа атомов он достигается за счет атома иной валентности (примеры $Na^+Si^{4+} \rightleftharpoons Cd^{2+}Al^{3+}$ в плагиоклазах, $2Sn^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+}Nb^{5+}$ в касситерите и т.д.), а в случае изоморфизма с изменением числа атомов — за счет вычитаний (вакансий) или внедрений (междуузельных атомов): примеры $3Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Sc^{3+} + v$ (вакансия) в вольфрамите, $Ca^{2+} \rightleftharpoons Y^{3+} + F^-$ (в междуузлии) во флюорите и т.д.

Энергетический анализ гетеровалентного изоморфизма [51, 52] позволяет дать следующее приближенное уравнение для энергии смещения при замещении типа $2A \rightleftharpoons B + C$ (без учета изменения межатомных расстояний):

$$Q = \alpha [(1-\beta)^2 + (1-\gamma)^2], \quad (17)$$

где $\beta = z_B/z_A$, $\gamma = z_C/z_A$ — отношения эффективных зарядов соответствующих атомов. Из (17) очевидно, что при большом различии валентностей (точнее, эффективных зарядов) атомов-хозяев и примесей Q растет и пределы замещений уменьшаются. Поэтому наиболее распространены замещения с изменением валентности на 1, гораздо более редки — с изменением валентности на 2 и практически не встречаются в природе замещения с изменением валентности на 3 и более. Эффективный заряд катионной вакансии отрицателен (а анионной вакансии — положителен), поэтому при компенсации валентности с помощью вычитания атома из узла структуры одно из слагаемых уравнения (17) становится больше 1, что значительно увеличивает Q и уменьшает взаимную растворимость компонентов. Следовательно, в общем случае замещения с изменением числа атомов должны быть относительно затруднены, и если есть возможность компенсации за счет другого атома, то осуществляется этот последний способ замещения. Исследования растворимости периклаза MgO и рутила TiO_2 в корунде Al_2O_3 при 1250–1850°C показали [53], что она очень мала (около 10⁻⁴%), а растворимость гейкелита $MgTiO_3$ в Al_2O_3 значительно, почти на два порядка, выше. Таким образом, замещение $2Al \rightarrow 3Mg$ происходит гораздо легче, чем замещения $2Al \rightarrow MgTi$ (с внедрением Mg в междуузлие) или $4Al \rightarrow 3Ti + v$. В другом эксперименте [54] была изучена растворимость Cr_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 в периклазе MgO (до 2550°C), связанная со схемой замещений $3Mg^{2+} \rightarrow 2R^{3+} + v$ (с образованием катионной вакансии). Ока-

залось, что твердые растворы с добавлением Li^+ , т.е. замещением по схеме $2Mg^{2+} \rightarrow Li^+ + R^{3+}$, без изменения числа атомов в структуре периклаза, гораздо более стабильны. Еще один пример относится к ограниченному замещению флюорит $CaF_2 - YF_3$ (с заполнением пространства - внедрением F^- в междуузлии), до 40 мол. % YF_3 и неограниченному ряду твердых растворов в системе $2CaF_2 - гагари-нит NaYF_4$ с компенсацией валентности путем замещения второго атома Ca на Na.

Хотя гетеровалентные замещения затрудняются различием зарядов атомов в соответствии с уравнением (17), тем не менее они очень распространены в природе, особенно замещения с сохранением общего числа атомов в структуре. Это связано с действием компенсации размеров, благодаря которой размерный параметр $\Delta R/R$ для гетеровалентных смесей, как правило, гораздо меньше, чем для изовалентных. Так, например, $r(Fe^{2+}) = 0,77\text{\AA}$ больше $r(Fe^{3+}) = 0,65\text{\AA}$ на 19%, а $r(Ti^{4+}) = 0,60\text{\AA}$ на 9% меньше. В результате противоположного действия этих различий и благодаря вкладу размера общего аниона - кислорода, для системы гематит Fe_2O_3 - ильменит $FeTiO_3$ $\Delta R/R$ составляет всего 0,02, что обуславливает образование между ними непрерывных твердых растворов выше 900° [55].

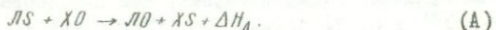
Вообще компенсация размеров, наряду с компенсацией валентностей, является, по-видимому, обычным условием широких гетеровалентных замещений, хотя А.Е. Ферсман приписывал ей определенную роль и при изовалентном изоморфизме в многокомпонентных системах [6]. Следующие примеры, взятые из книги А.С. Поваренных [9], подтверждают сказанное (в скобках даны ионные радиусы, в \AA [13], обычно для к.ч. У1, к.ч. У0 отмечено подстрочным значком):

- $K^+(1,38)Si_{IV}^{4+}(0,26) - Ba^{2+}(1,36)Al_{IV}^{3+}(0,39)$ - полевые шпаты;
- $Na^+(1,02)Si_{IV}^{4+}(0,26) - Ca^{2+}(1,00)Al_{IV}^{3+}(0,39)$ - плагиоклазы, скаполит;
- $Na^+(1,02)Al_{IV}^{3+}(0,53) - Ca^{2+}(1,00)Mg^{2+}(0,72)$ - амфиболы;
- $Ca^{2+}(1,00)Nb^{5+}(0,64) - Ce^{3+}(1,03)Ti^{4+}(0,61)$ - ферсмит, эвксенит, пироклор;
- $Al_{IV}^{3+}(0,53)Al_{IV}^{3+}(0,39) - Mg^{2+}(0,72)Si_{IV}^{4+}(0,26)$ - авгит, роговая обманка;
- $2Al_{IV}^{3+}(0,39) - Mg^{2+}(0,49)Si_{IV}^{4+}(0,26)$ - мелилиты;
- $Y^{3+}(0,89)Nb^{5+}(0,64) - U_{IV}^{4+}(0,98)Ti^{4+}(0,61)$ - эвксенит, браннерит;
- $Y^{3+}(0,89)P_{IV}^{5+}(0,17) - Zr^{4+}(0,72)Si_{IV}^{4+}(0,26)$ - ксенотим, циркон;
- $Fe^{2+}(0,77)W^{6+}(0,58) - Fe^{3+}(0,65)Nb^{5+}(0,64)$ - вольфрамиты.

II. Изоморфизм, сопряженный с обменными реакциями (взаимные системы). Рассеянные в породообразующих минералах (силикатах и окислах литофильных элементов) примеси халькофильных и сидерофильных элементов со-

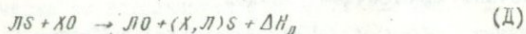
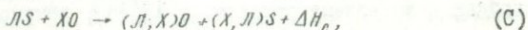
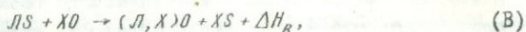
ставляют основную долю их в земной коре. Собственные минералы этих элементов практически полностью свободны от литофильных изоморфных примесей. Например, небольшие примеси Cu и Ag присутствуют в минералах Na (хотя Na имеет несколько меньший радиус), а обратной растворимости нет. Zn постоянно присутствует в минералах Mg , хотя радиус Zn^{2+} несколько больше, чем Mg^{2+} . То же относится и к малым количествам Pb в Ca -минералах, хотя радиус Pb^{2+} почти на 0,3Å больше, чем Ca^{2+} (последний тем не менее отсутствует в свинцовых минералах).

Это своеобразный вариант полярности изоморфизма, который весьма близок к проблеме сродства элементов друг к другу. Сродство элементов к кислороду или сере, т.е. причины разделения их на такие классы, как литофилы и халькофилы, объясняется весьма сильным смещением в правую сторону обменных равновесий типа



Здесь LO и LS схематически обозначают соответственно кислородное и халькогенидное соединения литофильного элемента L , XO и XS — то же для халькофильного элемента X . Направление реакции (A) вправо определяется значительной по величине отрицательной теплотой этой реакции ΔH_A , которая и дает основной вклад в отрицательное значение ΔG_A .

Если принципиально возможно образование твердых растворов, то более предпочтительны, чем (A), следующие схемы реакций во взаимных системах:



с образованием изоморфных смесей типов $(L, X)O$, $(X, L)S$ (второй значок в скобках обозначает атом примеси). Предположим, что концентрации примесей во всех смесях одного порядка. Анализ показывает, что наиболее распространенным типом обменных реакций должен быть тип (B), т.е. образование в качестве стабильной следующей пары: изоморфной смеси на основе кислородного соединения литофила с примесью халькофильных элементов и практически свободного от литофильных примесей халькогенида халькофила. Это является следствием того, что теплоты рассматриваемых реакций располагаются в порядке их абсолютных величин следующим образом:

$$|\Delta H_B| > |\Delta H_A| > |\Delta H_C| > |\Delta H_D|$$

в соответствии с обычным порядком теплот образования индивидуальных соединений:

$$|\Delta H_{LO}| > |\Delta H_{XO}| > |\Delta H_{LS}| > |\Delta H_{XS}|$$

Если перейти от принципа Бертелло (экзотермичность самопроизвольной реакции) к более точному критерию — минимуму свободной энергии, то нужно принять во внимание, что реакция (В) будет стабилизирована также энтропией смешения твердого раствора (Л,Х)О. Кроме того, в связи со значительным преобладанием кислорода над другими элементами земной коры, закон действующих масс будет работать в пользу преимущественного протекания реакций типа (В).

12. Зависимость изоморфизма от давления. Совместное влияние температуры и давления на пределы изоморфных замещений. Если возрастание изоморфной смесимости с ростом Т, являющееся основой для объяснения ферсмановской "автолизии" [5] (самоочистки минералов при понижении температуры) хорошо описывается количественной энергетической теорией, то в вопросе о влиянии давления на изоморфизм нет такой ясности. В последние годы, этой проблеме уделялось большое внимание [56 — 61]. Большинство работ основано на анализе общего уравнения для свободной энергии смешения

$$\Delta G_{CM} = \Delta U_{CM} - T\Delta S_{CM} + P\Delta V_{CM}, \quad (18)$$

где ΔU_{CM} — внутренняя энергия смешения^ж, $\Delta V_{CM} = V_{T,P} - x_1 V_1 - x_2 V_2$ (изменение объема при смешении компонентов). В простейшем случае ($\Delta U_{CM} = 0$) зависимость описывается уравнением

$$x_i^P = x_i^0 \exp[-\Delta \bar{V}_{CM} (P - P^0)] \quad (19)$$

($\Delta \bar{V}_{CM}$ — изменение парциального мольного объема i — компонента), которое показывает, что повышение давления увеличивает предельную растворимость ($x_i^P > x_i^0$), если образование твердого раствора сопровождается уменьшением объема ($\Delta \bar{V}_{CM} < 0$) и, наоборот, понижает растворимость, если оно сопровождается возрастанием объема ($\Delta \bar{V}_{CM} > 0$).

Анализ большого числа экспериментальных данных по параметрам и объемам ячейки твердых растворов (140 систем), проведенный в работе [57], показал, что в 50% из них (68 систем) выполняется правило аддитивности объемов, в 30% (41 система) наблюдается положительное, а в 13% (19 систем) — отрицательное отклонение от правила Ретгерса (остальные системы дают более сложные зависимости V от концентрации). Поэтому делается вывод, что повышение давления не должно в половине случаев смещать пределы изоморфных замещений, но иногда будет понижать (и значительно реже повышать) взаимную смесимость компонентов.

Экспериментальные данные также противоречивы: в системах альбит-ортоклаз и диопсид $CaMgSi_2O_6 - CaTiAl_2O_6$ увеличение давления уменьшает пределы растворимости, а в системе корунд Al_2O_3 — энстатит $MgSiO_3$ и кальцит-магнезит — увеличивает их (обзор в [62]).

Однако в термодинамических исследованиях, приведенных выше, рассматривалось влияние P на ΔG_{CM} лишь благодаря работе сил против внешнего

^ж $\Delta U_{CM} = \Delta H_{CM}$ при атмосферном давлении ($P = P^0$).

давления (последний член уравнения (18)), но совершенно игнорировалось его воздействие на внутреннюю энергию смешения $\Delta U_{см}$. Напомним, что энергия смешения $Q = \Delta U_{см} / x_1 x_2$ пропорциональна параметру V/β , который заметно зависит от давления. Точнее, он увеличивается с ростом P , так как сжимаемость β уменьшается при увеличении P быстрее, чем уменьшается объем V (не существует бесконечно сжимаемых тел). Поэтому величина Q растет с P и, следовательно, пределы замещений должны сужаться (критическая температура $T_{кр}$ повышаться). Подобный вывод был получен также при термодинамическом анализе свойств твердых растворов $NaCl - RbCl$ и $KCl - CsCl$, подвергнутых давлению [63]. Кроме того, он следует из теоретического расчета влияния давления на пределы смесимости щелочногалогенидных твердых растворов [64], подтвержденного одновременным экспериментальным исследованием системы $NaCl - KCl$ под давлением [62]: критическая температура $T_{кр}$ увеличивается почти на 200° при 20 кбар. Таким образом, достаточно большое повышение давления будет противодействовать изоморфной смесимости даже при отрицательных значениях объемного эффекта смешения.

Еще более определенный вывод можно получить, если рассмотреть одновременное влияние повышения давления и температуры на пределы изоморфных замещений (такое изменение термодинамических условий характеризует переход от поверхности к глубинам земной коры и мантии). При этом необходимо ввести в рассмотрение еще один параметр — термическое расширение кристаллов и твердых растворов. Опыт и теория показывают, что термическое расширение твердых растворов всегда обнаруживает положительное отклонение от аддитивности [65–68]. Это означает, что при повышении температуры даже те изоморфные смеси, которые при низких температурах имели отрицательные отклонения от правил Вегерда и Ретгерса, при повышенных и высоких температурах дают положительные отклонения от аддитивности. Поэтому $\Delta V_{см} > 0$ при высоких T и, следовательно, в этих условиях влияние давления должно уменьшать пределы растворимости в твердом состоянии.

Однако вывод, сделанный выше, справедлив только в случае изоструктурности компонентов смеси. Обычно же изменение давления приводит к полиморфным превращениям, причем компонент с более плотной структурой (или более высоким координационным числом) уменьшает давление перехода твердого раствора по сравнению с чистым веществом. Например, экспериментально установлено, что сфалерит ZnS с 40 мол.% FeS переходит в структуру типа $NaCl$ уже при 160 ± 25 кбар [69], тогда как чистый ZnS испытывает этот переход только при 250 кбар. Кроме того, полиморфный переход может вызвать резкое увеличение растворимости в новой фазе компонентов близкой структуры, и вообще предел растворимости менее плотной фазы в более плотной структуре значительно увеличивается с ростом давления. Так, предел растворимости виллемита Zn_2SiO_4 (со структурой

фенакита, к.ч. Zn^{II} в $CO_2 SiO_4$ (со структурой оливина, к.ч. Co^{II}) увеличивается при 30 кбар почти в 3 раза по сравнению с атмосферным давлением, а растворимость $CO_2 SiO_4$ в $Zn_2 SiO_4$, связанная с уменьшением к.ч., падает почти в 5 раз [70]. Эти примеры показывают, что влияние давления на изоморфизм значительно осложняется полиморфизмом, но направление изменений может быть установлено качественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Предисловие к сборнику "Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах". "Наука", М., 1971.
2. Киркинский В.А., Ярошевский А.А. Физико-химический аспект изоморфизма. - Зап. Всес. мин. о-ва, 1967, т. 96, вып. 5.
3. Ярошевский А.А. Термодинамическая интерпретация основных понятий изоморфизма. - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
4. Киркинский В.А. Соотношение геометрического и энергетического факторов при изоморфизме. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 7. "Наука", Новосибирск, 1972.
5. Урусов В.С. Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещений (изоморфных смесей). - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
6. Ферсман А.Е. Геохимия, т. 1. Госхимтехиздат, Л., 1934.
7. Основные идеи геохимии. Вып. 1. Работы по геохимии и кристаллохимии В.М. Гольдшмидта, 1911-1930 гг. Госхимтехиздат, Л., 1933.
8. Поваренных А.С. О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов. - Мин. сб. Львовск. геол. о-ва, 1964, № 18, вып. 2.
9. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. "Научкова думка", К., 1966.
10. Kühn P., Keclik L. Isomorfie bóru v silikátech. č. 1, Sb. věd. pr. VŠB Ostrave, R. horn.-geol., 1971, vol. 17, p. 53.
11. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд-во ЛГУ, 1969.
12. Урусов В.С. О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма. - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
13. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. - Acta Crystall., 1969, vol. 25, p. 925.
14. Whittaker E.J.W., Muntus R. Ionic radii for use in geochemistry. - Geoch. et Cosmoch. acta, 1970, vol. 34, p. 945.
15. Урусов В.С. О возможностях энергетического анализа изоморфизма в минералах сложного состава и структуры. - Геохимия, 1972, № 8, с. 899.
16. Соболев В.С., Соболева О.С. Физико-химическая трактовка изоморфизма - Научн. зап. Львовск. гос. ун-та, сер. хим., 1948, т. 9, вып. 1.
17. Григорьев Д.П. Изоморфизм соединений магния и кальция по данным наблюдения, теории и опыта. - В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1946.
18. Barry T.L., Roy R. Effective radius of vacancy and the calculation of solubility limits in crystals of highly ionic phases of the NaCl structure type. - Z. Krist., 1967, vol. 125, p. 70.
19. Соболев В.С. Еведение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1949.
20. Таусон Л.В. Влияние структуры минералов на изоморфные замещения в силикатах изверженных горных пород. - Геохимия, № 8, 1958.
21. Henning O., Pässelt G., Fleisner J. Untersuchung des Systems $Ba_3Si_4O_{10} \cdot MgBaSi_4O_{10}$. Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwesen, Weimar, 1967, 14, № 5.

22. Урусов В.С., Умарова Р.С., Воробьев А.Ф. Термохимическое исследование твердых растворов $LiCl - MgCl_2$. - Геохимия, 1973, № 8, с. 1197.
23. Skinner B.J., Luce F.D. Solid solutions of the type $(CaMg, Mn; Fe)S$ and their use as geothermometer for enstatite chondrites. - Amer. Miner., 1971, vol. 56, N 7-8, p. 1269.
24. Никитин Б.А. Изоморфизм и твердые растворы. - Успехи химии, 1944, т. 13, вып.6.
25. Fyfe W.S. Isomorphism and bond type. Amer. Miner., 1951, vol. 36, p. 538.
26. Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. - J. Geol., 1952, vol. 60, N 4, p. 331.
27. Ringwood A.E. The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. - Geoch. Cosmoch. acta, 1955, vol. 7, p. 189.
28. Nockolds S.R. The behavior of some elements during fractional crystallization of magma. - Geoch. Cosm. acta, 1966, vol. 30, p. 267.
29. Ahrens L.H. The use of ionization potentials. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1952, vol. 2, N 3, p. 1; 1953, vol. 3, N 1, p. 2.
30. Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
31. Таусон Л.В. Факторы изоморфного распределения редких элементов при кристаллизации магм. - В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. "Наука", М., 1964.
32. Mulliken R.S. A new electronegativity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. - J. Chem. Phys., 1934, vol. 2, p. 11.
33. Fyfe W.S. The problem of bond type. - Amer. Miner., 1954, vol. 39, p. 991.
34. Угай Я.А., Маршак Т.А., Гончаров Е.Г. О влиянии характера химической связи на растворимость неорганических веществ в твердом состоянии. - Журн. неорг. химии, 1963, т. 8, вып.1.
35. Корнилов И.И., Глазова В.В. Изоморфные замещения атомов в кристаллах металлов. Тезисы доклада на УП Междунар. конгрессе кристаллографов. М., 1966.
36. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. Атомиздат, М., 1973.
37. Полинг Л. (Паулинг). Природа химической связи. Госхимиздат, М.-Л., 1947.
38. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. "Наука", М., 1971.
39. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
40. Gip K.L., Fowler W.B. The electronic structure of $NaCl-Cu$. - Phys. stat. solidi (b), 1972, vol. 53, N 1, p. 137.
41. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
42. Шербина В.В. Причины ограничения изоморфизма. - Геохимия, 1969, № II, с. 1302.
43. Урусов В.С. Зависимость стабилизации октаэдрической координации металла от типа соединения и характера химической связи. - КХ, 1972, т. 46, № 6 с. 1395.
44. Ордел Л. Введение в химию переходных металлов. ИЛ, М., 1964.
45. Урусов В.С. Изоморфная смешимость в многокомпонентных системах. - Геохимия, 1972, № 12, с. 1566.
46. Шербина В.В. Основные черты геохимии теллура. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1937, вып. 5.
47. Малевский А.Ю. О влиянии селена на изоморфное замещение серы теллуrom. - ДАН СССР, 1963, 152, № 1.
48. Кухаренко А.А. Проблемы изоморфизма в минералогии. - Зап. Всес. мин. о-ва, 1970, т. 99, вып. 2, с. 200.
49. Кабанова Е.С. Элементы-примеси в сфалерите. - В кн.: Геохимия, минералогия, петрография, 1966. М., 1968, с. 53-99.

50. Щербина В.В., Урусов В.С., Герасимовский В.И. Изоморфные пути марганца. - Геохимия, 1971, № 12.
51. Урусов В.С. Энергетические условия гетеровалентного сопряженного катион-анионного изоморфизма. - Геохимия, 1974, № 3.
52. Урусов В.С. Гетеровалентные изоморфные замещения без изменения числа атомов в структуре с энергетической точки зрения. - Геохимия, 1974, № 5.
53. Roy S.K., Coble R.L. Solubilities of magnesia, titania and magnesium titanate in aluminium oxide. - J.Amer.Ceram.Soc., 1968, vol.51, N 1, p. 1-6.
54. Doman R.C., Alper A.M., McNally R.N. Periclase solid solutions containing Li^+ and R^{3+} ions. - J.Mater.Sci., 1968, vol.3, N6, p.590.
55. Carmichael C.M. The magnetic properties of ilmenite-hematite crystals. - Proc.Roy.Soc., 1961, A 263, p. 508.
56. Соболев В.С. Влияние давления на пределы изоморфных замещений. - ДАН СССР, 1965, т.166, № 2, с. 435.
57. Киркинский В.А. Влияние давления на границы твердых растворов. - Геохимия, 1965, № 5.
58. Киркинский В.А. О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением. - Геохимия, 1966, № 3.
59. Рыбчиков И.Д., Щербина В.В. Влияние давления на изоморфные замещения в минералах. - Геохимия, 1965, № 10.
60. Киркинский В.А., Соболев В.С. Зависимость смесимости в твердых растворах от давления в связи с вопросами геотермометрии и геобарометрии. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. I. "Наука", М., 1968, с. 28.
61. Щербина В.В. Роль давления среди факторов, влияющих на изоморфные замещения. - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971, с. 165.
62. Bhardwaj M.C., Roy R. Effect of high pressure on crystalline solubility in the system NaCl-KCl. - J.Phys.Chem.Solids., 1971, vol.32, N 7, p.1603.
63. Tsubuki A., Maezawa S., Niki K., Tokonari T. Pressure-induced phase transformations of the RbCl-NaCl and CsCl-KCl binary systems. - High temper.science, 1973, vol. 5, N 1, p. 68.
64. Fancher D.L., Barsch G.R. Lattice theory of alkali halide solid solutions. III. Pressure dependence of solid solubility and spinodal decomposition. - J.Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, N 6, p. 1303.
65. Иванкина М.С. Зависимость коэффициентов линейного расширения твердых растворов щелочно-галлоидных солей от их состава. - Изв. вузов, физика, 1958, № 6, с. 57.
66. Аверичева В.Е., Сулова В.Н. Изменение периода кристаллической решетки твердых растворов KCl-KBr в зависимости от температуры, действия ионизирующих излучений и времени хранения. - Изв. Томск. политехн. ин-та, 1965, т. 140, с.195.
67. Иосилевский Я.А. О термическом уравнении состояния твердых растворов. - ФТТ, 1967, т. 9 № 9, с. 2661.
68. Пивовар Т.Л., Елисева Г.Т., Левинтович Э.В. Термическое расширение корунда, окиси магния и твердых растворов шпинель-корунд в нейтральной среде до температур 2000-2300°C. - В кн.: Теплофизические свойства тел при высоких температурах, т. I, М., 1969, с. 87-93.
69. Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Поллиморфный переход в железосодержащем сфалерите при высоком давлении. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1971 гг.). Новосибирск, 1972, с. 36.
70. Taylor L.A., Bell P.M., Muan A. The effects of pressure in the $ZnSiO_4 - Co_2SiO_4$ system. Carnegie Inst.Year Book, 69, 1969-1970, Washington, 1971, с. 194.

ИЗОМОРФИЗМ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ КАТИОНОВ
В ЭНДОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛАХ

В.В. Щербина

Изоморфная форма нахождения халькофильных элементов в земной коре для определения истинной величины их кларков имеет очень большое значение, потому что помимо сульфидных руд, которые принимаются во внимание в первую очередь, огромные количества халькофильных элементов находятся в виде кислородных соединений (в эндогенных силикатных минералах).

Границы изоморфизма для разных халькофильных катионов колеблются в очень широких пределах и, помимо близости размеров замещающего и замещаемого ионов, они главным образом определяются степенью ионности - ковалентности сил связи и обусловленных ими таких понятий, как величина электроотрицательности или предшествовавшее ему понятие поляризации, и обусловленных ими координационных чисел катионов в образуемых ими кристаллических соединениях.

Кроме того, на пределы изоморфной смесимости большое влияние оказывает тип кристаллической структуры. В двух минералах, образующих тесную парагенетическую ассоциацию, и имеющих сходный химический состав (например, пироксен и амфибол), содержание изоморфных примесей (галлия, цинка и т.д.) может быть совершенно различно.

Для количественного учета всех факторов приведем (табл. I) [1, 2].

Катион с близкой, но несколько меньшей ионностью связи, как это было показано в 1948 г. В.С. Соболевым [2], особенно охотно замещает кристаллохимически близкий катион.

Т а б л и ц а I

Процент ионной связи в окислах (и сульфидах) халькофильных и литофильных элементов

Катионы	Процент ионной связи		Координационное число окисла	Катионы	Процент ионной связи	Координационное число
	окисел	сульфид				
Cu^+	70,6	34,7	6, 8	Fe^{2+}	68,7	6
Cu^{2+}	56,7	21,2	6	-	-	-
Zn^{2+}	63,2	27,2	4, 6	Mg^{2+}	71,2	6
Ga^{3+}	56,7	21,2	6	Al^{3+}	60,3	4, 6
Ge^{4+}	49,2	15,4	4	-	-	-
Ag^+	71,0	35,2	8, 10	Na^+	83,2	3, 8
Cd^{2+}	66,3	30,3	6, 8	-	-	-
In^{3+}	61,6	25,6	6	Fe^{3+}	54,3	6
Sn^{4+}	56,7	21,2	6	Ti^{4+}	50,5	6
Sb^{3+}	66,3	30,3	6	-	-	-
Hg^{2+}	61,6	25,6	(6) 8 (10)	-	-	-
Pb^{2+}	73,8	44,2	10, 12	K^+	86,6	10, 12
Pd^{2+}	72,2	36,4	8, 10	Ca^{2+}	79,4	6, 8
Bi^{3+}	66,3	30,2	6, 8	-	-	-

Та же идея, но высказанная с позиций электроотрицательности, опубликована в 1955 г. А.Е. Рингвудом [3]. Катион с большей величиной электроотрицательности стремится заместиться катионом с несколько меньшей величиной электроотрицательности.

В табл. 2 приведены величины электроотрицательности литофильных и халькофильных катионов [4, 5].

Т а б л и ц а 2

Сравнение величины электроотрицательностей литофильных и халькофильных катионов

Автор	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Sc^{3+}
Полинг	0,9	0,8	1,0	1,2	1,65	1,8	1,5	1,3
Капустинский	15,6	14,8	18,6	19,7	-	-	23,0	21,8
Поваренных	120	100	137	174	185	245	220	200
Автор	Ag^+	Tl^+	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	In^{3+}	Sb^{3+}	Bi^{3+}
Полинг	1,8	1,5	1,6	1,5	1,7	1,3	1,6	1,8
Капустинский	16,8	-	18,0	19,0	20,0	22,2	22,8	-
Поваренных	175	140	170	195	208	215	235	195

Из физических свойств соединений катионов с разной степенью ионности их соединений очень показательной является растворимость их гидроксидов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Растворимости (мол./л) и произведения растворимостей гидроксидов литофильных и халькофильных элементов

$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Sc(OH)_3$
$2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$1 \cdot 10^{-27}$
$AgOH$	$Pb(OH)_2$	$Cd(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	$In(OH)_3$	$Sb(OH)_3$
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	-	-
$1,52 \cdot 10^{-8}$	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-34}$	$7,1 \cdot 10^{-36}$
$Bi(OH)_3$					
$1,1 \cdot 10^{-8}$					
$4,3 \cdot 10^{-31}$					

Степень ковалентности связи (или, иначе говоря, степень поляризации катионом сульфидного аниона) тем выше, чем ниже растворимость

сульфида. В табл. 4 даны растворимости и произведения растворимостей сульфидов.

Т а б л и ц а 4

Растворимости и произведения растворимостей сульфидов

FeS	Fe_2S_3	CuS	Cu_2S	Ag_2S	CdS
$6,1 \cdot 10^{-10}$ $5 \cdot 10^{-18}$	$9,8 \cdot 10^{-19}$ $1 \cdot 10^{-83}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$ $6,3 \cdot 10^{-36}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$ $2,5 \cdot 10^{-48}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$ $1,6 \cdot 10^{-49}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$ $7,9 \cdot 10^{-27}$
ZnS	In_2S_3	Tl_2S	PbS	Bi_2S_3	
$3,5 \cdot 10^{-12}$ $1,2 \cdot 10^{-23}$	- $1 \cdot 10^{-88}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-21}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$ $2,5 \cdot 10^{-27}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$ $1,6 \cdot 10^{-72}$	

Сильно поляризующее воздействие халькофильных катионов на сульфидный анион приводит к образованию кристаллических структур, резко отличных от окисных соединений, поэтому нами рассматриваются изоморфные замещения литофильных элементов халькофильными в кислородных соединениях—силикатах.

Из числа рассматриваемых халькофильных катионов галлий очень легко замещает алюминий, особенно, если галлий находится в шестерной координации.

Примером сильной зависимости изоморфного замещения от типа кристаллической структуры служит замещение цинком магния в магнезиально-железистых силикатах. Значительно ограниченнее гетеровалентное замещение магния оловом или изовалентное — титана. Границы изоморфного замещения калия свинцом или галлием в полевых шпатах значительно уже. Еще меньше вероятность замещения висмутом окисного железа. Совершенно ничтожны количества серебра и одновалентной (?) меди, замещающих собой щелочные металлы.

Пределы для галлия в его замещении алюминия очень велики, а его относительно невысокие содержания в алюмосиликатах обусловлены не границами изоморфизма, а законами распределения галлий: алюминий (эта величина для земной коры составляет $17:81800 = 1:4800 = 0,000208$). Из соотношения содержания галлий — алюминий можно судить об относительно повышенных или пониженных его содержаниях.

Например, если мы возьмем нефелин $NaAlSi_3O_8$, теоретическое содержание алюминия в котором почти равно 19%, соответствующее кларковому отношению содержание галлия составляет 0,004%. Соответственно в мусковите $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, содержащем (в пересчете на элемент) 20,32% алюминия, эквивалентное содержание галлия будет 0,00428%. Эта

величина служит эталонной, позволяющей судить о пониженных или повышенных содержаниях галлия в данном минерале.

Широкие границы изоморфной смесимости галлия и алюминия определяются близостью величин степени ионности связи, которая для $Al^{3+} = 60,3\%$, а для $Ga^{3+} = 56,7\%$. Более низкая, но близкая к алюминию величина ионности связи галлия способствует его изоморфному замещению алюминия.

Кроме того, в явлении изоморфного замещения заметную роль играет тип кристаллической решетки. Так, по данным С.А. Боровика, Н.В. Лизунова и В.В. Щербины для минералов тесной парагенетической ассоциации в пегматитовой жиле (Средняя Азия, Карасу), содержание галлия распределилось так: мусковит 0,1% галлия; берилл 0,01% - 0,001%; турмалин зеленый 0,005%; турмалин черный 0,001%.

Таким образом, колебания в содержании галлия достигают двух порядков.

Г.В. де Воре [6] отмечает пониженное (на порядок) содержание галлия в гранатах (альмандинах), хотя координационное число алюминия в гранате равно 6, что благоприятствует вхождению в него галлия.

Сравнительно велика замещаемость цинком магния и двухвалентного железа, она значительно выше, чем аналогичная величина для кадмия, о чем можно судить по кларковому отношению цинка к кадмию в земной коре, равному 357, тогда как в высокотемпературных основных (магнезиально-железистых) породах оно выражается тысячами, например, по Г.В. Нестеренко и А.И. Альмухамедову [7] для траппов Сибири оно равно около тысячи, достигая в офитовых оливиновых габбро-долеритах величины 2250. Ясно, что цинк много охотнее кадмия входит в структуру магнезиально-железистых минералов. Правда, здесь следует учесть и большую летучесть окиси кадмия, чем окиси цинка, что также благоприятствует накоплению кадмия в более низкотемпературных образованиях.

На основании анализов, приводимых Де Воре [6], средние содержания цинка, обнаруженные им в силикатных минералах (в 77 минералах!) в убывающем порядке располагаются следующим образом (в скобках даны содержания цинка в граммах на тонну): оливин (960), биотит (170), роговая обманка (160), гранат - альмандин (110), ромбические пироксены (69), диопсид (37), мусковит (22). Здесь сильно сказывается роль кристаллической решетки. Кларковое отношение цинка к магнию равно 70: 23340 = 0,003. Аналогичное отношение для закисного железа дать трудно из-за очень большого колебания цифр для доли закисного железа от общего его содержания. Зная содержание в данном минерале магния и цинка из них соотношения кларков можно судить о пониженных или повышенных содержаниях. Следует при этом не забывать и тех кристаллохимических аномалий, которые присущи цинку [8]. Детальное исследование по геохимии и кристаллохимии цинка принадлежит К.Г. Ведеполу [9].

Олово, несмотря на свою внешнюю 18-электронную оболочку, обладает сильно выраженными литофильными свойствами (преобладающая форма нахождения минералов олова — касситерит, металлическая модификация олова парамагнитна и т.д.), поэтому его вхождение в заметных количествах в биотиты, мусковит, некоторые гранаты (гетеровалентный изоморфизм магний — олово), роговые обманки (тысячные доли %) и рутил (изовалентный изоморфизм) не вызывает удивления.

Свинец и таллий, а также висмут в ряду изоморфных отношений с литофильными элементами занимают особое положение, обусловленное тем, что несмотря на 18-электронную внешнюю оболочку, их действительные катионы имеют заряд на две единицы меньше номера группы периодической системы, в которой эти элементы располагаются. Таким образом эти катионы имитируют гелиеподобные катионы: отсюда отдаленное сходство таллия со щелочными элементами, свинца — со щелочноземельными и висмута — с земельными элементами, но скорее типа скандия, чем алюминия.

Исследования Э.А. Дунин-Барковской показали, что в силикатных минералах висмут встречается намного чаще, чем это до сих пор представлялось.

После качественных спектрохимических обнаружений висмута В.И. Вернадским в 1916 г. [10] в начале 1960 г. висмут в силикатных минералах был определен Г.В. Ридом и сотрудниками, в 1961 г. Р.Р. Бруксом и Л.Г. Аренсом [11], а также Р.Г. Юсуповым [12].

Содержание висмута в пертите было определено Г.В. Ридом с сотрудниками (1960 г.), в биотите, глауконите и крокидолите Р.Р. Бруксом и Л.Г. Аренсом (1961), в калиевом полевом шпате из основной массы умеренно-кислых пород, калиевом полевом шпате из фенокристов, плагиоклазе, кварце (породообразующем), биотите и роговой обманке Р.Г. Юсуповым и выражается следующими величинами (г/т):

Пертит	0,011
Биотит	0,21
Глауконит	0,13
Крокидолит	0,01
Калиевый полевой шпат из основной массы умеренно-кислых пород	0,11
Калиевый полевой шпат из фенокристов	0,09
Плагиоклаз	0,08
Кварц (породообразующий)	0,1
Биотит	0,25
Роговая обманка	1,0

Несколько удивляет необъяснимо высокое содержание висмута в кварце.

Свинец в калиевых полевых шпатах (подобно барии) обнаруживался многими исследователями, а содержание таллия, после качественных определений В.И. Вернадского в 1909 г., методами количественного спектрального анализа изучено в конце 1940 гг. и позже Л.Г. Аренсом, а также и другими исследователями [13].

По К.Г. Ведеполу [14] процентное содержание свинца в разных минералах составляет в большинстве проанализированных оливинов менее 0,0001%, но в оливине из анортозитового пегматита месторождение Лорам-Рандж, Уайоминг, США) оно равно 0,0004% свинца, диопсид из пироксена того же месторождения содержит 0,00028% свинца, амфибол оттуда — же 0,00034%, а диопсид из Айрон Хилл (Колорадо) — 0,00074% свинца. В биотитах, где свинец замещает не кальций, а калий, в самом минерале господствуют гетеровалентные замещения, содержания свинца более высокие — среднее из 44 биотитов 0,0025%, а из семи биотитов только из изверженных пород составляет — 0,0034% Рв. Почти такое же среднее содержание в 20 мусковитах 0,0026%, а в девяти мусковитах только из изверженных пород — 0,0015% Рв. В полевых шпатах содержания свинца по К.Г. Ведеполу [14] выражаются такими цифрами: плагиоклаз 0,0010% Рв; санидин 0,0021%; калиевые полевые шпаты из главной кристаллизации 0,0027%; калиевые полевые шпаты пегматитов 0,010%; адуляры 0,0062%.

Более высокая валентность свинца, по сравнению с калием благоприятствует его гетеровалентному замещению калия в полевых шпатах и слюдах. Способность свинца замещать калий и кальций делает нецелесообразным сравнивать его распространенность с кларками этих элементов. Приведенные малые содержания свинца в огромной массе породообразующих минералов показывают, что очень большая доля его находится не в привычной нам сульфидной форме, а в окисной форме в силикатах.

Еще более, чем для свинца, силикатная форма нахождения характерна для таллия. Его сульфидные минералы (лорандит, вробаит, рагинит и др.) достаточно редки, зато некоторые слюды и полевые шпаты содержат сотые доли процента таллия [13].

Впервые спектроскопический таллий в нашей стране обнаружен в 1909 г. В.И. Вернадским, очень большой вклад в 1945–1952 гг. сделан южно-африканским ученым Л.Г. Аренсом, в 1952 г. в Канаде большая работа по геохимии таллия выполнена Д.М. Шоу [15], в 1958–1964 гг. преимущественно в сульфидных рудах геохимия таллия изучалась В.В. Ивановым [13], а в 1961 г. в магматических породах Кавказа таллий изучала Н.Т. Воскресенская [16].

Таллий в заметных количествах (даже до сотых долей процента!) концентрируется в микроклине, мусковите, флогопите, лепидолите, несколько меньше в ортоклазе и заметно ниже в альбите (10^{-3} — 10^{-4}) [13]. Он также присутствует в биотите, рубелите, сериците и ряде других минералов. Такому широкому вхождению таллия в силикатные минералы способствует не

только строение иона таллия и его размеры, но и другие кристаллохимические характеристики (электроотрицательность и т.д.).

Наиболее халькофильные элементы медь и серебро с их высокой поллизационной способностью (высокой степенью ковалентности связи) в эндогенных силикатных минералах присутствуют в заметно пониженных, часто необнаружимых концентрациях, особенно серебро. Несмотря на общую валентность со щелочными элементами и сравнительно большой размер своего иона ($1,23\text{\AA}$ для координационного числа 6 и $1,38\text{\AA}$ для координационного числа 8) серебро имеет значительно большую электроотрицательность (175 по А.С. Поваренных), чем натрий (118) и калий (100), что мешает их изоморфизму.

Таким образом, приведенные примеры убедительно свидетельствуют о том, что для количественного учета распространенности халькофильных элементов в земной коре их окисная форма в эндогенных силикатных минералах имеет существенное значение. Несмотря на 18-электронное строение внешней оболочки их катионов и обусловленную этим высокую степень ковалентности связи степень поляризации или, что то же, величина электроотрицательности, халькофильные элементы способны замещать собой литофильные, хотя и в очень ограниченном масштабе, тем более ограниченном, чем сильнее различаются их степени ионности связи. Однако не сама высокая степень ковалентности связи препятствует изоморфной смесимости, а различие степени ионности связи замещаемого и замещающего соединения. (Так, в халькозине часто присутствуют весьма заметные количества серебра). При этом, если более ковалентное соединение в той или иной степени способно изоморфно растворяться в более ионном, менее ковалентном соединении, то обратное явление — растворение более ионного соединения в ковалентном, видимо, запрещено. Это следует и из величин электроотрицательности элементов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Смит Ф. Гордон. Физическая геохимия. Перев. с англ., "Недра", М., 1968, с. 1-475.
2. Соболев В.С. Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах. — Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, 1948, № 2.
3. Ringwood A.E. The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. — The influence of electronegativity. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1955, vol. 7, p. 189-202, 242-254.
4. Поваренных А.С. О количественной оценке состояния химической связи в минералах. — ДАН СССР, 1956, т. 109, № 5.
5. Щербина В.В. Основы геохимии. "Недра", М., 1972, с. 1-296.
6. De Vore G.W. Crystal growth and the distribution of elements. — J. Geol., 1955, vol. 63, № 5, p. 471-494.
7. Нестеренко Г.В. Альмухамедов А.И. Геохимия дифференцированных графов. "Наука", М., 1973, с. 1-198.
8. Щербина В.В. Аномальные особенности цинка. — Геохимия, 1970, № 8, с. 998-1000.
9. Wedepohl K.H. Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1953, vol. 3, p. 93-142.

10. Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. 17. Висмут. - Изв. Акад. Наук, 1916, т. 10, № 15, с. 1323-1343.

11. Brooks R.R. & Ahrens L.H. Some observation on the distribution of Tl, Cd, and Bi in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of association with other elements. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1961, vol. 23, p. 100.

12. Дунин-Барковская Э.А. К геохимии висмута. - В кн.: Геохимические особенности рудообразующих и редких элементов эндогенных месторождений Чаткало-Кураминских гор. ФАН, Ташкент, 1971, с. 137.

13. Геохимия редких элементов, т. I. "Наука", М., 1964, с. 409-538.

14. Wederohl K.H. - Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1956, vol. 10, N 1/2, p. 69-148.

15. Шоу Д.М. Геохимия таллия. - В кн.: Геохимия редких элементов. М., 1959, с. 335-409.

16. Воскресенская Н.Т. Содержание таллия в магматических породах Большого Кавказа и некоторых других районов СССР. - Геохимия, 1961, № 7, с. 573-583.

ИЗМОРФИЗМ И СИММЕТРИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

В.М. Винокуров, Н.М. Низамутдинов,
Г.Р. Будка, Н.М. Гайнуллина

Согласно принципу Неймана [1] для кристалла с симметрией G_K разрешен лишь такой набор физических свойств, группа симметрии которых $G_{\phi, \sigma}$ включает в себя группу симметрии кристалла $G_{\phi, \sigma} \supseteq G_K$. В работе [2], исходя из этого принципа, симметрия кристалла определяется как группа пересечения симметрий, существующих у кристалла свойств, $G_K = (G_{\phi, \sigma, 1}, G_{\phi, \sigma, 2}, \dots, G_{\phi, \sigma, i}, \dots)$. Такое определение симметрии кристалла равноценно утверждению о том, что [3] симметрия геометрического строения для материальных систем выступает как минимальная симметрия связанных с данной структурой свойств и отношений.

Включение нового свойства $G'_{\phi, \sigma}$ в набор свойств $G_{\phi, \sigma, i}$ вообще изменяет этот набор. Однако при этом выполняется принцип Кюри [4], конкретнее рассмотренный Шубниковым в работе [5], а впоследствии в работах [3, 6]. В соответствии с этими принципами группа симметрии кристалла, испытывающего внешнее воздействие, определяется при некоторых ограничениях как высшая подгруппа групп симметрии кристалла без воздействия и накладываемого на него воздействия при заданном взаимном расположении элементов симметрии этих групп. Распространение принципа Кюри-Шубникова на случай взаимодействующих физических объектов (полей) проводится в работе [2], согласно которому симметрия пересечения при взаимодействии объектов сохраняется: $(G_{\phi, \sigma, 1}, G_{\phi, \sigma, 2}, \dots, G_{\phi, \sigma, i}, \dots, G'_{\phi, \sigma}) = (G_{\phi, \sigma, 1}, G_{\phi, \sigma, 2}, \dots, G_{\phi, \sigma, i-1}, G_{\phi, \sigma, i+1}, \dots, G'_{\phi, \sigma})$. Правая часть этого соотношения равна симметрии кристалла $[G'_K]$ после изменения набора свойств, а левая часть - пересечение симметрии исходного состояния кристалла и симметрии нового свойства $G'_{\phi, \sigma}$. Это соотношение обычно записывают в виде $G'_K = (G_K, G'_{\phi, \sigma})$.

Приведенные соотношения справедливы не только при изучении полиморфных переходов [2, 7], но также применимы и при изучении изоморфизма, проявляющегося в образовании точечных дефектов в кристаллах. Последовательное применение принципа Кюри - Шубникова показывает, что симметрия геометрического строения точечного дефекта соответствует симметрии точек одного из типов правильных систем точек, имеющих в пространственной группе кристалла. Такое соответствие дало возможность провести классификацию точечных дефектов во всех кристаллических структурах [8-10]. Принцип Кюри - Шубникова будет использован и в настоящей работе, цель которой - изучение возможных случаев распределения дефектов по правильным системам точек. Проведенная ниже классификация распределения дефектов в кристаллах основана на изучении групповых свойств смежных классов.

Смежные классы и системы транзитивности групп подстановок смежных классов. Если кристаллическое тело (фигура) обладает группой симметрии G_N , то его можно разбить на составляющие части, группа симметрий которых равна G_α или является ее подгруппой, т.е. $G_\alpha \subseteq G_N$. Такому разбиению соответствует математическое разложение группы G_N по подгруппе G_α :

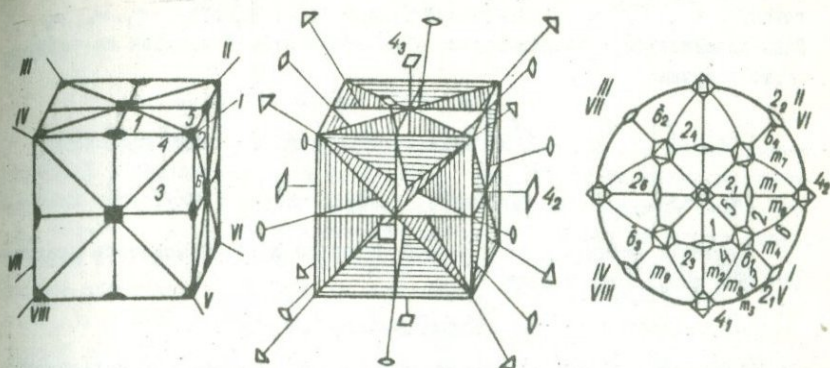
$$G_N = g_1^\alpha G_\alpha + g_2^\alpha G_\alpha + \dots + g_{N/\alpha}^\alpha G_\alpha = \sum_{i=1}^{N/\alpha} g_i^\alpha G_\alpha. \quad (1)$$

Каждое слагаемое $g_i^\alpha G_\alpha$ представляет определенный набор элементов группы G_N , число которых равно порядку g_α подгруппы G_α . Такое произведение принято [11] называть правым смежным классом. Наглядное разложение группы по подгруппе показано на рис. 1, где куб симметрии O_h разбит на 8 составляющих эквивалентных частей $f^I - f^{VIII}$, симметрия которых соответствует подгруппе C_{3v} . Каждая из этих частей в свою очередь может быть представлена как сумма 6 эквивалентных элементарных фигур $f_1 - f_6$ с симметрией C_1 . Если исходить из элементарной фигуры f_1 , то для того, чтобы получить часть f^I , требуется распространить ее, подействуя на нее всеми элементами подгруппы C_{3v} : $1, 3_1^2, 3_1, m_6, m_4, m_6$ (см. рис. 1). Число необходимых элементарных фигур при этом равно порядку $g_\alpha = 6$ подгруппы C_{3v} т.е.

$$f^I = 1 \cdot f_1 + 3_1^2 \cdot f_1 + 3_1 \cdot f_1 + m_6 \cdot f_1 + m_4 \cdot f_1 + m_6 \cdot f_1 = f_1 - f_6. \quad (2)$$

Для получения f^II из f^I , можно на одну любую (для примера на f_1) из фигур $f_1 - f_6$ подействовать следующими элементами группы G_N : $m_1, \bar{6}_3, \bar{6}_2^5, 2_5, 4_3^3, 4_2$. Можно поступить иначе: все фигуры ($f_1 - f_6$) отразить, например, на плоскости m_1 . В том и другом случае получается f^II . Сказанное можно представить в виде

$$m_1 \cdot f_1 + \bar{6}_3 \cdot f_1 + \bar{6}_2^5 \cdot f_1 + 2_5 \cdot f_1 + 4_3^3 \cdot f_1 + 4_2 \cdot f_1 = m_1 \cdot (f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6) = m_1 \cdot f^I = f^II. \quad (3)$$



группу $G_{\beta} = C_{4V}$ с элементами $I, 4_3, 4_3^2, 4_3^3, m_1, m_2, m_3, m_4$. Если подействуем последовательно элементами этой подгруппы на часть f^I , то получим

$$\begin{aligned} 1 \cdot f^I &= f^I, & 4_3^2 \cdot f^I &= f^{\bar{m}}, & m_1 \cdot f^I &= f^{\bar{H}}, & m_4 \cdot f^I &= f^{\bar{I}}, \\ 4_3 \cdot f^I &= f^{\bar{V}}, & 4_3^3 \cdot f^I &= f^{\bar{H}}, & m_2 \cdot f^I &= f^{\bar{V}}, & m_3 \cdot f^I &= f^{\bar{m}}. \end{aligned}$$

Сложение левых и правых частей отдельно дает возможность представить эти результаты в виде

$$C_{4V} \cdot f^I = 2f^I + 2f^{\bar{H}} + 2f^{\bar{m}} + 2f^{\bar{V}}.$$

Такой же результат получается при действии элементов подгруппы C_{4V} на части $f^{\bar{H}}, f^{\bar{m}}, f^{\bar{V}}$. Действие на части $f^{\bar{V}}, f^{\bar{H}}, f^{\bar{m}}, f^{\bar{m}}$ элементами этой же подгруппы приводит к одному и тому же результату: $2f^{\bar{V}} + 2f^{\bar{H}} + 2f^{\bar{m}} + 2f^{\bar{m}}$. Из этих выражений следует, что

$$\begin{aligned} C_{4V} \cdot f^I &= C_{4V} \cdot f^{\bar{H}} = C_{4V} \cdot f^{\bar{m}} = C_{4V} \cdot f^{\bar{V}}, \\ C_{4V} \cdot f^{\bar{V}} &= 4C_{4V} \cdot f^{\bar{H}} = C_{4V} \cdot f^{\bar{m}} = C_{4V} \cdot f^{\bar{m}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Действием элементов подгруппы C_{4V} фигура f , разбитая на части с симметрией C_{3V} , подразделяется на две более крупные части $f^{I-\bar{V}}$ и $f^{\bar{H}-\bar{m}}$ с симметрией C_{4V} , т.е. $C_{4V} \cdot f = C_{4V} (f^I + f^{\bar{H}} + f^{\bar{m}} + f^{\bar{V}}) + C_{4V} (f^{\bar{H}} + f^{\bar{m}} + f^{\bar{V}} + f^{\bar{m}})$. Так как $f = 0_{\beta} \cdot f_1$, а $f^{\bar{H}}, f^{\bar{m}}$ получаются из f_1 при действиями элементами, входящими в соответствующие смежные классы, то последнее выражение можно представить в форме

$$\begin{aligned} C_{4V} \cdot 0_{\beta} f_1 &= [(C_{4V} \cdot C_{3V}) f_1 + (C_{4V} \cdot m_1 C_{3V}) f_1 + \\ &+ (C_{4V} \cdot m_3 C_{3V}) f_1 + (C_{4V} \cdot m_2 C_{3V}) f_1] + \\ &+ [(C_{4V} \cdot m_3 C_{3V}) f_1 + (C_{4V} \cdot 4_3^2 C_{3V}) f_1 + \\ &+ (C_{4V} \cdot 2 C_{3V}) f_1 + (C_{4V} \cdot 4_3^2 C_{3V}) f_1]. \end{aligned} \quad (8)$$

Набор элементов из группы G_{κ} , получаемый как умножение элементов смежного класса $g_i^{\alpha} G_{\alpha}$ на все элементы некоторой подгруппы G_{β} (не обязательно отличной от G_{α}), называется двойным смежным классом и обозначается следующим образом: $(G_{\beta} g_i^{\alpha} G_{\alpha})$, а само выражение вида (8) известно как разложение произведения произведения $G_{\beta} G_{\kappa}$ по двойному модулю (G_{β}, G_{α}) [12, 13].

Учитывая (7), выражение (8) можно записать в виде

$$C_{4v} \cdot O_h \cdot f_1 = 4(C_{4v} \cdot C_{3v})f_1 + 4(C_{4v} \cdot m_3 C_{3v})f_1 \quad (9)$$

ИЛИ

$$C_{4v} \cdot O_h = 4(C_{4v} \cdot C_{3v}) + 4(C_{4v} \cdot m_3 C_{3v}).$$

Число различных двойных смежных классов (равное 2 в случае нашего примера) в разложении $G_{\rho} \times K_{\kappa} (C_{4v} O_h)$ показывает на число неэквивалентных частей всей фигуры относительно действий элементов подгруппы $G_{\rho} (C_{4v})$, если эти неэквивалентные части состоят из других эквивалентных относительно этой же подгруппы более мелких частей, полученных из элементарной фигуры f_1 при помощи элементов подгруппы $G_{\alpha} \times K (C_{3v})$. Коэффициенты n_{α}^{β} (4 и 4) при двойных смежных классах $G_{\rho} G_{\alpha}^{\beta} G_{\alpha} (C_{4v} C_{3v})$ и $(C_{4v} m_3 C_{3v})$ показывают, что i неэквивалентная часть состоит из n_{α}^{β} эквивалентных относительно C_{4v} более мелких частей, полученных только что указанным образом. Физически рассмотренный пример нагляднее можно представить как наложение однородно внешнего электрического поля по оси C_4 на кристаллическое тело симметрии O_h , составленное предварительно из восьми частей с симметрией C_{3v} . Наложение электрического поля по оси C_4 понижает симметрию тела от O_h до C_{4v} . При этом составляющие тело части с симметрией C_{3v} после наложения электрического поля будут обладать более низкой симметрией — C_3 . Само тело будет состоять из двух половин, каждая из которых состоит из четырех эквивалентных (относительно действий элементов C_{4v}) частей, симметрия которых под действием электрического поля также понижена от C_{3v} до C_3 .

К вычислению коэффициентов n_{α}^{β} в разложении (9) можно подойти иначе. Возвращаясь к нашему примеру можно сказать, что действие элементов подгруппы C_{4v} только переставляет части $f^I - f^{VIII}$ в каждой из больших частей $(f^I + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{IV}) = f^{I-\bar{I}}$ и $(f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{\bar{III}} + f^{VI}) = f^{I-\bar{II}}$, оставляя последние инвариантными, т.е.

$$1 \cdot (f^I + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{IV} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{\bar{III}} + f^{VI}) = (f^I + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{IV}) + (f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{\bar{III}} + f^{VI}),$$

$$4_2 \cdot (f^I + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{IV} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{\bar{III}} + f^{VI}) = (f^{IV} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{\bar{III}}) + (f^{VI} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{IV}),$$

$$4_3 \cdot (f^I + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{IV} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}} + f^{\bar{III}} + f^{VI}) = (f^{\bar{II}} + f^{IV} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{III}}) + (f^{\bar{III}} + f^{VI} + f^{\bar{I}} + f^{\bar{II}})$$

и так далее.

Заменяя части $f^I - f^{IV}$ и $f^{\bar{I}} - f^{VI}$ соответствующими смежными классами, получаем множество смежных классов группы O_h по подгруппе C_{3v} , разбиваемое на две подсистемы смежных классов, каждая из которых яв-

яется инвариантной относительно действий элементов подгруппы C_{4v} . Действие элементов подгруппы C_{4v} на смежные классы инвариантной системы сводится только к их перестановке. При этом каждому элементу $g \in C_{4v}$ соответствует перестановка $\pi(g)$ смежных классов:

$$\pi(I) = \begin{pmatrix} C_{3v} + m_1 C_{3v} + m_5 C_{3v} + m_2 C_{3v} + m_3 C_{3v} + A_2^2 C_{3v} + \bar{E} C_{3v} + A_1^2 C_{3v} \\ C_{3v} + m_1 C_{3v} + m_5 C_{3v} + m_2 C_{3v} + m_3 C_{3v} + A_2^2 C_{3v} + \bar{E} C_{3v} + A_1^2 C_{3v} \end{pmatrix},$$

$$\pi(A_2) = \begin{pmatrix} C_{3v} + m_1 C_{3v} + m_5 C_{3v} + m_2 C_{3v} + m_3 C_{3v} + A_2^2 C_{3v} + \bar{E} C_{3v} + A_1^2 C_{3v} \\ m_2 C_{3v} + C_{3v} + m_1 C_{3v} + m_5 C_{3v} + A_1^2 C_{3v} + m_3 C_{3v} + A_2^2 C_{3v} + \bar{E} C_{3v} \end{pmatrix}$$

и так далее.

Перестановки $\pi(g)$ образуют группу подстановок P множества \mathcal{L} правых смежных классов группы G_K по подгруппе G_α . При этом множество S_α распадается на непересекающиеся классы-системы транзитивности группы P следующим образом [12]: смежные классы S_i и S_j относятся в одну систему, если в группе P содержится хотя бы одна подстановка, переводящая S_i в S_j . Такое отношение является отношением эквивалентности смежных классов. Отношение эквивалентности, установленное во множестве смежных классов, будет справедливым и для множества, элементы которого поставлены в однозначное соответствие со смежными классами.

Множество S_α определяется группой G_K и ее подгруппой G_α , а группа подстановок $P_{\beta\alpha}$ определяется кроме того и подгруппой G_β группы G_K . В работе [14] вычислены число систем транзитивности и число смежных классов в каждой из них для 32 кристаллографических групп и для всевозможных подгрупп G_α и G_β . В табл. 1-5 приведены результаты для точечных групп D_{3d} , D_3 , C_{3i} , D_{2h} , C_{2h} , к которым относятся обсуждаемые ниже структуры. Для centrosодержащих групп приводятся результаты, вычисленные при centrosодержащих подгруппах G_α и G_β , необходимых для анализа спектров ЭПР. В столбцах G_α , g , $оси$, K_M записаны соответственно международные и шенфлисовские обозначения точечных групп, их порядки, направления элементов симметрии [10] и индекс подгруппы $G_\alpha - K_M$, а также разложения множества K_α смежных классов по системам транзитивности для всех подгрупп G_α при всех указанных во второй строке подгрупп G_β . Индексы K_β подгрупп G_β выписаны в третьей строке. Если несколько систем имеют одинаковое число смежных классов, то результаты записаны в виде произведения. При этом первый множитель показывает число смежных классов в этих системах. Разложение имеет вид:

Таблица 1

$D_{3d} - 3m - 6m$						E_A			
G_A	g	Оси +++	K_B K_M						
				D_{3d} 1	C_{3i} 2	C_{2h} 3	C_i 6		
$3m, 32, 3m$	D_{3d}, D_3, C_{3v}	12,66	(+)60+	I	I	I	I	I	
$\bar{3}, 3,$	C_{3i}, C_3	6, 3	- - +	2	2	I·2	2	I·2	
$2/m, 2,$	C_{2h}, C_2, C_s	4,2,2	(+) - -	3	3	3	I+2	I·3	
$1, 1$	C_i, C_1	2, I	- - -	6	6	3·2	2·3	I·6	

Таблица 2

$D_3 - 32 - 3:2$		E_A					
G_A	g	Оси +++	K_B K_M				
				D_3 1	C_2 2	C_2 3	C_2 6
32 D_3	6	(+)60+	I	I	I	I	I
3 C_3	3	- - +	2	2	I·2	2	I·2
2 C_2	2	(+) - -	3	3	3	I+2	I·3
1 C_1	1	- - -	6	6	3·2	2·3	I·6

Таблица 3

$C_{3i} - 3 - \bar{6}$				E_A	
G_A	g	Оси +++	K_B K_M		
				C_{3i} 1	C_i 3
$\bar{3}, 3$	C_{3i}, C_3	6,3	- - +	I	I
$\bar{6}, 1$	C_i, C_1	2, I	- - -	3	I·3

Таблица 4

$D_{2h} - mmm - m - 2: m$		E_A					
G_A	g	Оси +++	K_B K_M				
				D_{2h} 1	C_{2h} 2	C_{2h} 2	C_i 4
$mmm, 222, m$	D_{2h}, D_2, C_{2v}	8,4,4	+ + +	I	I	I	I
$2/m, 2, m$	C_{2h}, C_2, C_s	4,2,2	- - +	2	2	I·2	2
$2/m, 2, m$	C_{2h}, C_2, C_s	4,2,2	+ - -	2	2	I·2	2
$2/m, 2, m$	C_{2h}, C_2, C_s	4,2,2	- + -	2	2	2	I·2
$\bar{1}, \bar{1}$	C_i, C_1	2, I	- - -	4	4	2·2	2·2

Таблица 5

$C_{2h} - 2/m - 2: m$		E_A			
G_A	g	Оси +++	K_B K_M		
				C_{2h} 1	C_i 2
$2/m, 2, m$	C_{2h}, C_2, C_s	4,2,?	- + -	I	I
$\bar{1}, \bar{1}$	C_i, C_1	2, I	- - -	2	I·2

$K_A = \sum_i n_i^{A1} = \sum_i n_i^{A1'} \cdot \varphi_i^{A1'}$. Слагаемые n_i^{A1} совпадают с коэффициентами при двойных смежных классах в разложении вида (9).

Классификация распределения точечных дефектов по позициям правильной системы точек. Типы α правильных систем точек (ПСТ) определяются пространственной группой G_0 и характеризуются группой локальной симметрии G_α , ориентацией ее элементов симметрии и элементарной ячейке относительно кристаллографических направлений [15]. Каждую правильную систему точек типа α можно подразделить на K_α эквивалентных подсистем. Точки одной подсистемы связаны элементами инвариантной подгруппы T-трансляций группы G_0 и дают одно и то же свойство в эксперименте над материальной системой и являются тождественными в этом смысле. Фактор-группа $F = G_0 / T$ и точечная группа симметрии G_K кристалла являются изоморфными по групповым свойствам [16]. Последнее дает возможность перенести изучение свойств симметрии правильных систем точек на изучение точечной группы G_K . Число подсистем K_α в правильной системе точек типа α равно индексу подгруппы G_α в G_K , $K_\alpha = g_K / g_\alpha$, где g_K и g_α - соответственно порядки группы G_K и подгруппы G_α . Другими словами, оно равно числу смежных классов по подгруппе G_α группы G_K .

Группа симметрии G_α дефекта является одной из подгрупп группы G_K , возможных в структуре данной пространственной группы. Дефекты, локальная симметрия которых совпадает с локальной симметрией точек правильной системы типа α , образуют систему дефектов типа α . Вся система этих дефектов подразделяется на K_α подсистем, как и правильная система точек типа α . Дефекты одной подсистемы распределены элементарными трансляциями $t_A(n_i, n_j, n_k) = n_i \sigma_1 + n_j \sigma_2 + n_k \sigma_3$ ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ - базисные векторы трансляций) инвариантной подгруппы T, однако сами эти трансляции не образуют подгруппу. Пространственное распределение дефектов типа α одного какого-нибудь вида γ можно задать некоторыми элементами вида $g_1^{ar} \sum_{i,j,k} t_{i,j,k}^1(n_i, n_j, n_k)$, $g_2^{ar} \sum_{i,j,k} t_{i,j,k}^2(n_i, n_j, n_k)$, ..., $g_{K_\alpha}^{ar} \sum_{i,j,k} t_{i,j,k}^{K_\alpha}(n_i, n_j, n_k)$ из элементов пространственной группы, которые сами по себе не удовлетворяют определению групповых свойств. Элементы $g_1^{ar}, g_2^{ar}, \dots, g_{K_\alpha}^{ar}$ являются элементами пространственной группы, которые не входят в инвариантную группу T. Эти элементы можно выбрать так, чтобы набор их поворотных частей совпадал с набором элементов представителей смежных классов в разложении группы G_K по подгруппе G_α .

Итак, как и в случае правильной системы точек, подсистеме тождественных дефектов типа α ставится в соответствие смежный класс в группе G_K , по подгруппе G_α , а системе дефектов типа α - разложение группы G_K по подгруппе G_α . В этом смысле все результаты, исходящие из групповых свойств смежных классов группы G_K , могут быть использованы при изучении дефектов в кристаллах.

Кристаллохимически эквивалентные дефекты относятся к позициям одной правильной системы точек. Однако дефекты в общем случае могут в равной степени заселять позиции различных подсистем одной и той же ПСТ,

понижая симметрию всей структуры, относящейся к группе G_K . Основной причиной образования дефектов в различном количестве в подсистемах одной и той же ПСТ является анизотропия, проявляющаяся в момент роста кристалла. Точки, эквивалентные в идеальном кристалле, могут быть неэквивалентными на грани растущего кристалла в смысле трансляционных и поворотных преобразований. Последнее может привести к кристаллохимической неэквивалентности одних и тех же атомов как в параллельных, так и перпендикулярных направлениях к грани. Поворотные и трансляционные поверхностные неэквивалентности могут понизить симметрию всей структуры как в смысле однородности распределения дефектов, так и в отношении их анизотропии.

Элементы симметрии, сохранившиеся при понижении симметрии идеального кристалла, образуют группу, совпадающую с одной из подгрупп G_B группы G_K . Для того, чтобы представить все возможные случаи распределения дефектов по позициям подсистем ПСТ, необходимо рассмотреть все случаи сохранения действия элементов подгрупп группы G_K идеального кристалла. Считая разную степень заселенности подсистем ПСТ как цвет группы, который сохраняется одной из подгрупп группы G_K , в работе [14] классификация дефектов по симметрии их распределения по подсистемам ПСТ сводилась к рассмотрению подмножеств смежных классов групп цветной симметрии Виттке-Гарридо [17].

Основным допущением, позволяющим классифицировать дефекты по их симметрии распределения по подсистемам ПСТ, является следующее. Распределению дефектов (в одинаковой степени заселенности) согласно симметрии G_B в n подсистемах правильной системы точек типа α в кристаллической структуре вида симметрии G_K ставится в соответствие одна система транзитивности группы подстановок P_B , состоящая из n смежных классов группы G_K по подгруппе G_α . Последнее сводит эту классификацию к рассмотренному выше разложению множества S_α смежных классов группы G_K на системы транзитивности группы подстановок P_B для каждой подгруппы G_B , соответствующей пониженной симметрии распределения дефектов.

Изучение распределения дефектов по подсистемам ПСТ методом ЭПР.

Группа симметрии угловой зависимости спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) всегда включает центр инверсии [18, 19]. Допустим, что наблюдается спектр ЭПР от дефекта с локальной симметрией G_α в кристаллической структуре вида симметрии G_K . Не останавливаясь на возможных ограничениях, вытекающих из соотношений системы и ее частей, подробно рассмотренных в [3], при анализе спектров ЭПР вместо точечной группы G_K и ее подгруппы G_α примем соответствующую группу Лауэ симметрии G_{KL} и подгруппу $G_{\alpha L}$ группы G_{KL} . При этом между смежными классами подгруппы $G_{\alpha L}$ группы G_{KL} и возможными спектрами ЭПР можно установить следующий изоморфизм (изоморфизм с точностью класса Лауэ):

$$G_K \rightarrow G_{K\lambda} \leftrightarrow G_{K\mu\sigma}$$

$$G_\alpha \rightarrow G_{\alpha\lambda} \leftrightarrow G_{\alpha\sigma}$$

$$K_\alpha \rightarrow K_{\alpha\lambda} \leftrightarrow K_{\alpha\mu}$$

В этих обозначениях $G_{K\mu\sigma}$ — группа симметрии полного спектра от системы дефектов типа α , $G_{\alpha\sigma}$ — группа симметрии одного спектра от дефектов одной подсистемы типа α , а $K_{\alpha\lambda} = g_{K\lambda} / g_{\alpha\lambda} \rightarrow$ — символ гомоморфного отображения, \leftrightarrow — символ изоморфного отображения [20]. Такого рода изоморфизм дает возможность изучать методом ЭПР распределение парамагнитных дефектов в кристаллах с точностью Лауэ симметрии. Указанные соответствия являются исходными при изучении кристаллических структур методом ЭПР. Различной степени заселенности подсистем ПСТ типа α дефектами соответствует различная интенсивность спектров ЭПР, обязанных этим дефектам. Различная заселенность подсистем дефектами может привести при недостаточной чувствительности спектрометра также к тому, что экспериментально обнаруженная магнитная кратность $K_{\alpha\mu}$ может быть отличной от ожидаемой.

Различная заселенность дефектами позиций подсистем одной и той же ПСТ замечена и обсуждена при изучении спектров ЭПР ионов Gd^{3+} в корунде [21]. Авторы отметили, что относительные интенсивности спектров менялись от образца к образцу с изменением условий роста. Корунд (Al_2O_3) кристаллизуется в пространственной группе $D_{3d}^6 - R_{3c}$. В работе [21] сообщалось о двух наблюдаемых спектрах ЭПР от кристаллохимически эквивалентных ионов Gd^{3+} . Соответственно этому ($K_{\alpha\mu} = 2$), исходя из данных пространственной группы корунда D_{3d}^6 [11], можно утверждать, что группами локальной симметрии ионов Gd^{3+} в корунде могут быть позиции с симметрией C_{3i} или C_3 . Поскольку спектры ЭПР отличались по интенсивности, то, как следует из табл. 1-5, распределение ионов Gd^{3+} оказалось таковым, при котором в группе D_{3d}^6 сохраняются элементы подгруппы C_{3i} или C_3 . При двух других возможных случаях, $G_\beta = D_{3d}^6$ или $G_\beta = C_{2h}$, спектры ЭПР с $K_{\alpha\mu} = 2$ от системы кристаллохимически эквивалентных парамагнитных центров, отличающиеся только интенсивностью, наблюдаться не могут.

В этих же кристаллах наблюдались спектры с $K_{\alpha\mu} = 2$ от ионов Fe^{3+} , однако они имели одинаковую интенсивность. Последнее показывает такое распределение ионов Fe^{3+} в корунде, которое сохраняет подгруппы $G_\beta = D_{3d}^6$ или $G_\beta = C_{2h}$. Отметим, что симметрия распределения дефектов — ионов Gd^{3+} и Fe^{3+} в корунде не совпадают.

Более детально изученным кристаллом, в котором наблюдались спектры ЭПР с различной интенсивностью является кварц [22-25]. Кварц кристаллизуется в пространственной группе $D_3^2 - R_{3, 21} (u D_3^6)$. В этой про-

пространственной группе имеется три типа правильных систем точек [10]: 2(a, б) с локальной симметрией C_2 , 1(c) - с локальной симметрией C_1 . Если парамагнитные ионы относятся к системе дефектов типа (а) или (в), то наблюдаются спектры с $K_{\alpha M} = 3$. В случае парамагнитных дефектов типа 1(c) наблюдаются спектры с $K_{\alpha M} = 6$. В работе [25] наблюдались спектры ионов Fe^{3+} в кварце (в аметисте) с магнитными осями по двойным осям кристалла. Следовательно, магнитная кратность спектров $K_{\alpha M} = 3$ и ионы Fe^{3+} занимают позиции, относящиеся к правильной системе точек (а) или (в). Заселенность одного из трех эквивалентных положений превышала заселенность двух других в 2-3 раза. Из табл. 1-5 для группы D_3 следует, что разная заселенность подсистем ПСТ типа (а) и (в) наблюдается при $G_{\beta} = C_2$ или $G_{\beta} = C_1$. В случае $G_{\beta} = C_2$ заселенность подсистем описывается разложением $K_{\alpha} = 1+2$. Соответственно этому, два спектра ЭПР имеют одинаковую интенсивность, а один - отличную от первых двух спектров. Во втором возможном случае ($G_{\beta} = C_1$) все три спектра имеют различную интенсивность согласно разложению $K_{\alpha} = 1:3 = 1+1+1$. Поскольку в [25] не приводятся конкретные значения относительных интенсивностей от одних и тех же переходов этих спектров, остается только заметить, что кристаллы имели одно из двух возможных распределений дефектов, соответствующих $G_{\beta} = C_2$ или $G_{\beta} = C_1$. Отжиг кристаллов приводил к выравниванию различия в интенсивности спектров ЭПР, что можно объяснить повышением симметрии распределения дефектов до одной из возможных групп $G_{\beta} = C_3$ или $G_{\beta} = D_3$.

В работах [23, 24] изучены спектры ЭПР от дефектов "алюминиевых" центров, имеющих разные интенсивности магнитносопряженных спектров. Наблюдаемый спектр ЭПР в дымчатом кварце состоял из шести групп по шесть линий в каждой. Наличие шести линий в каждой группе связано со сверхтонким взаимодействием парамагнитного иона с ядром примесного иона Al^{27} . Отжиг кристаллов выравнивает интенсивности линий различных групп. Поскольку, как следует из эксперимента, $K_{\alpha M} = 6$, то различную интенсивность спектров ЭПР можно связать с одним из трех возможных случаев, при которых сохраняющимися подгруппами симметрии будут $G_{\beta} = C_3$, или $G_{\beta} = C_2$, или $G_{\beta} = C_1$.

Нами наблюдались спектры ЭПР различной интенсивности от кристаллохимически эквивалентных ион-радикалов в кристаллах фенакита (Be_2SiO_4), гердерита ($CaBePO_4F$), барита ($BaSO_4$). ЭПР дефектных центров в структуре фенакита изучался в работах [26-28]. В них описаны и идентифицированы ион-радикалы $PO_4^{\cdot-}$, $SiO_4^{\cdot-}$ и др. Магнитная кратность всех центров $K_{\alpha M} = 3$. В соответствии с пространственной группой $C_{3i}^2 - R\bar{3}$ фенакита и $K_{\alpha M} = 3$ дефекты занимают позиции правильной системы точек одного из трех типов: 2(d) с локальной симметрией C_1 и 1(f) с локальной симметрией C_1 . Различие в интенсивности

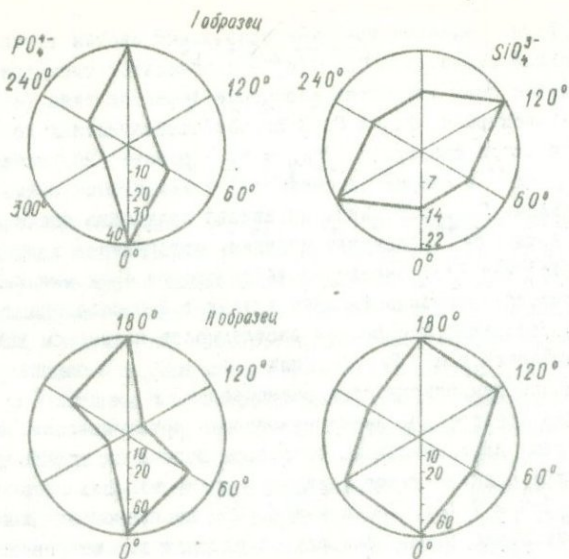


Рис. 2. Диаграмма интенсивности линий поглощения, снятая при $H \perp C$ для центров FeO_4^{2-} и SiO_4^{2-} в двух разных образцах фенакита.

ности одинаковых линий магнитносопряженных спектров меняется от образца к образцу (см. рис.2). Отжиг кристаллов (~ 50 час при температуре $800^\circ C$) не привел к заметному выравниванию интенсивности спектров ЭПР. Как следует из табл. I-5 для группы $e_{3f} - \bar{f}$ возможно два случая: $g_{\beta} = g_{3i}$, $g_{\beta} = g_i$. Наблюдение спектров разной интенсивности дает основание допустить, что реализуется второй случай, т.е. $g_{\beta} = g_i$. Отметим и то, что разная интенсивность спектров также соответствует возможному случаю, при котором $g_{\beta} = g_i$.

Рассмотрим подробнее возможность различной заселенности позиций разных подсистем ПСТ I (f) - C_1 , на примере структуры фенакита (рис.3) Структура фенакита представляет [29] трехмерную связь из тетраэдров SiO_4 и BeO_4 , размеры которых почти равны. Атомы образуют ряды по оси C , находясь почти точно один под другим на расстоянии $c/3$, имеются три различных сорта таких рядов. Один ряд составлен из атомов металла, второй - из атомов O_I, O_{II}, O_{III} (см. рис.3), а третий образован из эквивалентных атомов, находящихся почти на винтовой оси третьего порядка. На рис. 3 хорошо выделяются большие открытые каналы, внутри

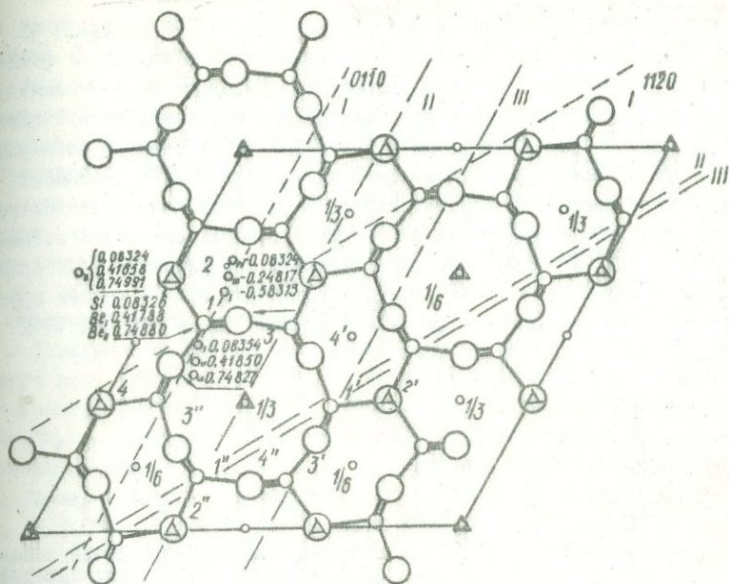


Рис. 3. Проекция структуры фенакита на плоскость (0001).

которых проходят тройные оси. Как следует из спектров ЭПР [26-28], атомы фосфора замещают атомы кремния. Рассмотрим слои I, II, III, параллельные сеткам (010), проходящие через эквивалентные относительно тройной оси атомы Si, пронумерованные как I, I', I''. Допустим, что растущей гранью кристалла является грань (010). При образовании слоя I атом I кремния подходит к атомам 2 и 4 кислорода. К атому I-Si в последующее время подойдет пара 3 почти эквивалентных атомов кислорода. Образование слоя II сопровождается отложением на грани атома I''-Si, который подходит к паре почти эквивалентных кислорода, с последующим подходом к I''-Si атомов 2'' и 4'', находящихся на различных расстояниях от слоя II. Атом I'-Si входит в структуру при образовании слоя III после вхождения атома 4 кислорода. В последующее время к атому I' подходит пара атомов 3' и атом 2' кислорода. Пара атомов 3' и атом 2' находятся на различных расстояниях от слоя III. Для всех трех атомов I, I', I'' кремния условия, существующие на грани до и после вхождения их в структуру являются различными. Из структуры следует, что условия вхождения в структуру атомов I, I', I'' кремния также и через грань (1120) будут различными. Данные табл. 1-5 для группы C_{3i} показывают, что общая заселенность подсистем ПСТ дефектами происходит только при росте кристалла через грань пинакоида. Однако

грани (0001) не встречаются на минералах фенакита [30]. Исходя из высокой анизотропии связей тетраэдров между собой в структуре фенакита, можно ожидать, что различная заселенность подсистем дефектами является более вероятным процессом. Эксперимент подтверждает это ожидание. На рис. 4 приведена слабо (-) полевая часть спектра ион-радикала ρO_4^{4-} при произвольном направлении магнитного поля в плоскости (0001). Интенсивности спектров являются мерой заселенности подсистем дефектами. На рис. 2 приведена диаграмма интенсивности линий поглощения центров ρO_4^{4-} и SiO_4^{3-} в двух образцах при эквивалентных ориентациях кристалла в поле $H \perp C$. Из диаграммы видно, что разная заселенность позиций наблюдается для обоих дефектов вида ρO_4^{4-} и SiO_4^{3-} .

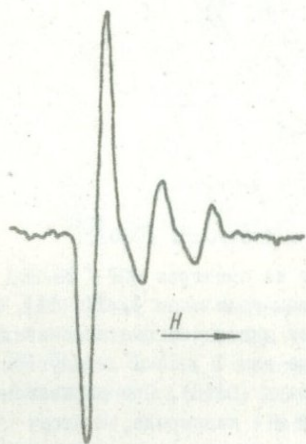


Рис. 4. Слабополевая часть спектра ион-радикала ρO_4^{4-} при произвольном направлении поля в плоскости (0001).

Спектр ЭПР в гердерите ($CaVe\rho O_4 [F, OH]$) состоит из двух групп ($K_{AM} = 2$) по четыре линии в каждой. Этот спектр приписан ионам O^- , замещающим ионы F^- в тетраэдре $VeO_4 F [31]$. Кроме этих линий, наблюдается также две одиночные линии ($K_{AM} = 2$), обязанные другому виду центров O^- (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

$O^- [32]$	O^-
$g_z = 2,0013$	$g_z = 2,0027$
$g_x = 2,0408$	$g_x = 2,0426$
$g_y = 2,0197$	$g_y = 2,02$
$K_{AM} = 2$	$K_{AM} = 2$
$I_1 : I_2 = 1 : 1 = 1$	$I_1 : I_2 = 1 : 1,9 \approx 0,5$

Отсутствие дополнительных линий у этого спектра связано с тем, что тетраэдр, к которому принадлежит ион O^- , не содержит ионы Be и P . Из табл. 6 следует, что спектры, описанные в [31], имеют одинаковые интенсивности, в то время спектры без дополнительных линий имеют разные интенсивности, отношение которых достигает 0,5. Гердерит кристаллизуется в пространственной группе $C_{2h}^5 - P2_1/a$, в которой имеются ПСТ следующих пяти типов: $4(\alpha-d) - C_i$, $1(e) - C_i$. Парамагнитные центры, относящиеся к любому из этих типов, дают спектры с магнитной кратностью $K_{\alpha M} = 2$. Из табл. 1-5 следует, что в группе C_{2h} имеется два с точностью классов Лауэ возможных распределения дефектов: $G_{\beta} = C_{2h}$ и $G_{\beta} = C_i$. Опыт показывает, что в структуре гердерита одновременно реализуется оба возможных случая.

Спектры с магнитной кратностью $K_{\alpha M} = 2$ разной интенсивности от одного вида центров обнаружены и в образцах барита. Соответственно пространственной группе $D_{2h}^{16} - Pnma$, в которой кристаллизуется $BaSO_4$, спектры с $K_{\alpha M} = 2$ обязаны дефектам типа I (с), имеющим локальную симметрию $C_{\alpha} = C_{\beta}$. Изучаемый спектр характеризуется следующими главными значениями g -тензора: $g_x = 2,000$, $g_y = 2,0086$, $g_z = 2,0685$. В исследованных нами монокристаллах барита отношение интенсивности менялось от I:2 до I:10. Табл. 1-5 для группы D_{2h} , к которой относится пространственная группа барита, показывает, что распределение этого вида дефектов соответствует одному из двух возможных случаев: $G_{\beta} = C_{2h}(-+-)$ или $G_{\beta} = C_i$. В исследованных образцах барита наряду с описанным выше спектром, приписанным ион-радикалу SO_4^- , наблюдается также множество других центров ЭПР от различных дефектов, имеющих одинаковую интенсивность линий спектров ЭПР.

Приведенные примеры показывают, что характер распределения дефектов по подсистемам правильных систем точек зависит от многих факторов: и от начальных условий образования, и от последующих воздействий среды на кристалл. Во всех случаях симметрия структур, т.е. геометрия распределения основных химических элементов, является определяющей для многих свойств дефектообразования. Изучение свойств симметрии основной структуры, а также получаемые из них при некоторых допущениях выводы позволяют заранее представить все возможные случаи распределения дефектов.

Изоморфизм — однозначное соответствие (отображение) свойств при определенном однородном условии их проявления. С точки зрения эксперимента важным является определение отражения условия изоморфизма на результаты исследования, полученные данным экспериментальным методом. Свойства симметрии среды (поля воздействия), в которой растет кристалл, свойства симметрии кристалла, подвергавшегося этому воздействию среды, а также свойства симметрии изучаемой физической величины (спектров ЭПР, ЯМР и др.) позволяют более полно представить ожидаемые результаты взаимо-

действия среды и кристалла, а также возможности экспериментального метода при изучении конкретных вопросов данного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Най Д. Физические свойства кристаллов. "Мир", М., 1967.
2. Копчик В.А. - Кристаллография, 1960, т. 5, с. 932.
3. Шубников А.В., Копчик В.А. Симметрия в науке и искусстве. "Мир", М., 1972.
4. Кюри П. Избранные труды. "Наука", М.-Л., 1966.
5. Шубников А.В. - УФН, 1956, т. 59, с. 591.
6. Копчик В.А. - Кристаллография, 1957, т. 2, с. 99.
7. Желудев И.С., Шувалов Л.А. - Кристаллография, 1956, т. 1, с. 681.
8. Мейльман М.Л. Спектры ЭПР точечных дефектов и симметрия кристаллографических структур. Автореф. канд. дис. М., 1968.
9. Мейльман М.Л. - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
10. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Винокуров В.М. - В кн.: Состав, структура и свойства минералов. Изд. КГУ, Казань, 1973.
11. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. "Мир", М., 1966.
12. Курш А.Г. Теория групп. "Наука", М., 1967.
13. Холл М. Теория групп. ИЛ, М., 1962.
14. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Гайнуллина Н.М., Винокуров В.М. - В кн.: "Физические свойства минералов и горных пород. Изд. КГУ, Казань" (в печати).
15. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, V.1, Berlin, 1935.
16. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. "Наука", М., 1972.
17. Wittke O., Garrido J. Bul. Soc. France Min. Crist., 1959, vol. 82, p. 223.
18. Альтшулер А.С., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс элементов промежуточных групп. "Наука", М., 1972.
19. Леушин А.М. - В кн.: Парамагнитный резонанс. Изд. КГУ, Казань, 1964.
20. Копчик В.А. Шубниковские группы. Изд. МГУ, 1966.
21. Geschwind Z., Remick J.P. Phys. Rev., 1961, vol. 122, p. 757.
22. Цинобер Л.И. и др. - Крист., 1967, т. 12, с. 41.
23. Цинобер Л.И. и др. - ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 676.
24. Самонлович М.И. и др. - Кристаллография, 1968, т. 13, с. 850.
25. Ченцова Л.Г. и др. - Кристаллография, 1966, т. 11, с. 236.
26. Lozycowski H., Wilson R.G., Holij F. - J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 2309.
27. Самонлович М.И. и др. - ЕСХ, 1970, т. 10, с. 429.
28. Винокуров В.М., Гайнуллина Н.М., Евграфова Л.А., Низамутдинов Н.М. - В кн.: Физика минералов. Изд. КГУ, Казань, 1971.
29. Захариасен В.Х. - Кристаллография, 1971, т. 16, с. 1161.
30. Определитель минералов, т. 1. ГОНТИ, Л.-М., 1939.
31. Низамутдинов Н.М. и др. - Геохимия, 1971, № 3, с. 361.

МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ИЗОМОРФИЗМА

А.Л. Косой, В.А. Франк-Каменецкий

До недавнего времени основным объектом минералогических исследований был валовой химический состав минерала. Многочисленные работы позволили установить, что состав минералов является важным типоморфным признаком, позволяющим решать многие геологические задачи.

Прецизионные структурные исследования минералов, выполненные в последние годы [10, 11, 15 - 18, 21], показали, что практически во всех изученных структурах изоморфные элементы распределены в разных количественных соотношениях между несколькими правильными системами точек, структурными позициями, причем заселение позиций может изменяться в значительных пределах в зависимости от термодинамических параметров при постоянном валовом составе. Эти успехи позволяют углубить и расширить понятие химического состава минерала на содержимое всех правильных систем точек в кристалле [26] и поставить вопрос о структурном типоморфизме минералов, который понимается как связь особенностей структуры минералов с их геологической историей [27].

В настоящее время успехи в этом направлении в СССР невелики, как в области собственно структурных исследований изоморфных смесей, так и в области геологических приложений. Среди причин заметного отставания можно назвать значительный разрыв между геологическими и структурными исследованиями минералов и недостаток надежных и одновременно экспрессных методов решения частных структурных задач, в первую очередь, определения заселения позиций изоморфными элементами.

Многие из применяемых в настоящее время экспрессных приемов являются частными, имеют ограниченную область применения. Например, для щелочных полевых шпатов в настоящее время установлены надежные соотношения между размерами элементарной ячейки и валовой, усредненной характеристикой упорядоченности $Si - Al$ и химическим составом [1]. Экспрессных методов определения соотношения Si и Al во всех четырех тетраэдрах триклинных полевых шпатов нет. В последние годы среди минералогов распространилось увлечение спектроскопическими методами. При этом привлекает простота и относительная доступность получения экспериментального материала, что не требует серьезной профессиональной подготовки.

Такие методы помимо ограниченной области применения не являются также самостоятельными и прямыми структурными методами. Например, Мессбауэровский метод позволяет оценивать долю Fe^{2+} и Fe^{3+} в структурных позициях $Fe - Mg$ минералов при следующих условиях: 1) доступны сведения о структуре и о координационных полиэдрах; 2) содержания Fe в позициях предварительно надежно определены для одного или нескольких образцов при уточнении структур на базе рентгеновской дифракции; 3) пики в спектре располагаются на достаточном расстоянии друг от друга, чтобы вычисления вклада каждого из перекрывающихся пиков можно было бы выполнить с допустимыми погрешностями.

Учитывая сказанное выше, необходимо признать, что дифракционные методы, в первую очередь рентгеновский, сохраняют ведущее положение в комплексе приемов, используемых для кристаллохимического изучения минералов. Эта ведущая роль усиливается в последние годы благодаря замечательным достижениям в разработке новой рентгеновской аппаратуры и

широкому распространению вычислительных машин. В то же время назрела необходимость в приспособлении, адаптации современных методов рентгеноструктурного анализа и в разработке новых приемов для решения частных структурных задач, которые волнуют минералогов, геохимиков и геологов. Проанализируем современное положение дел в этих вопросах.

Порошковые методы. С первых лет развития рентгеноструктурного анализа интенсивности рефлексов, полученные для порошковых препаратов, время от времени успешно применялись для определения простейших структур, как правило, кубических с небольшими размерами ячейки. Например, по 19 порошковым интенсивностям определена и уточнена структура ZrO_2 [2]. Отношение интенсивности двух рефлексов наряду с физическими свойствами магнетита позволило оценить концентрацию катионных вакансий в его структуре [3].

Порошковые интенсивности применялись для изучения твердых растворов на основе ZrO_2 [4, 5]. Экспериментальные и вычисленные для нескольких моделей изоморфизма величины F^2 приводились к общей шкале приравниванием F^2 для 100%-ного отражения и сравнивались между собой при помощи R -фактора для 13 измеренных отражений. Модель с минимальным R -фактором принималась за верную. Такой подход к обработке экспериментальных данных не представляется оптимальным: 1) приведение к абсолютной шкале желательно выполнять не по одному, а по всем измеренным отражениям; 2) при сравнении экспериментальных и вычисленных величин желательно учитывать вероятное изменение при изоморфизме тепловых констант атомов и возможное изменение координаты кислорода; 3) все многообразие возможных схем изоморфизма можно описать двумя-тремя параметрами заселения катионных и анионных позиций в структуре ZrO_2 , при оценке этих параметров методом наименьших квадратов отпадает необходимость выбирать одну модель из многих.

Эти работы по ZrO_2 вызвали ряд подражаний [6, 7], в которых интенсивности от порошковых препаратов применялись для решения вопросов изоморфизма в значительно более сложных структурах нефелина - Н.С. Самсонова, оливина - О.С. Хусайнова, апатита - В.О. Художикин. Существенные недостатки этих работ следующие: 1) при любом изоморфном замещении в таких сложных структурах происходит в той или иной степени изменение всех позиционных и тепловых параметров, это обстоятельство при выборе рефлексов и при вычислениях не учитывается; 2) используемые приемы, состоящие в сравнении измеренных и вычисленных отношений интенсивности в одной [6] или нескольких [7] парах рефлексов, исключают возможность однозначного решения при любом варианте изоморфизма, отличающегося от простейшей схемы атом за атом.

Использование отношения двух интенсивностей для решения важных структурно-кристаллохимических вопросов, как в случае [6], представляется слишком легковесным. Н.С. Самсонова на основе систематических различий в таком отношении между высоко- и низкотемпературными нефели-

нами делает заключение о систематических различиях в распределении Na и K между двумя катионными позициями в этих нефелинах. В то же время хорошо известно, что основное химическое различие между высоко- и низкотемпературными нефелинами состоит в концентрации вакансий, дефиците щелочей, так что фактически в распределении участвуют Na , K и вакансии. Разница в рассеивающей способности атома K и вакансии значительно больше, чем между K и Na и структурные выводы Н.С. Самсоновой представляются недостаточно обоснованными.

Для простых структур измерение порошков может представлять простой и эффективный способ решения частных структурных вопросов, что можно продемонстрировать на примере магнетита (А.Л. Косой, Л.А. Малкова, В.А. Франк-Каменецкий, неопубликованные данные). Для магнетита характерны ограниченные твердые растворы $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$, что приводит к разной концентрации вакансий в октаэдрических и тетраэдрических позициях, занятых атомами Fe [3]. Мы стремились оценить два параметра заселения в магнетите, используя только рентгеновские измерения. По 10-12 интенсивностям первых порядков отражений, полученных от разориентированного порошкового препарата проводилось уточнение методом наименьших квадратов (МНК) четырех параметров: K - коэффициент приведения к абсолютной шкале, B - общая тепловая константа, X - концентрация вакансий в октаэдрах, X_1 - концентрация вакансий в тетраэдрах. Среднеквадратичные погрешности для X_1 и X_2 получены порядка 2%, что объясняется малым числом переменных структурных параметров (почти все учтены при уточнении) и контрастностью изоморфизма железо - вакансия. Общая концентрация вакансий согласуется с качественными химическими определениями Fe^{+2} и Fe^{+3} и может служить для контроля химических анализов. Распределение вакансий по двум позициям может служить важным признаком структурного типоморфизма при геологических исследованиях.

Использование аналогичного приема при изучении распределения $Mg-Fe$ по позициям M1 и M2 в ромбических пироксенах привело к погрешностям в 10-20% Fe , по сравнению с 0,4 - 0,5% для данных на основе измерения монокристаллов тех же образцов. Такое увеличение погрешностей по сравнению с магнетитом объясняется большим числом переменных структурных параметров, изменения которых при изоморфизме могли быть учтены только приблизительно, меньшей контрастностью изоморфизма $Mg-Fe$, малым числом однозначно индицируемых пиков дебаеграммы и т.д. Таким образом, тщательное измерение интенсивностей для порошков может служить надежным и достаточно точным методом структурного анализа изоморфных замещений для простых как правило, кубических, структур. В остальных случаях, когда структура описывается достаточно большим числом (например, больше 10) переменных параметров в благоприятных случаях возможны лишь качественные оценки преимущественного заселения позиции тем или иным элементом.

Методы, используемые при уточнении структур по монокристалльным данным. Исторически первым методом определения заселения позиций при уточнении кристаллических структур было сравнение средних межатомных расстояний в полиэдрах. При изучении структур полевых шпатов, например, в первой работе, где были получены надежные доказательства перераспределения Si и Al в структурах высоко- и низкотемпературного альбита [8], средние расстояния катион-кислород в тетраэдрах после завершения уточнения МНК координат и тепловых констант атомов были достаточно надежным и чувствительным индикатором соотношений Si и Al в этих позициях. Учитывая малую разницу в рассеивающей способности между Si и Al , мы не совершаем большой ошибки, задавая в начале уточнения величины f для тетраэдрических позиций произвольно между f_{Al} и f_{Si} , например, одинаковыми в согласии с валовым химическим составом кристалла. В связи с этим метод, основанный на прямолинейной интерполяции между размерами полиэдров в крайних членах изоморфных серий [9 - 11] сохраняет свое значение до настоящего времени. Здесь необходимо отметить, что полученные прямолинейные зависимости между средними по всем тетраэдрам структуры размерами полиэдра и валовым соотношением Si и Al в кристалле не могут служить доказательством прямолинейной зависимости между размерами и составом для каждого тетраэдра структуры. Как будет показано ниже, в октаэдрических позициях возможны сложные соотношения между их размерами и составом, которые в частности включают сопряженные отклонения от линейности в разных октаэдрах, что сочетается с линейными соотношениями между валовым составом и средними размерами всех октаэдров. В связи с этими фактами нельзя исключать возможную необходимость пересмотра системы соотношений между составом и размерами тетраэдров при определении состава тетраэдров двумя-тремя независимыми методами.

Работы по заселению катионами октаэдрических позиций начались позже исследований полевых шпатов и в первой структурной публикации, посвященной соотношениям Mg/Fe в октаэдрах в грюнерите [12], оценки состава октаэдров основаны главным образом на их средних размерах. Однако в [13] и последующих работах по изоморфизму $Mg-Fe$ в пироксенах и амфиболах и в остальных структурных работах, где анализировался изоморфизм элементов достаточно различных по рассеивающей способности (такие работы публикуются с 1967 г., когда широкое распространение получили ручные и автоматические измерения монокристаллов на дифрактометрах), в основу уточнения заселения позиций кладется рассеивающая способность атомов. При этом изменение величины X - параметра заселения позиции влечет за собой изменение кривой атомного фактора рассеяния для соответствующей позиции и при уточнении МНК добиваются наилучшего согласия измеренных и вычисленных величин при варьировании не только координат и тепловых констант атомов, но и параметров заселения.

Метод, основанный на интерполяции средних размеров октаэдров, в настоящее время использует для определения содержимого октаэдров в моноклиновых амфиболах, по-видимому, только А.Л. Литвин [14]. В природных кальциевых амфиболах в позициях М1, М2 и М3 распределены обычно четыре из следующих пяти катионов: $Mg, Al, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ti$. Такое распределение четырех элементов по трем позициям описывается 12 параметрами заселения, из которых шесть независимы. Вряд ли возможна однозначная оценка шести независимых параметров по трем измерениям — средним размерам октаэдров М1, М2, М3.

Первые попытки уточнения заселения позиций на основе различий в рассеивающей способности атомов [12, 13] проводились при нестрогой и весьма громоздкой процедуре последовательной подгонки задаваемых атомных факторов рассеивания, сопряженной с многократными повторениями вычислений МНК. В последующих работах параметры заселения вводились в число уточняемых МНК параметров наряду с координатами и тепловыми константами, причем заселение позиций рассматривалось как независимые параметры для всех рассматриваемых структурных позиций. Не все параметры заселения в действительности являются независимыми, так как, с одной стороны, содержимое любой позиции не может превышать 1, а с другой, — суммарное содержание элементов во всех позициях обычно известно из химического анализа. Неучет этих ограничений в некоторых случаях может приводить к большим различиям между химическим анализом и результатом уточнения МНК заселения позиций [15], особенно если экспериментальный материал недостаточно надежен. В 1969 г. Л. Фингер [15] предложил учитывать ограничения такого типа, внося соответствующие изменения в программу МНК. Им предложены следующие два ограничения. Если определить α_{mn} как долю n -го элемента в m -позиции, то первое ограничение

$$\sum_m \alpha_{mn} \leq 1. \quad (1)$$

Второе ограничение требует согласия химического состава позиций с валовой химией кристалла

$$\sum_m \bar{b}_m \alpha_{mn} = C_n, \quad (2)$$

где C_n — общее число атомов вида n на ячейку, \bar{b}_m — кратность позиции m . В случае гронерита [15] второе ограничение для содержания Mg:

$$4a_9 + 4a_{21} + 2a_{31} + 4a_{41} = 1,68 \quad (3)$$

для данной структуры и состава. Учет таких ограничений в МНК связан с изменением вида частных производных структурных факторов по параметрам заселения:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_{mn}} = \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma_{mn}} \right)_i - \frac{\delta_p}{\delta_m} \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_{pn}} \right)_i \quad (4)$$

В уравнении (4) i обозначает вычисленную величину частной производной, которая получилась бы при условии, что все параметры заселения независимы, p относится к позиции, для которой содержание элемента n не считается независимым и определяется через остальные параметры заселения для данного элемента из уравнений типа (2).

После 1970 г. программа МНК с ограничениями Фингера широко используется в США для уточнения заселения позиций. В качестве удачного примера можно привести доказательство небольших различий в распределении Mg и Fe по позициям M1 и M2 для лунного и земного оливина [16, 17].

В дополнение к ограничениям Фингера предлагается вводить ограничения на баланс зарядов [18 - 20], в которых учитываются связи между долями изоморфных заместителей при гетеровалентном изоморфизме. Например, в случае Al -гиперстена содержание трехвалентных катионов, замещающих Si в тетраэдрах, должно быть равно числу трехвалентных катионов, замещающих Mg и Fe^{2+} в октаэдрах:

$$\sum_{n_T} \delta_{n_T} \alpha_{n_T} = \sum_{n_O} \delta_{n_O} \alpha_{n_O} \quad (5)$$

а условие (2) Фингера модифицируется к виду

$$\sum_{n_T, n_O} \delta_n \alpha_{nn} = C_{n_{T+O}} \quad (6)$$

где T и O относятся соответственно к тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, n_{T+O} относится к валовому содержанию элемента в кристалле.

Наш опыт показывает, что ограничения типа уравнения (2) в случае точных измерений интенсивности и при аккуратном и грамотном проведении процедуры уточнения МНК не играют существенной роли при достаточном больших различиях в рассеивающей способности изоморфных элементов (например, $Mg - Fe$), т.е. при учете и без учета таких ограничений получаются практически идентичные результаты. При относительно малых различиях в рассеивающей способности ограничения типа уравнений (2) и (5) играют очень важную роль и без их учета получение надежных результатов не удается.

Экспрессные приемы определения заселения позиций на основе измерения монокристаллов. Сформулирована следующая задача [19, 20]. Пусть структура известна и нас интересует возможно более точное определение

некоторых ее деталей, например, заселение нескольких правильных систем точек несколькими элементами, т.е. точная оценка небольшой части параметров, описывающих структуру. Возможна ли такая оценка при сокращении на один-два порядка объема измерений и вычислений по сравнению с необходимыми для оценки всех параметров без существенного увеличения погрешностей?

Интенсивность каждого рефлекса зависит от структурных параметров нескольких типов: координаты атомов, константы их колебаний, заселение позиций, параметры экстинкции, следовательно, мы не можем выделить рефлексы, зависящие только от параметров заселения позиций и не зависящие от других. В любом конкретном случае известной структуры можно выделить рефлексы, интенсивность которых наиболее чувствительна к изменению интересующих нас параметров, по величинам частных производных структурных амплитуд по этим параметрам. Однако использование только этих наиболее чувствительных рефлексов при уточнении части параметров, полагая остальные известными с некоторыми погрешностями, может не привести к достоверному результату.

Среди выбранных таким способом рефлексов значительная часть окажется также наиболее чувствительной к изменениям некоторых из остальных параметров и, следовательно, к их погрешностям.

Уточнение любых параметров происходит при согласовании измеренных и вычисленных структурных факторов, что приводит к необходимости уточнения масштабного множителя — фактора шкалы. Его надежное определение затруднительно без использования набора рефлексов, в котором равномерно представлены зависящие в разной степени от разных параметров структуры.

Влияние погрешностей большей части параметров структуры, которые принимаются известными, на погрешности определения малой части параметров минимально при условии, если используемые рефлексы равномерно распределены вдоль третьей осей обратной решетки, так как в этом случае наиболее вероятна взаимная компенсация погрешностей. В этом смысле любое фракционирование рефлексов, например, измерение их из ряда или плоскости обратной решетки, измерение только сильных рефлексов и т.д. нельзя считать оптимальным.

Многие структурные параметры связаны между собой корреляционными связями. Такие корреляции особенно велики между параметрами заселения позиций и тепловыми константами, так что неопределенность, погрешности в тепловых константах приводят к пропорциональным погрешностям в заселении позиций. Предложена [21] следующая оценка погрешности параметра заселения позиций x при неопределенности в тепловых константах:

$$\sigma^2(x) = K_1 / S^3 + K_2 S^4, \quad (7)$$

где первый член отражает уменьшение погрешности при росте числа измеренных отражений, а второй — увеличение погрешности из-за неопределенности в тепловых константах; $\delta = \sin \theta / \lambda$. Минимальная погрешность получается при

$$\delta_g = (\mathcal{JK}_1 / 4K_2)^{1/2} \quad (8)$$

Оценки констант K_1 и K_2 для силикатов приводят к оптимальной величине $\delta_g = 0,30$.

Разделим условно все многообразие изоморфных замещений на две группы. В первую включим случаи изо- и гетероваляентного изоморфизма двух атомов (или атома и вакансии), различающихся по величинам f больше чем на 15–20% и распределенных по нескольким структурным позициям. Более сложные случаи изоморфизма, включающие замещения трех и более элементов (один из них может быть вакансией) замещения близких по f элементов ($Si - Al$, $Mg - Al$) и др. рассмотрим во второй группе.

На основе изложенного выше для первой группы изоморфных замещений можно предложить следующую схему экспрессных приемов определения заселения позиций на основе измерения монокристаллов.

1. Непременным условием изучения изоморфизма на основе интенсивности дифракции является точное измерение интенсивностей и тщательный учет поправок и погрешностей. Наиболее просто эти измерения могут быть выполнены на автоматическом дифрактометре, однако отсутствие такого прибора не может служить препятствием для точных измерений. При ручных измерениях на массовых дифрактометрах для порошков, приспособленных для монокристаллов, возможно достижение не меньшей точности [18, 20 – 23] (разумеется, ручные измерения требуют большего времени и больших усилий).

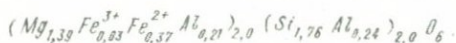
2. Производится измерение интенсивностей всех рефлексов с $\delta < 0,2 - 0,3$ (обычно несколько десятков). Установка кристалла с известными размерами ячейки, его юстировка и измерение десятков отражения может быть выполнена даже на ручном дифрактометре достаточно быстро.

3. При использовании литературных данных по координатам и тепловым константам атомов для данной структуры производится уточнение МНК параметров заселения позиций. Если для одного минерала выполнено несколько уточнений, желательно выбрать структурные параметры для образца, наиболее близкого по составу к исследуемому.

Для более сложных случаев изоморфизма второй группы подобные экспрессные приемы еще не найдены. Учитывая большое значение таких замещений, рассмотрим новые приемы анализа таких замещений при использовании значительно большего объема экспериментального материала (сотни отражений).

Различие в f между Si и Al достигает 15% при $\delta = 0,8 \div 0,9$.

Предлагается использовать это различие для оценки содержания Si и Al в тетраэдрах при достаточно больших наборах надежных измерений интенсивности. Возможности такого подхода к определению распределения соседних элементов проверены при уточнении структуры Al -гиперстена состава [18]:



Оценка доли Al в тетраэдрах SiA и SiB на основе межатомных расстояний в них привела к содержаниям Al в SiA - 0% и в SiB - II - 20%, тогда как по химическому анализу, хорошо согласующемуся с размерами элементарной ячейки, суммарное содержание Al_4 равно 0,24. Уточнение распределения Si и Al на основе различий в их рассеивающей способности при учете ограничений на суммарное содержание Al_4 привело к содержанию Al в SiA равному $0 \pm 3\%$ и в SiB - $24 \pm 3\%$. Предлагаемый прием оценки распределения Si и Al , несмотря на малую разницу в f между этими элементами, носит значительно более абсолютный характер, чем оценки на основе межатомных расстояний, так как в основе этого приема лежит разница в атомных номерах элементов, а межатомные расстояния в тетраэдрах изменяются достаточно широко без связи с тетраэдрическими замещениями: в разных структурах, в разных тетраэдрах одной структуры, при изоморфизме в октаэдрах. Классические работы по структурам полевых шпатов выполнены до появления современных методов точных измерений интенсивности. Последние уточнения структур щелочных полевых шпатов выполнены на базе экспериментального материала, полученного фотометодом в 50-х годах [24, 25]. Учитывая исключительную важность полевых шпатов как наиболее распространенных породообразующих минералов целесообразно проводить дополнительные работы по уточнению их структур с определением заселения позиций несколькими структурными методами.

В последние годы появились результаты, показывающие, что между размерами октаэдров и их химическим содержанием нет однозначных и тем более прямолинейных соотношений. В оливинах позиция M1 обогащена Fe по сравнению с M2, хотя средние расстояния катион-кислород в M1 заметно меньше [16]. Для изоморфного ряда ромбических пироксенов доказаны симметричные отклонения от прямолинейной зависимости между составом октаэдров и их размерами для M1 и M2. Средние расстояния в октаэдрах ромбических пироксенов могут значительно изменяться (на $0,06 \text{ \AA}$) без связи с изменением их химизма за счет изменений в тетраэдрических позициях. Использование средних межатомных расстояний для определения химического состава позиций в этом подробно изученном примере может привести к значительным погрешностям [18], в связи с чем возможность оценки заселения позиций на основе рассеивающей способности для изоморфизма трех элементов представляет принципиальный интерес.

Оценку распределения трех элементов при надежном экспериментальном материале можно основывать на том, что атомные факторы рассеяния для разных элементов не пропорциональны, так что сумма $Mg + Al$, например, не может быть в широком интервале δ сведена к сумме $Mg + Fe$. При уточнении заселения важны разности $(f_i - f_j)$, где i и j - номера элементов, участвующих в изоморфизме [18, 21]. Для двух образцов Al -гиперстена [18] в позициях M1 и M2 распределены три элемента Mg , Fe и Al , причем в обеих позициях средние расстояния значительно меньше, чем в гиперстенах близкого состава без Al , так что уменьшения размеров даже в одном вполне достаточно для объяснения всего октаэдрического Al . Уточнение двух независимых параметров заселения двух позиций тремя элементами полученного на основе большого экспериментального материала, до $\delta = 0,9$, позволило установить, что весь Al упорядоченно размещается в M1, а резкое уменьшение размеров и изменение формы октаэдра M2 связано с присутствием Al в тетраэдре $Si B$.

Полученные результаты иллюстрируют высокую эффективность и надежность предлагаемых приемов изучения изоморфизма. Есть все основания ожидать, что привлечение дополнительной информации (измерение физических свойств, спектроскопические измерения и т.д.) позволит получить в будущем на базе рассмотренных приемов однозначные структурные результаты и в еще более сложных случаях, например, амфиболах.

На современном этапе развития учения о изоморфизме целесообразно рассматривать изучение изоморфизма как чисто структурную задачу, наиболее важную из задач, которые стоят перед специалистами по кристаллохимии минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stewart D.B., Ribbe P.H., Structural explanation for variation in cell parameters of alkali feldspar with ordering. - Am. G. Sci., 1969, vol. 267 A, p. 444-462.
2. Hamilton W.C., Ybers G.A. - Acta Cryst., 1963, vol. 16, p. 1209.
3. Kullerud G., Donnay G., Donney Y.D.H. Omission solid solution in magnetite. - Year book, 66, Inst. Carnegie, 1968, p. 497.
4. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Использование интенсивности дифракционных максимумов при решении структурных вопросов изоморфизма (на примере ZrO_2). - Тезисы докладов 2-го Всес. симпоз. по проблеме изоморфизма. Изд. ГЕОХИ АН СССР, М., 1969.
5. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Структурные особенности кубической фазы ZrO_2 , стабилизированной кальцием. - Кристаллография, 1969, т. 14, с. 505-506.
6. Самсонова Н.С. Минералы группы нефелина. ИМГРЭ АН СССР, "Наука", М., 1973.
7. Худоложкин В.О., Урусов В.С., Тобелко К.И. Распределение катионов по позициям структуры (Ca , Sr , Ba) - апатита. - Геохимия, 1973, № 3.
8. Ferguson K.B., Traill R.Y., Taylor W.H. The crystal structures of low-temperature and high-temperature albite. - Acta Cryst., 1958, vol. 11, p. 331-348.
9. Smith G.W., Baiby S.W. Second review of Al-O and Si-O tetrahedral distances. - Acta Cryst., 1963, vol. 16, p. 801.

10. Yones Y.B. Al-O and Si-O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures. - Acta Cryst., 1968, vol. B, 24, p. 355.
11. Ribbe P.H., Gibbs G.V. Statistical analysis and discussion of mean Al Si-O bond distances and the aluminium content of tetrahedra in feldspars. - Amer. Mineral., 1969, vol. 54, p. 85.
12. Ghose S., Hellner E. The crystal structure of crunerite and observation on the Mg-Fe distribution. - J. Geology, 1959, vol. 67, N 6, p. 691-701.
13. Ghose S., Mg-Fe order in an orthopyroxene $Mg_{0,93}Fe_{1,07}Si_2O_6$. - Z. Krist., 1965, vol. 122, p. 81-99.
14. Литвин А.Л. Кальциевые амфиболы (структура, распределение катионов, параметры элементарной ячейки). "Наукова думка", К., 1973.
15. Finger L.W. Determination of cation distributions by least-squares refinement of single-crystal x-ray data. Year Book 67, Inst. Carnegie, 1969, p. 216-217.
16. Finger L.W. Fe/Mg ordering in olivines. Year Book 69, Inst. Carnegie, 1971, p. 302-305.
17. Finger L.W. Ordering of cations in olivine (abstr.). - Am. Mineral., 1971, vol. 56, N 1-1, p. 353-354.
18. Косой А.Л., Малкова Л.А., Франк-Каменецкий В.А. Кристаллохимическая характеристика ромбических пироксенов. - Кристаллография, 1974, т. 19, № 2.
19. Косой А.Л., Франк-Каменецкий В.А. Определение заполнения позиций изоморфными элементами. - В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. "Наука", Л. (в печати).
20. Косой А.Л. Измерение монокристаллов на дифрактометре. Методы изучения изоморфизма. - В кн.: Практическое руководство по рентгеновскому изучению минералов. "Недра", Л. (в печати).
21. Косой А.Л., Франк-Каменецкий В.А. Об определении характера заполнения позиций изоморфными элементами. - Кристаллография, т. 18, № 4, с. 737-740.
22. Хейкер Д.М., Мямрин В.А., Яковлев И.И. Методика точных измерений интегральных интенсивностей отражений от монокристаллов в дифрактометре общего назначения. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. I. Л., с. 39-62.
23. Смолин Ю.И. Определение кристаллических структур силикатов и германатов с использованием точных методов оценки интенсивности рентгеновских отражений. Изд. ИХС АН СССР. Автореф. докт. дис. 1973.
24. Bailly S.W. Refinement of an intermediate microcline structure. - Am. Mineral., 1969, vol. 54, p. 1540-1545.
25. Ribbe P.H., Megaw H.D., Taylor W.H., Ferguson R.B., Trail R.Y. The albite structures. - Acta Cryst., 1969, B25, p. 1503-1518.
26. Косой А.Л. Об определении химического состава многокомпонентных твердых растворов минералов на основе их физических свойств. - ДАН СССР, 1971, т. 201, № 5, с. 1199-1201.
27. Frank-Kamenetskij V.A. Strukturtypomorphismus und moderne Mineralogie. - Berichte deutsch. Ges. geol. Wiss., B, Mineral. Lagerst., 1968, Bd. 13, N 3.

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В СУЛЬФОСОЛЯХ

Н.Н. Мозгова

Сульфосоли или сложные сульфиды, обширная группа минералов, состав которых выражается общей формулой $A_m B_n X_p$, где А - одно- и двухвалентные металлы (наиболее обычно Ag, Cu, Pb), В - полуметаллы (As, Sb, Bi), а X - сера, которая иногда частично замещается селеном и/или теллуром. Согласно кристаллоструктурным исследованиям, атомы полу-

металлов находятся при вершине тригональной пирамиды, в основании которой располагаются атомы серы, или в центре тетраэдров, образованных атомами серы. Координационные числа металлов могут быть различными - от 2 до 9 [14]. В структурном отношении сульфосоли изучены еще слабо и даже при их систематике в большинстве случаев сохраняется чисто химический подход. Состав сульфосолей, не изученных структурно, нередко выражают эмпирической формулой - $n As \cdot m S_2 S_3$, которая показывает отношение "миналов" - сульфида металла к сульфиду полуметалла.

С химической точки зрения рассматриваемые минералы являются солями тиокислот трехвалентных мышьяка, сурьмы и висмута. В зависимости от сульфоаниона различаются сульфоарсениды, сульфоантимониды и сульфовисмутиды. В пределах каждой такой группировки выделяются большие группы сульфосолей, которые обладают одинаковым катионом (или катионами), т.е. характеризуются одинаковым качественным составом и по химизму различаются друг от друга отношением металлов к полуметаллам.

Так, в природе известно значительное количество сульфоантимонидов свинца, сульфоантимонидов свинца и серебра, сульфоарсенидов свинца и других подобных групп.

Однако в группах сульфосолей с разными сульфоанионами (сульфоарсенидах, сульфоантимонидых и сульфовисмутидых) имеются минеральные виды с одинаковым катионом и одинаковым формульным составом в понимании Н.Л. Смирновой и Н.В. Белова (1969), т.е. характеризующиеся одним и тем же отношением "миналов". Например, сульфоантимониту свинца буланжериту ($Pb_5 Sb_4 S_{11}$) среди сульфовисмутитов свинца соответствует бурсайт ($Pb_5 Bi_4 S_{11}$) с одним и тем же отношением $PbS : S_2 S_3 = 2,5$; иорданиту в сульфоарсенидах ($Pb_5 As_2 S_8$) отвечает шульцит в сульфоантимонидых ($Pb_5 Sb_2 S_8$) с отношением "миналов" 5:1 и т.д.

Таким образом в сульфосолях наличие взаимозамещаемости можно предполагать среди металлов, т.е. в группе А, среди полуметаллов - в группе В и, наконец, между металлами группы А с полуметаллами группы В.

Отдельные вопросы изоморфизма в сульфосолях обсуждались в литературе. Наиболее полно они рассмотрены в работе [6]. Прежде всего, исходя из существования среди сульфоантимонитов, сульфоарсенидов и сульфовисмутитов минералов с одинаковым катионом и одним и тем же формульным составом, И. Костов предположил наличие изоморфной взаимозамещаемости полуметаллов. Такое предположение тем более правомочно, поскольку As , Sb и Bi относятся к одной группе периодической системы и имеют сходное электронное строение валентных оболочек. Однако в то время были известны лишь единичные находки сульфосолей с двумя полуметаллами и полуметаллы в них характеризовались постоянными количественными соотношениями. На этом основании И. Костов сделал вывод об отсутствии или очень ограниченной взаимозамещаемости полуметаллов в сульфосолях (в качестве редких исключений указывались блеклые руды). Опираясь на об-

щие соображения об анизотропии силы связи в кристаллических решетках сульфосолей, сходное соображение об отсутствии непрерывного изоморфизма между полуметаллами в сульфовисмутитах и сульфоантимонидах свинца было высказано позже А.А. Годовиковым [4].

И. Костов рассмотрел также вопрос о возможности изоморфных замещений металлов в сульфосолях. По мнению Костова, сульфосоли со смешанным катионным составом в природе редки и чаще всего отвечают двойным сульфосолям или соединениям со стехиометрическим соотношением элементов (например, в медно-свинцовых или серебряно-свинцовых сульфосолях). Однако Костов считал, что изоморфные замещения катионов в сульфосолях возможны в тех случаях, когда различие размеров катионов не превышает предельного (например, в медно-серебряных сульфосолях).

Отдельные примеры изоморфизма металлических катионов в сульфосолях рассматривались детальнее с кристаллохимических позиций. Так, А.С. Поваренных [9] показал, что степень изоморфных замещений меди и серебра регулируется прежде всего их координационным числом: при низкой координации Ag и Cu (к. ч. = 2 и 3) возможность изоморфизма из-за большой разницы в межатомных расстояниях $Me-\delta$ мала и появляются двойные соединения, примером могут служить сложные сульфиды, штрмейерит $AgCuS$, яллаит Ag_3CuS_2 и макинстрит $Ag_6Cu_4S_5$. В то же время при более высокой координации (к.ч. = 4) изоморфизм может проявляться в довольно широких пределах, например, в блеклых рудах до 20% Cu замещается серебром. Вопросы изоморфизма катионов в сульфосолях с общих кристаллохимических позиций обсуждены еще недостаточно [4].

Много неясностей порождали металлические элементы, отмечавшиеся в составе сульфосолей химическими анализами в очень незначительных количествах — порядка 1,5–2,5%. Раньше существовала тенденция относить их за счет механических примесей. Так обстояло дело с примесями железа во франкеите, цилиндрите, кобеллите и даже в джемсоните или с примесью меди в менегините и т.д. Например, в работе [5] медь не указана в формуле менегинита, а железо — в формулах кобеллита, франкеита и цилиндрита. Для последних двух железо не включено в формулу и в работе [7]. Современные детальные электроннозондовые и рентгеновские исследования позволили во многих случаях доказать структурный характер подчиненных металлов в сульфосолях. Причем оказалось, что обычно эти металлы, несмотря на их незначительную количественную роль, занимают в данных минералах самостоятельные структурные позиции. При наличии двух подчиненных металлических элементов, они могут распределяться статистически в пределах одной и той же системы точек. Это, например, было доказано для меди и железа при расшифровке структуры кобеллита [12].

Возможность изоморфизма между элементами групп А и В, т.е. между металлами и полуметаллами в сульфосолях рассматривается при изучении отдельных групп сульфосолей. Так, еще в конце прошлого века Л.Спенсер

[17], обсуждая обратную взаимозависимость между содержаниями металлов и полуметаллов в минералах группы плагионита ($п\bar{p}\bar{b}S \cdot 4S\bar{b}_2S_3$) в качестве одного из предполагаемых объяснений этой зависимости рассмотрел возможности изоморфных замещений между свинцом и сурьмой. Однако помимо обратной корреляции между содержаниями металлов и полуметаллов в членах группы, Спенсер установил, что состав и строение этих минералов связаны друг с другом определенным образом — судя по гониометрическому отношению осей параметр c значительно увеличился с возрастанием содержания свинца в членах группы, тогда как два других оставались постоянными. Это заставило Спенсера отказаться от предположения об изоморфизме и сделать вывод о существовании в этой группе морфотропной зависимости (по аналогии с группой гумита, где подобная взаимосвязь состава и строения была установлена и характеризовалась как морфотропная).

Изоморфные замещения металлов и полуметаллов до последнего времени признавались лишь в ряду висмутин-айкинита ($Bi_2S_3 - \bar{p}\bar{b}CuBiS_3$). В котором помимо крайних членов насчитывалось еще четыре минерала: гладит, линдстремит, рецбаниит и хаммарит (указаны по мере возрастания содержания свинца). После работ К. Иохансона [11], Ф. Викмана [21] и К. Падеры [15] считалось признанным существование непрерывного гетеровалентного изоморфизма $Bi^{3+} \rightarrow \bar{p}\bar{b}^{2+}Cu^{+}$.

Изоморфизм в общем случае подразумевает статистическое неупорядоченное распределение одного элемента в решетке другого. Общеизвестна и зависимость этого неупорядоченного состояния от внешних физико-химических факторов и в первую очередь от температуры. С понижением температуры степень порядка обычно повышается и статистическое распределение элемента, т.е. истинно изоморфное, заменяется упорядоченным. Это может повлечь за собой распад твердых растворов.

Как показали более поздние структурные [13, 20] и электроннозондовые [3] исследования минералов группы айкинита, в этом ряду при обычной температуре не существует непрерывного изоморфизма. Ряд состоит из членов, различающихся между собой не только по соотношению основных компонентов, но и сверхструктурой по параметру a . Это иногда сопровождается изменением пространственной группы от $\bar{p}\bar{b}_{mm}$ до $\bar{p}\bar{b}_{mm}$. В то же время экспериментальным исследованием системы $Bi_2S_3 - Cu\bar{p}\bar{b}BiS_3$ установлена полная смесимость при высоких температурах и образцы, закаленные при этих температурах, сверхструктуры не обнаруживали [18]. Таким образом, природный ряд айкинита-висмутин представляет ряд упорядоченных фаз, отвечающий определенному интервалу системы $Bi_2S_3 - Cu\bar{p}\bar{b}BiS_3$, в котором при высоких температурах существует непрерывный изоморфизм.

Этот ряд упорядоченных соединений характеризуется определенным набором признаков.

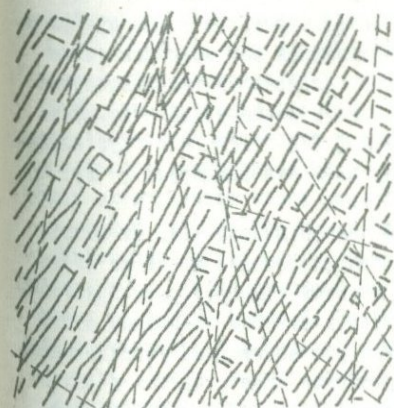
1. Промежуточные члены ряда имеют один и тот же качественный состав элементов, а в целом весь ряд отвечает некоторому интервалу на диаграмме составов.

2. При переходе от одного члена ряда к другому количественные соотношения компонентов закономерно скачкообразно изменяются, причем содержания металла и полуметалла связаны обратной зависимостью. Состав этого ряда может быть представлен одной формулой $-Cu_x Pb_x Bi_{8-x} S_{12}$. Изменение количественных соотношений компонентов у соседних членов очень невелико, ряд насчитывает весьма большое число членов и по своему характеру является квантующимся и квазинепрерывным.

3. Члены ряда обладают двумя одинаковыми параметрами ячейки, третий же закономерно изменяется с изменением состава, а именно возрастает при увеличении содержания свинца. Это отражается на появлении сверхструктур.

4. Дебаеграммы членов ряда характеризуются большим сходством. Изменения их, проявляющиеся главным образом в области малых углов отражения, носят закономерный характер: при переходе от одного члена ряда к другому с увеличением содержания свинца происходит расщепление отдельных линий, их незначительный сдвиг и изменение интенсивностей. Чем больше по составу различаются члены ряда, тем значительнее отличаются и их дебаеграммы. И, наоборот, чем ближе они по составу, тем более сходны их рентгеновские характеристики.

5. Определенной закономерности подчиняется изменение физических свойств. Так с увеличением количества свинца повышается плотность, изменяется микротвердость, отражение и т.д.



Графическая структура срастаний висмута (темное) и галлита (светлое) в отраженных электронах, увел. 480.

6. Чрезвычайно характерны закономерные срастания членов ряда - решетчатые, графические, пластинчатые и другие, которые обычно трактуют-

ся как структуры распада твердых растворов и здесь, очевидно, образовались при упорядочении высокотемпературных изоморфных смесей (рисунок).

Таким образом, из перечисленных признаков ряда висмутина-айкинита наиболее существенным является определенная связь состава и строения, которая обусловлена наличием в структурах этих соединений одинаковых субъединиц и их наращиванием при переходе от одного члена ряда к другому. Это определяет и родственный характер дебаеграммы. Самым же наглядным признаком можно считать закономерные срастания членов ряда, что иногда наблюдается в обычном рудном микроскопе.

Проведенный анализ показал, что ряды, обладающие подобными признаками, могут быть выделены в различных группах сульфосолей.

Прежде всего это относится к упоминавшейся выше группе, точнее ряду плагионита-семсейита. В этом ряду пластинчатых сульфоантимонидов свинца закономерное изменение кристаллографических параметров, отмечавшееся еще Л. Спенсером, позже подтвердилось и рентгеновскими определениями параметров элементарной ячейки. Проведенное нами изучение этих минералов с привлечением электронного зонда [8] показало, что данный ряд сульфосолей также является по составу квазинепрерывным, характеризуется большим подобием порошкограмм и закономерными срастаниями отдельных членов ряда. Все это позволило высказать соображение, что указанные признаки не отвечают представлениям о морфотропии и морфотропных переходах, которые предполагались здесь Л. Спенсером. Очевидно, что и этот ряд является гомологическим рядом упорядоченных фаз сульфоантимонидов свинца, сходным с рядом висмутина-айкинита в сульфовисмутитах.

Аналогичные признаки отмечаются и в менее изученных рядах сульфосолей, которые также, видимо, могут рассматриваться как гомологические ряды упорядоченных фаз. Это ряд гунгаррита (хейровскиита)-лиллианита в группе сульфосолей, состоящих из Pb, Bi и S ; бенжаминита - беррита (Pb, Ag, Cu, Bi, S); цилиндрита-франкеита (Pb, Sn, Fe, Sb, S); висмутовых джемсонитов (Pb, Fe, Sb, Bi, S); андорита-рамдорита (Ag, Pb, Sb, S) и др.

Таким образом, изоморфизм металлов и полуметаллов, т.е. их статистическое распределение в сульфосолях в пределах одной и той же системы точек, очевидно, существует лишь при высоких температурах. При обычных условиях изоморфизм указанных элементов в строгом понимании этого термина не наблюдается и изоморфные смеси распадаются на упорядоченные фазы. Последние образуют закономерные срастания друг с другом и различаются между собой как по составу, так и по степени порядка. По всей вероятности, такие срастания по мере накопления фактов можно будет использовать в качестве геологических термометров.

Судя по появившимся в последнее время работам, те же закономерности отмечаются и в отношении взаимозамещаемости полуметаллов в сульфосолях, т.е. элементов группы В. Как отмечалось, И. Костов пришел к выводу об отсутствии, за некоторым исключением, изоморфной смесимости полуметаллов в этих минералах. В качестве обоснования подобного положения он указывал на чрезвычайно малую распространенность сульфосолей с двумя полуметаллами и постоянство количественных соотношений последних. Теперь в природе установлено гораздо больше сульфосолей, содержащих в своем составе два полуметалла. Среди них можно назвать сурьяновисмутовые сульфосоли, например, кобеллиты и висмутовые джемсониты. Детальное изучение с привлечением микрозонда выявили среди этих минералов значительное число природных соединений с различными соотношениями висмута и сурьмы [2]. По изменению отношения $Bi: Sb$ эти соединения располагаются на диаграмме составов в виде довольно протяженных рядов, которым присущи все основные признаки, отмеченные для рядов сульфосолей с обратной корреляцией содержания металлов и полуметаллов [8]. В частности, эти ряды также характеризуются большим подобием дебаеграмм и тесными срастаниями разных членов ряда. Расшифровка структуры одного из природных соединений ряда кобеллитов [12] выявила сверхструктуру по c , которая обусловлена упорядоченностью в распределении сурьмы и висмута в пределах одной системы точек.

Таким образом, несмотря на появившиеся сведения о большей распространенности в природе сульфосолей с двумя полуметаллами, современное их исследование подтверждает предположение И. Костова и А.А. Годовикова об отсутствии непрерывной изоморфной смесимости полуметаллов в этих минералах. Очевидно, истинная смесимость элементов в группе В существует при более высокой температуре. Для простых сульфидов, например, для Sb_2S_3 и Bi_2S_3 эта смесимость доказана экспериментальными работами в широкой области температур — от 200 до 800°C [1].

В этом отношении блеклые руды, долгое время признававшиеся примером неограниченной смесимости полуметаллов — Sb и As , очевидно, также не являются исключением из сульфосолей. Исследования блеклых руд с помощью электронного зонда выявило и в этих минералах закономерные срастания разных фаз, иногда очень близких по составу и характеризующихся целочисленными соотношениями полуметаллов [16, 22 и др.]. Это, как говорилось выше, является самым наглядным признаком гомологических упорядоченных рядов сульфосолей. Вероятно, в блеклых рудах имеет место также упорядоченность в распределении разнообразных катионов, обычно замещающих медь. Данный вопрос требует специального изучения и по нашему мнению его разрешение может пролить свет на некоторые спорные стороны, касающиеся состава и строения этих весьма интересных минералов.

Таким образом, в сульфосолях неупорядоченная взаимозамещаемость полуметаллов, а также полуметаллов с металлами, очевидно, существует лишь

при высоких температурах. При обычных температурах в изоморфных смесях происходит упорядочение, в результате чего они распадаются на соединения, родственные структурно и химически, связанные друг с другом закономерным образом. Эти соединения по соотношению смешивающихся компонентов располагаются в гомологические ряды, которые характеризуются определенными признаками.

Объективное существование в природе подобных рядов сульфосолей хорошо объясняет те особенности, которыми характеризуются эти минералы и которые до сих пор казались неясными. Так, известно, что реальные химические анализы, приписываемые одному и тому же минеральному виду из класса сульфосолей, часто обнаруживают значительный разброс содержания компонентов. В связи с этим формулы сульфосолей нередко остаются дискуссионными и указываются в справочниках под вопросом (например, в [7] приводятся две формулы цинкениита). Подобная неопределенность отмечалась и в отношении дебаеграма. Иногда дебаеграмы, приписываемые определенному минеральному виду из числа сульфосолей, довольно заметно различаются между собой (например в *ASTM* даны две дебаеграмы франкениита). Все это заставляет достаточно обоснованно предполагать, что под одним и тем же названием в сульфосолях нередко описываются несколько близких природных соединений, различающихся между собой структурно и химически и относящихся к одному гомологическому ряду.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. "Наука", М., 1967.
2. Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н. О висмута-сурьмяных сульфосолях свинца Почекуевского месторождения (Восточное Забайкалье). - Геол. рудн. м-ний, 1975, № 2.
3. Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Вяльсов Л.Н. Изоморфный ряд висмутин-айкинит. - Вестн. Моск. гос. ун-та, сер. ГУ, геол., 1970, № I.
4. Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. "Наука", Новосибирск, 1972.
5. Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. I, I-й подтом. ИЛ, М., 1950.
6. Костов И. К вопросу об изоморфизме среди сульфосолей - Зап. Всес. минер. о-ва, 1957, № 3.
7. Минералы. Справочник, т. I. Изд-во АН СССР, М., 1960.
8. Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. Гомологический ряд семсейнита-фюлепита. - Зап. Всес. минер. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 3.
9. Поваренных А.С. Основные черты кристаллохимии меди и серебра. - В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. "Наука", Л., 1967.
10. Смирнова Н.Л., Белов Н.В. Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии. - Геохимия, 1969, № II.
11. Johansson K. Bidrag till Gladhammergruvornas mineralogie. - Arkiv kemi., 1924, vol. 9, N 8.
12. Mische G. Crystal structure of kobellite. - Nature Physical Science, 1971, vol. 231, N 7.
13. Moore P.V. A classification of sulfosalt structures derived from the structure of aikinite. - Amer. Miner., 1967, vol. 52, N 11-12.
14. Nowacki W. Introductory Talk. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue 2, 1971 (Proc. IMA-IAGO D Meetings 70 Joint Symp. Vol.).

15. Padëra K. Beitrag zur Revision der Mineralie aus der Gruppe von Wismutglanz und Aikinite. - Chem.d.Erde, 1956, 18.
16. Smirnow V.I., Borodaev Yu.S., Eremin N.I. - JEOL News, 1973, N 1, vol. 11.
17. Spencer L.I. Plagionite, heteromorphite and semseyite as members of a natural group of minerals. Min.Mag., 1899, vol. 12, N 55.
18. Springer G. The synthetic solid-solution series Bi_2S_3 - BiCuPbS_3 (Bismuthinite-Aikinite). - N.Jahrb.Miner., 1970, 10, 11.
19. Tatsuka K., Morimoto N. Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in the Cu-Sb-S-system below 400°C. - Amer.Miner., 1973, vol. 58.
20. Welin E. Notes on the mineralogy of Sweden. 5 Bismuth-bearing sulfosalts from Gladhammar, a revision. - Arkiv miner.,geol., 1968, vol. 4, N 5.
21. Wickman F.E. The crystal structure of aikinite, CuPbBiS_3 . - Arkiv miner.,geol., 1953, N 1.
22. Yui S. Heterogeneity within a single grain of minerals of the tennantite-tetrahedrite series. Soc. Mining Geol. Japan. Spec. Issue 2, 1971 (Proc. IMA JAGOD Meetings' 70 Joint Symp. Vol.).

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ КАРБОНАТАХ

П.В. Зарицкий

В последние 15-20 лет, благодаря применению современных средств и методов изучения осадочных пород, достигнуты значительные успехи в изучении химико-минерального состава природных карбонатов различного генезиса. Особый интерес продолжает вызывать вопрос об изоморфизме в поликомпонентных карбонатах. В более ранних работах [3, 24 и др.] суждения об изоморфизме в карбонатах сложного состава основывались главным образом на анализе их химического состава и не подкреплялись другими методами исследования, которые подтверждали бы мономинеральность изученных карбонатов.

В работах отечественных и зарубежных исследователей в течение первой половины текущего столетия утвердилось представление о простом сидеритовом составе многих карбонатных образований, в частности, конкреционной природы, что и отражено в термине "сферосидерит" и его разнообразных синонимах.

В некоторых случаях авторы не ограничиваются простой констатацией наличия минеральных включений - "сферосидеритов" в породах, а на этом основании делают выводы об условиях осадконакопления заключающих конкреции пород. Неправильное представление о составе конкреций, естественно, приводит к неверным выводам и относительно условий образований, вмещающих пород.

Детальным изучением так называемых сферосидеритов неоднократно доказано, что они являются карбонатными образованиями сложного состава с широкими подчас пределами колебания содержания отдельных карбонатных составляющих.

Учитывая это, а также отмечая известные успехи в изучении химико-минерального состава карбонатных конкреционных образований, автором в

1959 г. [6, 7] предложено отказаться от термина "сферосидерит" для карбонатных стяжений в целом, как не отвечающего в большинстве случаев истинному положению вещей, или, во всяком случае, ограничить его применение к конкрециям с установленным сидеритовым составом.

Изучение изоморфизма в диагенетических карбонатах и установление реально существующих пределов изоморфного смешения ведущих карбонатных компонентов помогает выяснить, в какой мере изоморфизм в карбонатах является одной из причин, снижающих эффективность химической дифференциации карбонатных составляющих в ходе диагенетического перераспределения вещества и конкрециеобразования, Попытки установить и объяснить реальные пределы изоморфной смесимости железа, магния, кальция и марганца в диагенетических карбонатах имеют самостоятельное значение, поскольку литературные данные о пределах взаимного замещения, в частности железа и кальция, в природных карбонатах недостаточно определены.

Согласно теории изоморфизма, трудно ожидать значительную изоморфную смесимость карбонатов железа и кальция при низких температурах зоны гипергенеза (в том числе и диагенеза) вследствие большой разницы ионов железа и кальция. Экспериментально показано, что при температуре 400–500°C и высоком давлении углекислоты в сидерите может раствориться в условиях равновесия до 5 мол.% CaCO_3 , а в кальците до 8 мол.% FeCO_3 [27]. Есть и другие данные: при температуре 100–400°C в соответствующих карбонатах 22% железа может замещаться на кальций и 18% кальция на железо [17]. Дж. Дэна и др. [4] предполагали ограниченный изоморфизм железа и кальция в карбонатах, но допускали возможное соотношение $\text{Ca} : (\text{Fe} \text{ и др.}) = 1 : 3,4$.

К настоящему времени накопился значительный фактический материал по изоморфизму в железистых карбонатах. Мономинеральность изученных карбонатов в ряде случаев доказывается рентгенометрическими, термическими и оптическими исследованиями. Возможность изоморфных замещений в структуре кальцита (кроме манганокальцитов) освещена значительно хуже. По А.Г. Бетехтину [2], примеси железа, магния и марганца в кальците могут достигать 8%. Дж. Дэна и др. [4] допускают, что непрерывная серия идет от кальцита к сидериту до отношения $\text{Fe} : (\text{Ca} \text{ и др.}) = 1 : 4,5$; максимальная растворимость MgCO_3 в кальците тоже определяется соотношением $\text{Mg} : (\text{Ca} \text{ и др.}) = 1 : 4,5$. Суждение о содержании изоморфных примесей железа, магния и марганца в карбонатах кальция часто основывается на данных только химического анализа или окрашивания, в лучшем случае — на оптических определениях.

Прежде чем перейти к характеристике в этом отношении диагенетических конкреционных карбонатов угленосных отложений Донецкого бассейна, отметим, что минералогическое изучение их представляет трудности ввиду высокой дисперсности конкрециеобразующих карбонатов, а также частого присутствия в них одновременно нескольких карбонатных минералов. Про-

веденное первоначально изучение состава конкреций химическим, термическим и кристаллооптическим методами [5-7, 19] показало, что во многих случаях сложного состава конкреций мы имеем дело с твердыми растворами, а не механическими смесями карбонатных минералов. Однако перечисленные методы в ряде случаев не дают прямых доказательств образования твердых растворов карбонатами железа и кальция и степени их смешимости. Для решения этих вопросов мы применили рентгенометрический метод в комплексе с химическим и термическим анализами и оптическими определениями.

Результаты проведенного исследования опубликованы [9-12], поэтому здесь мы остановимся в основном на интерпретации полученных результатов, попытаемся объяснить реально установленные соотношения изоморфно замещающих друг друга железа, кальция и магния.

В образцах Fe -карбонатных конкреций с высоким (более 90%) содержанием $FeCO_3$ рентгенометрически устанавливается одна кристаллическая фаза, соответствующая сидериту, что хорошо согласуется с данными термического анализа и оптического изучения ($n_D = 1,852 \div 1,860$). На рентгенограммах Fe -карбонатных конкреций, обогащенных в большей степени магнием и кальцием, линии сидерита более или менее отчетливо раздвоены. Кристаллическая фаза, к которой относятся линии дублетов с меньшими значениями межплоскостных расстояний, близко соответствует нормальному сидериту. Другая фаза по величине межплоскостных расстояний отвечающих ей линий дублетов соответствует сидериту, но с увеличенными размерами элементарной ячейки, что может быть вызвано только изоморфным замещением ионов Fe^{2+} более крупными ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Известно также, что вхождение в структуру сидерита иона Mg^{2+} , меньшего чем Fe^{2+} , оказывает обратное влияние на параметры ячейки. Так как в составе подобных поликомпонентных карбонатов обязательно содержание магния и количество его обычно даже преобладает над содержанием кальция, мы предложили называть их кальциомагнесидеритами [9], при обратном соотношении содержания магния и кальция такие карбонаты можно называть магнезиокальциосидеритами [14], если при этом не образуется анкерит. Сходные двухфазовые сидериты описаны и в других местах [23, 25].

На рентгенограммах Fe -карбонатных конкреций с содержанием $CaCO_3$ до 10% линии кальцита отсутствуют, зато в образцах с содержанием $CaCO_3$ около 10% термический анализ фиксирует незначительную примесь свободного $CaCO_3$. На кривых нагревания эндотермический эффект диссоциации появляется при 1% свободного $CaCO_3$ [20], а на рентгенограммах линии кальцита - примерно с 3% [23]. Следовательно, из общего содержания $CaCO_3$ в конкрециях около 10% небольшая его часть (1-2%) все же не входит в структуру магнезиосидерита, а образует самостоятельную фазу - кальцит, что свидетельствует об ограниченности изоморфного замещения железа кальцием в диagenетических карбонатах. Верхний предел изоморфного вхождения Ca в магнезиосидерит 8-10 мол.% $CaCO_3$.

Минеральный состав существенно *Fe*-карбонатных конкреций с относительно более высоким содержанием других компонентов, причем с заметным преобладанием количества CaCO_3 (до 30%) над содержанием MgCO_3 (до 16%), однозначно устанавливается с помощью термического анализа. Кривые нагревания таких образцов представляют собой последовательную запись диссоциации магносидерита и анкерита.

Рентгенограммы образцов с высоким (более 90%) содержанием CaCO_3 близки к рентгенограмме эталонного кальцита. Некоторое снижение значений межплоскостных расстояний следует объяснить изоморфным вхождением в структуру кальцита небольших количеств *Fe*, *Mg* и *Mn*. Химический анализ показал, однако, что содержание магния и железа в этих образцах явно превышает расчетные количества примесей. Следовательно, содержание магния и железа в них превышает возможность изоморфного вхождения этих элементов в описываемые кальциты. Это подтверждается присутствием на рентгенограммах слабой раздвоенной линии (дублет), отвечающей наиболее интенсивной линии двухфазового сидерита. Содержание в этих образцах карбонатов с низкой температурой диссоциации устанавливается вполне достоверно и термическим анализом.

Таким образом, из небольших валовых количеств FeCO_3 и MgCO_3 (в сумме не менее 10%) в известных конкрециях часть их образует самостоятельную фазу (двухфазовый сидерит) и только небольшая часть железа и магния изоморфно входит в кальцит, понижая размеры элементарной ячейки и повышая светопреломление кальцита.

В образцах существенно *Ca*-карбонатных конкреций с повышенным содержанием MgCO_3 (до 35%) и FeCO_3 (до 10%) рентгенометрический анализ устанавливает присутствие ряда кристаллических фаз: кальцита, доломита (анкерита) и двухфазового сидерита.

Изложенное выше позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Фазовый (минеральный) анализ карбонатов сложного состава, а также возможность изоморфных замещений железа, магния и кальция в них могут быть определены с помощью рентгенометрического изучения в комбинации с химическим и термическим анализами и оптическими определениями.

2. Кальциевая составляющая (CaCO_3) в зависимости от валового содержания либо полностью входит в структуру сидерита или магносидерита, либо частично выделяется в свободном состоянии в виде диффузно рассеянного кальцита. Верхний предел изоморфного вхождения кальция в структуру *Mg-Fe*-карбоната 8–10%. Свободный карбонат кальция – кальцит присутствует в *Mg-Fe*-карбонатных конкрециях с валовым содержанием CaCO_3 более 8–10%, участвуя в сложении конкреции часто вместе с анкеритом.

3. Содержание в конкреционных карбонатах с резким преобладанием в их составе CaCO_3 (около 90%), наряду с основным конкрециеобразователем – кальцитом, самостоятельных выделений *Mg-Fe*-карбонатов свидетельствует о резко ограниченных возможностях изоморфного вхождения железа и магния в структуру карбоната кальция. Вместе с тем некоторое умень-

чение размеров элементарной ячейки и повышение светопреломления конкрециеобразующего кальцита (до $n_D = 1,670 \div 1,674$) обусловлено изоморфным замещением кальция ионами марганца, железа и магния в небольших количествах.

4. Существенно Са-карбонатные конкреции, благодаря весьма ограниченной возможности изоморфного вхождения железа и магния в структуру кальцита, а также существенно Fe-карбонатные конкреции при наличии относительно повышенных качеств в них других карбонатных компонентов (включая CaCO_3) являются образованиями, как правило, полиминеральными.

5. Среди изученных диагенетических карбонатных образований не только отсутствуют представители бинарной серии $\text{FeCO}_3 - \text{CaCO}_3$, но также устанавливается неравномерная взаимная растворимость этих ведущих карбонатных составляющих конкреций. Если в FeCO_3 при существенной примеси MgCO_3 в условиях зоны диагенеза растворяется до 8-10 мол.% CaCO_3 , то в CaCO_3 растворимость FeCO_3 и MgCO_3 в тех же условиях минимальна (от долей до первых единиц молекулярных процентов).

Как можно интерпретировать полученные результаты? Как известно, во всех изоморфных системах меньшие по размерам иэовалентные ионы как энергетически более выгодные легче замещают места более крупных ионов, а не наоборот. Поэтому следовало ожидать, что растворимость FeCO_3 в CaCO_3 должна быть выше, чем растворимость CaCO_3 и FeCO_3 . Однако полученные нами результаты изучения взаимной растворимости этих ведущих карбонатных компонентов в диагенетических конкреционных образованиях, на первый взгляд, находятся в противоречии с этим положением. Объяснить такое несоответствие можно следующим образом.

Пределы изоморфных замещений в тригональных карбонатах полностью определяются их кристаллохимическими особенностями, соотношением ионных радиусов Fe, Ca, Mg и Mn в термодинамических условиях зоны диагенеза, т.е. в основном внутренними факторами. Эти причины объясняют ограниченный изоморфизм в ряду $\text{FeCO}_3 - \text{CaCO}_3$ и установленный выше предел изоморфного вхождения кальция в структуру магносидеритов.

Однако очень часто в Fe- и Mg-Fe-карбонатных конкрециях изоморфная примесь кальция значительно ниже указанного предела. Здесь сказывается действие других причин, внешних факторов (условия среды минералообразования, состав иловых растворов в осадках различных фаций, интенсивность процессов дифференциации карбонатных компонентов в диагенезе и т.п.), определяющих, в конечном счете, конкретное в каждом случае содержание изоморфных примесей других карбонатных компонентов в допустимых пределах. Так, в иловых растворах болотной или болотно-лагунной фации не было достаточного количества Са и Mg, поэтому в осадках этих фаций формируются типично сидеритовые конкреции. В осадках

Переходных и частью собственно морских фаций в иловых растворах имеются, кроме ионов Fe , ионы Ca и Mg . В раннем диагенезе при низких значениях pH иловых растворов в осадок удаляется количественно один из карбонатов — $FeCO_3$, тогда как осаждение свободных $CaCO_3$ и $MgCO_3$ не происходит из-за их большой растворимости. Таким образом идет разделение карбонатных компонентов в ходе конкрециеобразования. Но такая химическая дифференциация не доходит до логического конца. И одной из причин, снижающих интенсивность такого разделения карбонатных компонентов, является изоморфное замещение одних ионов другими в структуре диагенетических карбонатов. Так образуются не чистые сидериты, а кальциомагнисиодериты.

Интересно также отметить, что содержание кальция в составе изученных железистых карбонатов всегда сопровождается присутствием сопоставимого или даже большего количества магния. Вхождение магния в структуру Fe -карбоната наводит на мысль о том, что при благоприятных обстоятельствах возможно также изоморфное вхождение кальция. Вхождение в структуру Fe -карбоната ионов магния меньшего размера, чем ионы железа, компенсируется одновременным вхождением более крупных ионов кальция. Различия в величине пределов изоморфного вхождения кальция и описанных нами диагенетических Fe -карбонатов и карбонатов искусственных [27], очевидно, объясняется тем, что первые являются магнисиодеритами, тогда как экспериментально исследовалась бинарная система $FeCO_3 - CaCO_3$.

На зависимость изоморфизма от давления в последнее время обратил внимание В.В. Щербина [21]. В близповерхностных условиях при давлениях, мало отличающихся от нормального, замещающими катионами могут быть более крупные катионы.

В известковых конкрециях из собственно морских отложений, напротив, изоморфная примесь Fe и Mg оказалась весьма незначительной. Причину этого следует искать в конкретных условиях формирования известковых конкреций. Осаждение диагенетического кальцита происходит при относительно высоких значениях pH илового раствора, когда менее растворимый карбонат железа (и изоморфно с ним Mg) удален в осадок. Поэтому в известковых конкрециях нет ощутимых количеств Mg и Fe , тогда как рассеянные в цементе пород карбонаты обогащены ими. Справедливость сказанного наиболее отчетливо можно видеть на примере позднедиагенетических конкреций с текстурой конус в конусе, коэффициенты относительной концентрации Fe и Mg для которых всегда несколько меньше единицы [8]. В ходе перераспределения вещества в осадке и формирования конкреций на этом этапе в миграции участвует только $CaCO_3$, так как прогрессирующая эволюция илового раствора в сторону увеличения pH среды делала невозможной ремиграцию выпавших ранее и рассеянных в осад-

ке *Mg-Fe*-карбонатов. Позднедиагенетический кальцит из септарных трещин также является свободным от изоморфных примесей *Fe* и *Mg*.

Из всего сказанного мне кажутся маловероятными представления К.А. Баранова [1] о том, что минералы конкреций являются результатом диагенетической перекристаллизации соответствующих смесей карбонатов: доломит-кальцита и магнезита, анкерит-кальцита, магнезита и сидерита и т.п. Трудно допустить, чтобы в ходе диагенеза в конкретных условиях среды в осадке одновременно образовывались и даже стягивались в одни и те же участки (конкреции) столь различные по условиям образования минералы, как кальцит, сидерит и магнезит. Изучены также биминеральные и полиминеральные карбонатные конкреции, существование которых необъяснимо с позиций допущения перекристаллизации исходных механических смесей карбонатов.

Однако нельзя объяснить совместное нахождение в конкрециях сидерита и кальцита как первичную механическую смесь, если учитывать установленный "антагонизм" этих карбонатов в диагенезе. Нам представляется, что присутствие свободного CaCO_3 в магносидеритовых конкрециях с повышенным валовым содержанием углекислого кальция не первичная особенность, а результат частичного распада твердого поликомпонентного раствора. На эту мысль наводит получение экспериментально карбонатов ряда $\text{FeCO}_3 - \text{CaCO}_3$ практически любого состава [22]. Но такие изоморфные смеси с повышенным содержанием кальциевой составляющей являются метастабильными. Со временем избыточный против известного предела CaCO_3 обособляется в виде диффузно рассеянных в массе магносидерита кристаллитов. Если это так, то перекристаллизация исходного конкрециеобразующего вещества не ведет к интеграции, а, напротив, сопровождается частичной очисткой его от CaCO_3 . При сравнительно небольших исходных содержаниях CaCO_3 твердый раствор, видимо, остается устойчивым, о чем свидетельствуют описанные выше (и другими авторами) *Mg-Fe*-карбонатные конкреции, содержащие заметные количества изоморфного кальция.

Косвенным доказательством реальности частичного распада поликомпонентного твердого раствора карбонатов является особенность распределения стронция в конкрециях различного состава и вмещающих их породах. Специальным изучением показано [13], что стронций концентрируется только в существенно *Ca*-карбонатных конкрециях и не концентрируется в *Mg-Fe*-карбонатных даже с валовым содержанием CaCO_3 более 10 мол.% и присутствием свободного CaCO_3 - кальцита. Если бы свободный CaCO_3 был первичным, он был бы обогащен стронцием.

Неравномерность взаимной растворимости CaCO_3 и FeCO_3 и даже, вопреки ожиданию, большая растворимость CaCO_3 в FeCO_3 (точнее в $(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3$) в диагенетических карбонатных конкрециях объясняются, как видно из изложенного выше, двумя причинами. Реальные количества заме-

щающего элемента контролируются, с одной стороны, кристаллохимическими особенностями структуры минерала и свойствами взаимозаменяющих ионов и, с другой — относительной концентрацией ионов в иловом растворе в период формирования карбонатных конкреций. При формировании $Mg - Fe$ -карбонатных конкреций кальций может присутствовать в иловых растворах в достаточных количествах и может в допустимых пределах входить в структуру карбоната (8-10 мол.% $CaCO_3$), тогда как при формировании известковых конкреций, происходящем при относительно более высоких значениях рН илового раствора, железо и магний практически иммобильны, что определяет минимальное вхождение их в структуру кальцита (доли — первые единицы мол.% $FeCO_3$ и $MgCO_3$).

Результаты собственных исследований поликомпонентных диагенетических карбонатов, а также анализ данных других авторов, полученные при комплексном изучении тригональных карбонатов [16, 18, 23, 26 и др.], позволяют считать необоснованными сомнения В.И.Павлишина и М.М. Сливко [15] относительно возможностей изоморфных замещений в гипергенных карбонатах, в частности вхождения заметных количеств кальция в структуру железистых и особенно магнезиально-железистых карбонатов.

Возможные различия пределов изоморфной смесимости ведущих катионов (Fe и Ca) в карбонатах диагенетических и седиментационных определяются, вероятно, не внутренними факторами, а внешними — различием в условиях образования тех и других гипергенных карбонатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранова К.А. Геохимия конкреций. Труды Ин-та геологии Якутск. филиала СО АН СССР, 1960.
2. Бетежин А.Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, М., 1950.
3. Вилибин Г.А. О смесимости минералов группы кальцита — Зап. Рос. мин. о-ва, 1927, ч. 56, вып. 1.
4. Дэна Дж. и др. Система минералогии, т. II, полутом I. ИЛ, М., 1953.
5. Зарицкий П.В. Химико-минералогическая характеристика карбонатных конкреций отложений различных фаций среднего карбона западной части Донецкого бассейна. — Зап. геол. фак. Харьковск. ун-та, 1956, с. 13.
6. Зарицкий П.В. О так называемых "сферосидеритах" — Зап. Всес. мин. о-ва, 1959, ч. 88, вып. 2.
7. Зарицкий П.В. Конкрекции угленосных отложений Донецкого бассейна. Изд-во ХГУ, Харьков, 1959а.
8. Зарицкий П.В. К вопросу о времени образования карбонатных конкреций с текстурой конус-в-конус. — ДАН СССР, 1963, т. 15, № 1.
9. Зарицкий П.В. Об изоморфном вхождении $CaCO_3$ в сидеритовые и магносидеритовые конкреции Донбасса. — ДАН СССР, 1964, т. 155, № 6.
10. Зарицкий П.В. Об изоморфном вхождении Fe и Mg в конкреционные кальциты угленосных отложений Донбасса. — ДАН СССР, 1964а, т. 157, № 5.
11. Зарицкий П.В. Изоморфизм железа, магния и кальция в карбонатных конкрециях угленосных отложений Донецкого бассейна. — Литология и полезные ископаемые, 1965, № 3.
12. Зарицкий П.В. Об изоморфизме в природных карбонатах. — В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. "Наука", М., 1966.

13. Зарицкий П.В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. ч. П. Изд-во ХГУ, Харьков, 1971.
14. Колерина В.В., Тимофеева З.В. Диагенетические карбонатные минералы угленосных толщ. - В кн.: К познанию диагенеза осадков. Изд-во АН СССР, М., 1959.
15. Павлишин В.И., Сливко М.М. Некоторые вопросы конституции тригональных карбонатов. - Мин. сб. Львовск. ун-та, 1967, № 21, вып. 3.
16. Перозио Г.И., Мандрыкова Н.Т. Изоморфизм в карбонатах и его значение для решения некоторых генетических вопросов. - В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. "Наука", М., 1966.
17. Поваренных А.С. О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов. - Мин. сб. Львовск. ун-та, 1964, № 18, вып. 2.
18. Стасив В.П., Иванцов О.Б. Термографическое исследование сложных карбонатов. - В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 8, Изд-во Львовск. ун-та, 1970.
19. Тимофеева З.В. Карбонатные конкреции среднего карбона Донбасса и их значение для изучения фациального состава угленосной толщи. - Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 10.
20. Цветков А.И. Безводные карбонаты. - Труды ИГН АН СССР, 1949, вып. 120.
21. Щербина В.В. Зависимость изоморфных замещений от давления. - Геохимия, 1965, № 5.
22. Эренбург Б.Г. О некоторых искусственных смешанных карбонатах структурного типа кальцита. - Журн. структ. химии, 1961, т. 2, № 2.
23. Эренбург Б.Г. Рентгенометрическое исследование кальцийсодержащих сидеритов. - Зап. Всес. мин. о-ва, 1962, ч. 91, вып. 5.
24. Ford W. Studies in the calcite group. Trans. of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 1917, p. 22.
25. Kralik J. Mineralogy of carbonates from the coal seams of the Ostrava-Karvina district. - Cas. miner. a geol., 1970, vol. 5, N 4.
26. Ratajczak T. Zluzana parametrow komorek elementarnych w ukladzie CaCO_3 - FeCO_3 - MgCO_3 . Spraw. pol. komis. nauk PAN. Krakowie, 1971, vol. 14, N 6.
27. Rosenberg P.E., Harker R.J. Studies in the system CaCO_3 - FeCO_3 - MgCO_3 part I. Limits of solid solution along the binary join CaCO_3 - FeCO_3 (abstract). - Bul. Geol. Soc. Amer., 1956, vol. 67, N 12, pt. 2.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CaCO_3 - MgCO_3

Л.И. Иоффе

Одной из самых актуальных проблем современной петрологии является выяснение термодинамических условий образования горных пород и минералов. Методы термометрии, в основе которых лежат экспериментально установленные зависимости предельной концентрации твердых растворов от температуры их кристаллизации, все шире применяются в геологической практике. Однако использовать неизбежно упрощенные - по сравнению с природными явлениями - экспериментальные данные бывает непросто.

Из природных соединений постоянного состава системы CaCO_3 - MgCO_3 широкое распространение имеют кальцит, магнезит и доломит. Это ионные изовалентные соединения со сходным строением кристаллической структуры и близкими значениями межатомных расстояний, что, согласно современным представлениям об изоморфизме, предполагает возможность образования между ними изоморфных смесей (твердых растворов замещения). Из теории

изовалентного изоморфизма следует, что в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ существует ограниченный изоморфизм и что твердые растворы на основе кальцита обнаруживают наибольшее изменение предельной концентрации, т.е. являются наиболее перспективными геотермометрами.

Американский экспериментатор Ю.Р. Голдсмит с сотрудниками детально изучил систему $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$. Экспериментами охвачен интервал температур $400 - 1200^\circ\text{C}$ и интервал давлений ($P_{\text{общ}}$) $I - 25$ кбар. Равновесие, достигнутое при высоких температурах и давлениях сохранялось благодаря закалке. Обнаружено, что растворимость CaCO_3 в доломите и магнезите достигает нескольких молекулярных процентов лишь при температурах выше 1000°C . Зато предельная концентрация MgCO_3 в кальците в пределах температур $400 - 800^\circ\text{C}$ возрастает от 3,5 до 22 мол.%. Изменение магнезиальности кальцита резко сказывается на параметрах элементарной ячейки минерала. Установленная зависимость аналитически выражается так: $x = 1147,7 - 230a_0$; $x = 853 - 50c_0$; $x = 834,9 - 275d_{10\bar{1}4}$, где x - содержание MgCO_3 в мол.%.

Казалось бы, магнезиальный кальцит должен быть идеальным геотермометром для метаморфических комплексов, учитывая подходящий диапазон фиксирующихся им температур, широкое распространение доломит-кальцитовых* мраморов и кальцифиров, доступность и быстроту рентгенографического анализа кальцитов.

Проведенное исследование** показало, однако, что использование магнезиальных кальцитов в качестве геотермометров осложнено тем, что в процессе охлаждения высокотемпературные кальциты не сохраняют первичную магнезиальность.

Установлены следующие закономерности: 1) кальциты с относительно высоким содержанием MgCO_3 в твердом растворе (более 6 мол.%) встречаются довольно редко, а магнезиальность выше 9,5 мол.% вообще не обнаружена; 2) в природных магнезиальных кальцитах повсеместно распространены разнообразные структуры распада; 3) претерпевая распад, магнезиальные кальциты не всегда достигают равновесного состояния.

Отсюда следует вывод, что целесообразность применения рентгенографического метода определения магнезиальности кальцита для термометрии весьма ограничена. Следует пользоваться химическими определениями магнезиальности кальцитовых проб. Химический анализ кальцита со структурой распада позволяет учесть магний, содержащийся в экссольвационных вростках доломита, т.е. оценить первичную магнезиальность - тем самым температуру наиболее высокой ступени метаморфизма.

* Присутствие доломита - показатель насыщенности среды магнием.

** Исследование основано на детальном изучении 164 образцов мраморов и кальцифиров из различных областей регионального и контактового метаморфизма с использованием результатов минералого-петрографического, химического, рентгенографического, электронно-микроскопического, спектрального и локального рентгенографического анализов мономинеральных фракций кальцита и доломита.

Эмпирически обнаруженные закономерности в составе и строении природных магнезиальных кальцитов и доломитов находят свое объяснение при рассмотрении их с точки зрения поведения твердых растворов в аспекте физики твердого тела и кристаллохимии.

Обнаружение гомогенных магнезиальных кальцитов с 7 мол.% $MgCO_3$ свидетельствует о том, что кальциты могут подвергнуться закалке в природных условиях при температуре $570^{\circ}C$, поскольку искажения, присущие кристаллической структуре магнезиальных кальцитов, являются термодинамически устойчивыми только при повышенных температурах.

Обычность негомогенности природных магнезиальных кальцитов и их распад являются отражением приспособления системы в условиях охлаждения: стремление к снижению свободной энергии проявляется в увеличении степени упорядоченности катионов. Процессом упорядочения кристаллической структуры управляет тенденция к установлению ближнего порядка, что в приложении к магнезиальным кальцитам означает нарушение первичной гомогенности твердого раствора. Если магнезиальный кальцит закален на начальной стадии упорядочения, то он обнаруживает более или менее отчетливое несовершенство структуры.

Увеличение степени ближней упорядоченности ведет к возникновению дальней упорядоченности (так как максимальная ближняя упорядоченность возможна только при существовании дальнего порядка). Домены с дальней упорядоченностью становятся зародышами экссоллюционного доломита. Время, необходимое для изменения степени упорядоченности на определенную часть первоначальной величины, экспоненциально зависит от температуры. По-видимому, отсутствие природных магнезиальных кальцитов с содержанием $MgCO_3$ выше 9,5 мол.% связано с тем, что это время при температурах выше $640^{\circ}C$ мало, и такие кальциты в процессе охлаждения всегда успевают достичь степени упорядоченности, приводящей к выделению экссоллюционного доломита.

Многообразие экссоллюционных структур объясняется сложностью механизма распада твердых растворов.

Известно, что экссоллюционная фаза всегда растет так, что сумма энергии упругой деформации (пропорциональной объему частиц) и поверхностной энергии (пропорциональной площади поверхности частиц) стремится к минимуму. Для медких обособлений экссоллюционной фазы, формирующихся в начальную стадию процесса распада, энергетически выгодна пластинчатая форма, которая и отмечалась при электронномикроскопических наблюдениях. С ростом и утолщением частиц, когда энергия упругой деформации начинает превышать поверхностную энергию, начинается процесс сфероидизации. Пластинки трансформируются в удлинённо-вытянутые линзы (мирмекизовидная структура распада), а затем в сфероиды (эмульсионная структура распада). При этом большие частицы могут увеличиваться в размерах за счет захвата малых частиц; отмечавшаяся обратная зависимость между

величиной и количеством экссолюционных вростков в кальците отражает именно этот процесс собирательной перекристаллизации.

Разнообразие структур распада, наблюдавшееся в пределах одного шлифа и даже в пределах единичного зерна кальцита, обусловлено многочисленностью факторов, влияющих на механизм распада. Как указал Бретт, одни из таких факторов — температура, давление, время охлаждения — можно считать постоянными для более или менее крупных участков метаморфических пород. Зато влияние других факторов — концентрация твердого раствора, его чистота в отношении элементов-примесей, наличие локальных структурных нарушений в зернах и их размер, коэффициент диффузии, распределение нарушений внутри кристалла, степень проработки растворами — более неравномерно, так что возникающие структуры распада часто определяются индивидуальными особенностями данного кристалла.

Включение в число факторов, определяющих структурное разнообразие проявлений распада твердого раствора, степени проработки растворами связано с наблюдениями над природными магниезиальными кальцитами и вполне оправдано теоретически.

Отклонение состава и структуры метаморфических доломитов от состава и структуры идеального кристалла настолько малы и трудноуловимы, что исследование доломитов для термометрии малоперспективно. Все же доломиты из существенно доломитовых мраморов нередко обнаруживают структуры распада, представленные мельчайшими и сравнительно малочисленными вростками кальцита, для которых характерны идиоморфные очертания и приуроченность к спайным трещинам.

Особенности структур распада в доломите обусловлены тем, что перемещение крупного иона Ca^{+2} облегчается вдоль плоскостей спайности, где есть нарушения в кристаллической решетке и где легче раздвинуть анионы в соответствии с увеличением объема анионного каркаса, которое необходимо для образования кальцитовой структуры. Избыточная концентрация кальция в метаморфических доломитах невелика по сравнению со стехиометрическим составом доломита, поэтому скорость роста экссолюционной фазы также мала, что и обеспечивает сохранность пластинчатых идиоморфных обособлений экссолюционного кальцита.

Теоретические и экспериментальные данные по твердым растворам объясняют структурные особенности метаморфических кальцитов и доломитов и, в свою очередь, прекрасно иллюстрируются ими.

ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ МАРГАНЦА В ЕГО ОКИСЛАХ И ГИДРООКИСЛАХ

М.М. Сливко, Э.А. Янчук

Представление о валентном состоянии химических элементов, склонных к образованию переменных валентностей в кристаллических структурах минералов, меняются с усовершенствованием наших экспериментальных мето-

дов. Весьма показательным в этом отношении являются марганец, суждения о состоянии которого в минералах до последнего времени базировались на опосредствованных аналитических данных. Это накладывало отпечаток на представления об изоморфной смесимости марганца в разных степенях окисления с другими элементами, а, следовательно, и на природу марганцевых минералов, а также ее отражение в их кристаллохимических формулах.

Попытки разобраться в поведении марганца в различных геохимических процессах касаются главным образом иона Mn^{2+} [II], который по Н.В. Белову, имеет "... мало выраженные индивидуальные особенности 3d-оболочки..." [I, с. 98]. Давно признана важность в геохимической истории марганца его четырехвалентного иона, и только трехвалентный марганец оставался в звании "terra incognita".

Остановимся на некоторых вопросах, связанных с электронным строением ионов марганца, их "деформацией" в кристаллическом поле и кристаллохимическими возможностями изоморфизма главным образом в минералах класса окислов и гидроокислов, в которых валентное состояние марганца наиболее изучено.

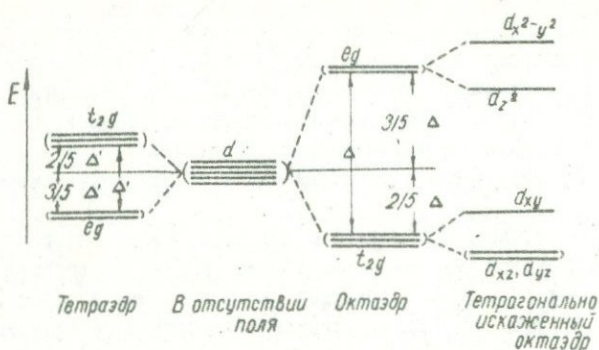
Для природных кислородных соединений характерны ионы двух-, трех- и четырехвалентного марганца, причем валентные формы марганца (и соответствующая минеральная ассоциация) зависит от физико-химических условий среды минералообразования. В свою очередь разновалентные ионы марганца способны только к определенным изоморфным замещениям. Это обусловлено как кристаллохимическими, так и генетическими факторами.

Решение вопроса об изоморфных замещениях марганца имеет важное значение, во-первых, потому что это дает возможность предсказывать вхождение того или иного катиона-примеси в состав кислородных соединений марганца, во-вторых, правильно представлять формулы марганцевых минералов, в основном сложных окислов и гидроокислов.

Электронная структура атома марганца в изолированном состоянии — $[Ar] 3d^5 4s^2$. При переходе от низших окислов к высшим в связи с изменением электронной структуры ионов марганца изменяется характер межатомных связей: ковалентная составляющая увеличивается вследствие возрастания роли 3d-электронов ионов марганца в формировании связей.

Координационные позиции марганца в кристаллических структурах окислов и гидроокислов существенно различны для его разновалентных ионов. В значительной степени это связано с электронной структурой ионов марганца и характером расщепления уровней энергии 3d-орбиталей в кристаллическом поле.

На рисунке представлено энергетическое расщепление 3d-орбиталей в полях различной симметрии. Для свободных ионов d-орбитали вырождены. Октаэдрическое поле лигандов приводит к энергетическому расщеплению этих орбиталей на величину $\Delta = E(d_{xy}, d_{xx}, d_{yz}) - E(d_{xz-yz}, d_{xz})$. В слу-



Энергетическое расщепление $3d$ -орбиталей в полях различной симметрии.

чае тетраэдрического поля $\Delta' = E(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) - E(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \approx \frac{4}{9} \Delta$. Среднюю энергию возмущенной системы будем считать неизменной, поэтому, приняв за нуль средневзвешенную энергию $3d$ -орбиталей, можно заключить, что энергии групп $t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ и $e_g (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ равны $-\frac{2}{5}\Delta$ и $\frac{3}{5}\Delta$ соответственно в случае октаэдрического поля и $\frac{2}{5}\Delta'$ и $-\frac{3}{5}\Delta'$ в случае тетраэдрического. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) рассчитывается из энергии расщепления $\Delta (\Delta')$ и электронной конфигурации иона. В таблице представлена электронная конфигурация и энергия стабилизации кристаллическим полем ионов марганца и изоморфно замещающих их ионов. В значениях ЭСКП не учтена дополнительная стабилизация системы вследствие эффекта Яна-Теллера.

Электронная структура и энергия стабилизации кристаллическим полем разновалентных ионов марганца и замещающих их ионов

Ион	Число $3d$ -электронов	Электронная конфигурация		Энергия стабилизации	
		Поле			
		октаэдрическое	тетраэдрическое	октаэдрическое	тетраэдрическое
Mn^{2+}	5	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e_g^2 t_{2g}^3$	0	0
Fe^{2+}	6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e_g^3 t_{2g}^3$	$-\frac{2}{5}\Delta$	$-\frac{3}{5}\Delta'$
Zn^{2+}	10	$t_{2g}^6 e_g^4$	$e_g^4 t_{2g}^6$	0	0
Mg^{2+}	0			0	0
Mn^{3+}	4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e_g^2 t_{2g}^2$	$-\frac{3}{5}\Delta$	$-\frac{2}{5}\Delta'$
Fe^{3+}	5	$t_{2g}^4 e_g^1$	$e_g^3 t_{2g}^2$	0	0
Mn^{4+}	3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$e_g^2 t_{2g}^1$	$-\frac{6}{5}\Delta$	$-\frac{4}{5}\Delta'$

Исходя из данных, приведенных в таблице, можно отметить следующее.

1. Ион Mn^{2+} не стабилизируется кристаллическим полем.

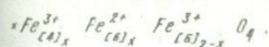
2. Ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} стабилизируются кристаллическим полем и поэтому стремятся занять положения с максимальной стабилизацией. Энергия стабилизации этих ионов октаэдрическим полем больше, чем тетраэдрическим. Это является причиной того, что Mn^{3+} и Mn^{4+} , как правило, предпочитают октаэдрическую координацию.

3. Устойчивость октаэдрической координации следует ряду $Mn^{4+} > Mn^{3+} > Mn^{2+}$, который находит отражение в устойчивости соответствующих валентных форм марганца в окислительных условиях.

В связи с тем, что ион Mn^{2+} не стабилизируется кристаллическим полем, существует равная вероятность его вхождения в тетраэдрические и октаэдрические позиции структур окислов.

Рассмотрим изоморфные замещения двухвалентного марганца в тетраэдрических позициях. Якобсит - $MnFe_2O_4$ и Франклинит - $ZnFe_2O_4$, а также гаусманит - $MnFe_2O_4$ и гетеролит - $ZnMn_2O_4$ являются крайними членами непрерывного изоморфного ряда, в котором реализуется замещение $Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ в тетраэдрических позициях структуры шпинели.

Непрерывную серию твердых растворов образуют якобсит - $MnFe_2O_4$ и магнетит - $FeFe_2O_4$. Якобсит относится к смешанному типу шпинели [4] со следующим распределением ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям: $Mn_{(4)1-x}^{2+} Fe_{(4)x}^{3+} Fe_{(16)2-x}^{3+} Mn_{(16)x}^{2+} O_4$. Магнетит является обращенной шпинелью $Fe_{(4)}^{3+} Fe_{(16)}^{2+} Fe_{(16)}^{3+} O_4$. Это объясняется тем, что Mn^{2+} и Fe^{3+} не стабилизируются кристаллическим полем (таблица), и поэтому вхождение этих ионов в тетраэдрические и октаэдрические позиции равновероятно. Ион Fe^{2+} стабилизируется кристаллическим полем (таблица), в связи с чем в случае магнетита стремится занять позиции с максимальной стабилизацией, т.е. октаэдрические. Формулу промежуточных членов ряда якобсит - магнетит (например, для манганмагнетита или же ферроякобсита) можно записать в следующем виде: $Mn_{(16)x}^{2+}$



Из сравнения ЭСКП для ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} следует, что замещение Mn^{2+} на Fe^{2+} приводит к большей стабилизации системы. В противном случае ($Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$) кристаллическое поле не обеспечивает минимальной энергии стабилизации, что связано с орбитальным вырождением основного состояния иона Mn^{2+} . В галаксите $MnAl_2O_4$ отношение $Mn^{2+}:Fe^{2+}$ достигает 2,5:1, в герцините $FeAl_2O_4$ содержание изоморфного Mn^{2+} очень незначительно [3]. Следует полагать, что изоморфизм $Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ в тетраэдрических позициях структур окислов ограничен. Этот вывод находится в согласии с правилом размерной полярности изоморфизма Гольдшмидта-Фермана [7]. Из этого же правила следует, что

замещение Mg^{2+} на Mn^{2+} затруднено. Поэтому в шпинели не отмечается сколько-нибудь заметного количества изоморфного Mn^{2+} . В то же время (по данным химических анализов) в галаксите содержание MgO достигает 5,92%, в якобите - 9,26% [3].

Физико-химический эксперимент [6] и расчеты, проведенные в соответствии с энергетической теорией изовалентного изоморфизма [3] свидетельствуют о том, что при высоких температурах существует непрерывный ряд твердых растворов в системах $MnO-FeO$, $MnO-MgO$ и $MnO-CaO$.

Пирофанит - $MnTiO_3$ и ильменит - $FeTiO_3$ являются крайними членами непрерывного ряда твердых растворов благодаря замещению $Mn^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ в шестерной координации. Промежуточным членом этого ряда является манганильменит - $(Mn, Fe)TiO_3$.

В связи с совершенным изоморфизмом между Fe^{2+} и Mg^{2+} наблюдается непрерывный ряд твердых растворов в системе ильменит - $FeTiO_3$ - гейкиллит - $MgTiO_3$. Промежуточный член этого ряда пикроильменит - $(Fe, Mg)TiO_3$. В то же время не обнаружено непрерывной серии твердых растворов в ряду изоструктурных $MnTiO_3$ - $MgTiO_3$. Однако наблюдаемые включения манганозита в периклазе [2] могут служить косвенным свидетельством распада твердых растворов происходящих при высоких температурах.

По данным химических анализов в манганозите MnO из цинкового месторождения Франклин (США) отмечается до 4,89% ZnO [3]. С одной стороны можно полагать, что это обусловлено включениями цинкита, ассоциирующегося с манганозитом, с другой - изоморфным замещением $Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ в манганозите. Основанием для последнего допущения служат исследования системы $MnO-ZnO$, согласно которым максимальная растворимость окиси цинка в MnO достигает 24 мол.% [6]. Поэтому можно предположить замещение $Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ в октаэдрических позициях структур окислов марганца, формирующихся при высоких температурах. Подобное замещение при низких температурах, очевидно, не имеет места. В этом плане вызывает сомнение предложенная Фронделем [15] и подтвержденная Наганной [20] формула вудраффита - $(Zn, Mn^{2+})_2 Mn_5^{4+} O_{12} \cdot 4H_2O$, являющегося вторичным низкотемпературным минералом.

Ион Mn^{3+} имеет спинсвободную несвязывающую $t_{2g}^3 e_g'$ -электронную конфигурацию (таблица), что обуславливает наличие четырех коротких и прочных и двух более длинных связей. Структурные исследования [13, 14, 18] подтверждают значительное тетрагональное искажение октаэдрической координации в случае наличия в катионных позициях ионов трехвалентного марганца. Такой характер связей накладывает отпечаток и на изоморфные замещения трехвалентного марганца в оксилах и гидроксилах. Mn^{3+} в довольно широких пределах замещается лишь Fe^{3+} .

Закономерные сростания гетеродита $ZnMn_2O_4$ с франклинитом $ZnFe_2O_4$ ("цинк-вреденбургит") и гаусманита $MnMn_2O_4$ с якобитом

$MnFe_2O_4$ ("вреденбургит") свидетельствуют о распаде твердых растворов, происходящем при высоких температурах [15]. Следует отметить, что гетеролит и гаусманит относятся к тетрагонально искаженному типу шпинели с отношением c_0/a_0 , равным 1,594 для гетеролита и 1,639 для гаусманита [10]. Тетрагональность структуры этих окислов обусловлена параллельной ориентацией тетрагонально искаженных октаэдров, занимаемых ионами Mn^{3+} [17]. Ромейн [21], исследуя твердые растворы $ZnMn_2O_4 - ZnFe_2O_4$, показал, что с увеличением содержания Fe^{3+} отношение c_0/a_0 уменьшается и при содержании $ZnFe_2O_4$ выше 44% твердые растворы становятся кубическими.

Б. Мейсон [19] на основании изучения фазовой диаграммы системы $Mn_2O_3 - Fe_2O_3$ показал, что при $600^\circ C$ максимальное замещение Mn_2O_3 на Fe_2O_3 составляет около 30% и возрастает до 60% при $1000^\circ C$. Растворимость Mn_2O_3 в Fe_2O_3 , по [19], значительно меньше. Из этого следует, что замещение Mn^{3+} на Fe^{3+} предпочтительнее, чем обратное.

Особенности связей иона Mn^{3+} рассматривались выше. Электронная конфигурация $Fe^{3+} - t_{2g}^3 e_g^2$ (таблица), в связи с чем этот ион, как и Mn^{2+} , не стабилизируется кристаллическим полем и входит как в тетраэдрические, так и в октаэдрические позиции (якобит, магнетит), причем октаэдрические позиции или правильные, или слабо искажены. Степень ионности связи с кислородом для Fe^{3+} больше, чем для Mn^{3+} . Последнее следует из того, что $3d$ -электроны иона Fe^{3+} не участвуют в формировании ковалентных связей, тогда как один d -электрон иона Mn^{3+} участвует в таковых. Следовательно, экспериментальные данные Б. Мейсона [19] о взаимных замещениях $Mn^{3+} - Fe^{3+}$ противоречат правилу полярного изоморфизма [9] о предпочтительном замещении атомов, образующих более ионные связи, атомами, образующими более ковалентные связи.

Содержание изоморфного Fe_2O_3 в брауните достигает 15,39% [3]. А.С. Поваренных [4] отмечает, что этот факт служит неоспоримым преимуществом в пользу наличия в составе браунита ионов двух- и трехвалентного марганца, а не двух- и четырехвалентного, что и доказано экспериментально.

Согласно химическому анализу голландита из Каджлидонгри (Индия), приведенному Фронделем и Хейнрихом [16], содержание Fe_2O_3 в голландите достигает 10,56%. Авторы, исходя из предположения о наличии в составе голландита ионов четырех- и двухвалентного марганца, допустили, что железо находится в нем не в трехвалентной, а в двухвалентной форме, замещая Mn^{2+} . Отсюда и предлагаемая ими формула голландита $(Mn, Fe)BaMn_6O_{14}$. Фрондель и Хейнрих не могли правильно объяснить вхождение ионов железа в структуру голландита, так как их суждение о валентных состояниях марганца и железа базировалось на данных химического анализа.

Рентгеноспектральными исследованиями установлено [12], что в составе голландита и изоструктурных с ним криptomелане и коронадите, наряду с марганцем четырехвалентным, присутствуют ионы не двухвалентного, а трехвалентного марганца. Голландит из Каджидонгри образовался в метаморфических условиях. С повышением температуры возможность замещения Mn^{3+} на Fe^{3+} увеличивается, что и объясняет присутствие Fe^{3+} в составе голландита.

Манганит $\gamma-MnO_{OH}$ и гроутит $\alpha-MnO_{OH}$ формируются при низких температурах. В этих условиях замещение Mn^{3+} на Fe^{3+} крайне ограничено [19]. Поэтому в указанных минералах изоморфизм $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ практически не наблюдается несмотря на то, что гроутит и изоструктурен с гетитом FeO_{OH} .

Электронная конфигурация иона $Mn^{4+} - t_{2g}^3 e_g^0$. Связи этого иона с кислородом существенно ковалентны за счет участия в них двух $3d$ -электронов марганца. ЭСКП для иона Mn^{4+} высокая (см. таблицу). Очевидно, эти факторы с учетом устойчивости четырехвалентной формы марганца лишь при сравнительно низких температурах и притом в окислительных условиях являются существенными в объяснении отсутствия изоморфных замещений иона Mn^{4+} другими ионами в окислах и гидроокислах. Данные анализов образцов пиролюзита - $\beta-MnO_2$ и рамсделлита - $\gamma-MnO_2$ свидетельствуют о наличии в них механических, а не изоморфных примесей [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы. - В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. Изд-во АН СССР, М., 1959.
2. Дана Д.Д. и др. Система минералогии, т. I, полутом 2. ИЛ, М., 1951.
3. Минералы. Справочник, т. II, вып. П и Ш. "Наука", М., 1965, 1967.
4. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. "Наукова думка", К., 1966.
5. Рамдер П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, М., 1962.
6. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. I. "Наука", М., 1969.
7. Урусов В.С. Влияние разницы в размерах компонентов на пределы изовалентных изоморфных замещений. - Геохимия, 1968, № 9.
8. Урусов В.С. Энергетическая теория изовалентного изоморфизма. - Геохимия, 1970, № 4.
9. Урусов В.С. Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещений (изоморфных смесей). - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", М., 1971.
10. Штрунц Х. Минералогические таблицы. Изд-во лит. по горн. делу, М., 1962.
11. Шербина В.В., Урусов В.С., Герасимовский В.И. Изоморфные пути марганца. - Геохимия, 1971, № 12.
12. Янчук Э.А. Валентное состояние марганца в некоторых его природных окислах и гидроокислах. Криptomелан, голландит, коронадит. - Минерал. сб. Львов. ун-та, 1973, № 27, вып. I.
13. Couffon M.-M., Rocher G., Protas M.J. Détermination de la structure de la parokite. - Compt. rend. Acad. Sci., Paris, 1964, vol. 258, p. 6.
14. Dachs H. Neutronen- und Röntgenuntersuchungen am manganit, MnO_{OH} . - Zs. krist., 1963, Bd. 118, Hf. 3/4.

15. Frondel C. New manganese oxides: hydrohausmannite and woodruffite. - Amer. mineral., 1953, vol. 38, N 9-10.
16. Frondel C., Heinrich E.W. New data on hetaerolite, hydrohetaerolite, coronadite and hollandite. - Amer. mineral., 1942, vol. 27, N 1.
17. Goodenough J.B., Loeb A.L. Theory of ionic ordering, crystal distortion and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. - Phys. review, 1955, vol. 98, N 2.
18. Hase W., Kleinstück K., Schulze G.E.R. Kristallstrukturuntersuchungen und sesquioxiden mit α - Mn_2O_3 -Struktur. Zs.krist., 1967, Bd. 124, Hf. 6.
19. Mason B. The system Fe_2O_3 - Mn_2O_3 . Some comments on the names bixyite, sitaparite and partridgeite. - Amer. mineral., 1944, vol. 29, N 1-2.
20. Naganna C. Mineralogy of the manganese ores from Sandur ore deposits, Bellary district, Mysore State, India. - Acta Univ. Carolinae. Geol. monogr., II, 1964.
21. Romeijn F.G. Physical and crystallographic properties of some spinels. - Philips.res.rep., 1953, 8.

ОКРАСКА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ В ПРОБЛЕМЕ ИЗОМОРФИЗМА

А.Н. Платонов, А.Н. Таращан

Выяснение зависимостей между структурно-химическими особенностями и физическими свойствами минералов - один из важнейших аспектов проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах. Эмпирически установленные на основе многочисленных наблюдений и опытов, эти зависимости позволили оценить информативность многих физических констант - удельного веса, величины микротвердости, показателей преломления и отражения, объема элементарной ячейки и других - применительно к изучению химического (или фазового) состава минералов, особенно изоморфных рядов и серий.

Таким образом, свойство стало осознанно рассматриваться как отражение структурных и химических особенностей минералов, вариабильность которых отражается в изменчивости их свойств. Аналитический арсенал минералогии пополнился рядом частных методик, представляющих, в сущности, методы изучения физических свойств минералов, а в данном случае применяемых для количественной оценки функциональных зависимостей типа структура - состав - свойства. Минералогам и петрографам широко известны корреляционные диаграммы такого типа, построенные для многих породообразующих и других распространенных минералов (сфалериты, оливины, гранаты, пироксены, амфиболы, слюды, полевые шпаты, бериллы и др.), являющиеся неотъемлемой частью специальных определителей и руководств по кристаллооптике и рентгенографии минералов.

Однако в большинстве случаев установленные зависимости базируются на макросвойствах, изменчивость которых возможна лишь при существенных вариациях в составе и структуре минерала. А поскольку большая часть изоморфных замещений в природных минералах осуществляется на "микроразрешении", когда содержание изоморфных примесей имеет весьма малые концентрационные пределы, возможности для привлечения многих физических

свойств и связанных с ними методов для решения частных вопросов проблемы изоморфизма становятся весьма ограниченными.

Поэтому в последние годы, благодаря расширившимся аппаратурным возможностям, внимание исследователей все больше привлекают такие свойства минералов, которые являются наиболее "структурно- и химически чувствительными", т.е. отражающие тонкие структурно-химические особенности минералов, связанные с присутствием микропримесей и структурных микродефектов (вакантных узлов, междуузельных ионов и т.п.)

Таковыми свойствами минералов являются, в частности, окраска и люминесценция, которые во многих случаях обусловлены именно микропримесями и микродефектами.

С позиций проблемы изоморфизма наиболее привлекательным является то обстоятельство, что эти свойства позволяют непосредственно наблюдать или, образно говоря, своими глазами видеть явление взаимозамещения атомов в кристаллах, оценить широкое развитие и исключительную многогранность этого явления в минеральном мире. Действительно, изоморфное вхождение многих элементов-примесей (прежде всего, разумеется, хромофорных и люминофорных ионов) является или непосредственной причиной окрашивания (и свечения) минералов, или же вызывает изменение окраски (и цвета свечения), появление дополнительных тонов и оттенков, что представляет собой визуальный, или первый "диагностический признак" процессов изоморфизма. Именно поэтому для минералога, вооруженного знанием природы окраски и люминесценции, эти свойства минералов могут стать надежными индикаторами на присутствие определенных элементов, их концентрации и характер распределения в кристаллической структуре минерала.

Вторая сторона вопроса состоит в выяснении экспериментальных возможностей методов оптической спектроскопии и люминесценции применительно к решению конкретных вопросов проблемы изоморфных замещений.

Экспериментальное исследование природы окраски и люминесценции минералов, т.е. получение, интерпретация, анализ и расчет спектров оптического поглощения и люминесценции с привлечением современного теоретического и методического аппарата оптической спектроскопии и люминесценции кристаллов открывает новые возможности в исследовании тонких структурно-химических особенностей минералов, в той или иной степени связанных с изоморфными замещениями.

Рассмотрим возможности спектроскопических методов в проблеме изоморфизма на конкретных примерах.

1. Исследование оптических спектров поглощения и спектров люминесценции (фото, рентгено- и термолюминесценции) позволяет однозначно устанавливать присутствие в минералах многих элементов примесей-хромофорных и люминофорных ионов, обуславливающих появление полос поглощения или излучения. С помощью спектров фиксируются многие элементы, обнаружение которых связано с трудоемкими аналитическими операциями. Это

прежде всего относится к редкоземельным элементам: их обнаружение и оценка количественного содержания с помощью традиционных методик (хроматографии, например), с одной стороны, весьма трудоемко, а с другой — требует значительных навесок минерала. В то же время спектры оптического поглощения и люминесценции можно получить даже для отдельных и относительно мелких (до 1 мкм^2) зерен минерала.

Более того, люминесцентный метод при рентгеновском возбуждении дает сравнимую или более высокую предельную чувствительность обнаружения ТР-примесей, чем масс-спектрометрический метод в случае применения искрового источника и фотографического или электрического детектирования, о чем свидетельствует приведенная таблица.

ТР-ион	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Метод рентгенолюминесценции $10^{-6}\%$	0,5	0,5	1,0	0,5	5	5	0,1	0,1
Масс-спектрометрический метод $10^{-6}\%$	1,25-10	1,35-8	2,5-35	2,5-25	1,5-10	4-40	1,5-10	3,0-30

С помощью оптических спектров поглощения уверенно фиксируются изоморфные примеси *Nd, Pr, Sm, Eu, Er, Ho*, что подтверждается результатами исследования спектров многих ТР-содержащих минералов-апатита, флюорита, циркона, титанита (сфена), апофиллита, ловчоррита, шеелита и др.

По спектрам люминесценции фиксируются элементы *Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb* в минералах: флюорит, шеелит, апатит, ангидрит, циркон, кальцит, арагонит, пироклор, барит, лейкофанит, эденит и полевой шпат.

2. Обнаружение какого-либо примесного элемента в минерале еще не доказательство его изоморфного вхождения. С помощью даже самых чувствительных и точных аналитических методов можно только констатировать присутствие различных микропримесей. Остальное является, как правило, предметом чисто умозрительных заключений и выводов на основе существующих представлений о правилах, критериях и традиционных моделях изоморфизма.

Поэтому одним из несомненных преимуществ спектроскопических методов является возможность однозначного установления формы вхождения элементов-примесей в минерал-изоморфной или в виде микровключений (даже субрентгеновских размеров) самостоятельных минералов. Таким образом полностью исключается всякая предположительность взглядов на возможность изоморфного вхождения тех или иных атомов в данный минерал.

Так, в частности, доказано изоморфное вхождение некоторых элементов (*As, Sb, Cu*) в структуру природной киновари, "примесные" образцы

которой характеризуются темной красно-коричневой, вишневой, красно-голубой окрасками. Изоморфное вхождение кобальта в структуру сфалерита устанавливается по характерной зеленой окраске образцов, вызванной присутствием в оптических спектрах полос поглощения иона Co^{2+} в тетраэдрической координации. Красная и оранжевая окраски сфалерита, как показали исследования спектров оптического поглощения и люминесценции этих образцов связаны с изоморфным замещением цинка атомами Ag , Cu , Ga и In , происходящим по следующей схеме: $2Zn^{2+} \rightarrow (Cu^+, Ag^+) + (Ga^{3+}, In^{3+})$.

Голубое и зеленое свечение в спектрах люминесценции сфалерита свидетельствует об изоморфном замещении $Ag^+ \rightarrow Zn^{2+}$ и $Cu^+ \rightarrow Zn^{2+}$ (в концентрации до 0,01%), темно-красное — $Cu^+ + Fe^{3+} \rightarrow 2Zn^{2+}$ и инфракрасное (полосы в области $1,4\mu$) — $Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$.

Выше упомянуты только те примеры изоморфных замещений, которые длительное время являлись предметом дискуссии; чаще всего присутствие отмеченных выше элементов в этих минералах связывалось с микровключениями самостоятельных сульфидных фаз.

Весьма показательна в этом отношении окраска кварца, которая, как известно, может быть идиохроматической или же относиться к аллохроматической. Так, аметистовая и цитриновая (нерадиационная) окраска кварца связаны с изоморфным вхождением ионов железа в его структуру. Красная же окраска некоторых кварцев (из железистых роговиков) и халцедонов (сердолика, карнеола) связана с иной формой вхождения железа в кварц-микровключениями гематита, гетита и других самостоятельных минералов, что однозначно устанавливается по характерным для этих минералов спектрам поглощения.

Как показали исследования оптических спектров зеленой разновидности кварца-хризопраза, ионы Ni^{2+} , обуславливающие эту окраску, не являются изоморфной примесью, а находятся в составе микровключений самостоятельного минерала, предположительно сапонита.

Неструктурные микровключения или образования в природных кристаллах самостоятельных фаз с высокой чувствительностью устанавливаются также по спектрам фотолюминесценции. Так, в природных силикатах (халцедон, цеолит), карбонатах (кальцит, арагонит, смитсонит, витерит и других), сульфатах (барит, целестин, мирабилит) обнаружены органические и уранильные комплексы, молекулы воды и др. Кроме того, по спектрам излучения молекулярных ионов S_2^- можно проводить фазовый анализ карбонатных алюмосиликатов с добавочными анионами, например, определять наличие микровключений содалита или гагманита в кристаллах канкринита и уссингита.

3. Экспериментальное исследование природы окраски и люминесценции минералов дает возможность устанавливать в каждом конкретном случае валентность примесных ионов и механизмы валентных превращений при раз-

личных видах энергетического (температура, радиация) или химического воздействия на кристалл. Это обстоятельство является решающим при оценке характера изоморфных замещений — изовалентного или гетеровалентного изоморфизма.

В природных минералах по спектрам оптического поглощения установлены различные валентные состояния примесных ионов, являющихся причиной характерных окрасок минералов: Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} и др.

Установление валентного состояния примесных ионов позволяет рассмотреть механизмы изоморфных замещений, предложить наиболее достоверные схемы изоморфизма, избегав таким образом искусственности в выборе последних.

В частности, исследование оптических спектров поглощения минералов так называемой группы свинцовых апатитов — пироморфита и миметезита показало, что их зеленая, желтая и оранжевая окраски связаны с тетраэдрическими комплексами пятивалентного хрома (CrO_4^{3-}), изоморфно замещающими видообразующие комплексы XO_4 . Синяя и голубая окраски манганопатитов обусловлены, как оказалось, комплексами пятивалентного марганца, изоморфно замещающими ортофосфатные группировки в структуре апатита.

Таким образом, мы наблюдали весьма характерные примеры изовалентных замещений (Cr^{5+} , Mn^{5+}) \rightarrow (P^{5+} , As^{5+}), диктуемых особенностями структуры минерала-хозяина. Эти примеры показательны в двух отношениях.

Несмотря на то, что пятивалентное состояние хрома — явление в природе весьма редкое (известно, что в зоне окисления хром обычно присутствует в устойчивой шестивалентной форме, образуя минералы класса хроматов), в структуру типа апатита хром входит именно в виде пятивалентных ионов. Следовательно, такой изоморфизм является для структурного типа апатита энергетически выгодным; в этом случае, по словам В.М. Гольдшмидта, энергетика структуры превалирует над энергетическими параметрами природных процессов.

Однако установление изовалентного характера изоморфизма в анионной части минералов со структурой апатита значительно упрощает общую картину изоморфных замещений в этой важной группе минералов. Например, прежние представления о валентном состоянии ионов марганца в апатитах (Mn^{3+} , Mn^{6+} , Mn^{7+}) предполагали необходимость зарядовой компенсации за счет дополнительных изоморфных замещений ($O^{2-} \rightarrow F^-$ и т.п.), что не находило экспериментального подтверждения.

Отметим изовалентный изоморфизм $Sm^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ в апатите, являющийся причиной розовой окраски природных кристаллов. В результате исследования спектров люминесценции при различных видах возбуждения, термовысвечивания и термообесцвечивания установлено, что энергетические

воздействия (температура, ионизирующее излучения) приводят к разнообразным валентным превращениям изоморфных ионов в решетках минералов: $Ce^{4+} \xrightarrow{\gamma} Ce^{3+}$, $Sm^{2+} \xrightarrow{\gamma} Sm^{3+}$, $Eu^{2+} \xrightarrow{\gamma} Eu^{3+}$, $Gd^{2+} \xrightarrow{\gamma} Gd^{3+}$, $Yb^{2+} \xrightarrow{\gamma} Yb^{3+}$ (флюорит, ангидрит, апатит, полевой шпат, лейкофанит); $Mn^{2+} \xrightarrow{\gamma} Mn^{3+}$ (apatит, флюорит, кальцит); $Pb^{2+} \xrightarrow{\gamma} Pb^{2+} \xrightarrow{\gamma} Pb^{3+}$ (полевой шпат, кальцит)

Окраска и люминесценция минералов зависят не только и не столько от индивидуальных свойств электронной конфигурации хромофорных и люминофорных ионов, но и в большой степени определяются структурным положением этих ионов в кристаллической решетке (координацией, локальной симметрией и размерами координационных полиэдров, наличием неэквивалентных положений, наличием характера взаимодействия примесных ионов друг с другом и с элементами основной решетки и т.д.).

Например, различная окраска кобальтсодержащих минералов отражает различия в координационном окружении ионов Co^{2+} . Минералы, содержащие октаэдрические комплексы Co^{2+} , розового, сиреневого, малинового цвета (эритрин, розелит, биберит, кобальт-кальцит, кобальт-доломит и др.). Минералы, в структуре которых ионы Co^{2+} занимают тетраэдрические позиции (голубой, синей, реже-зеленой окраски кобальт-ставролит, кобальт-шпинель, кобальт-сфалерит).

В зависимости от координации ионов Fe^{2+} меняется окраска Fe^{2+} -содержащих минералов: октаэдрическая координация ионов Fe^{2+} обуславливает зеленую окраску различных оттенков, тетраэдрическая — бурую или коричневую, кубическая (восьмерная) — розовую, малиновую, красную.

Различия в окраске хромосодержащих минералов являются следствием различий в размерах координационных полиэдров ионов Cr^{3+} , а точнее — в величине межатомных расстояний хром-лиганды. С увеличением этого расстояния окраска минералов, содержащих изоморфные примеси трехвалентного хрома, меняется от красной (рубин, шпинель, пироп) до зеленой (изумруд, хромдиопсид, фуксит и др.).

Подобные зависимости устанавливаются для минералов, окраска которых обусловлена присутствием ионов Ti^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} .

Особый интерес в связи с этим представляет окраска и плеохроизм железосодержащих минералов, связанные с процессами переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

При изоморфном вхождении в минерал разнозарядных ионов железа весьма важно выяснить характер распределения этих ионов по неэквивалентным позициям структуры минерала: характер распределения является важной кристаллохимической характеристикой конкретных образцов гранатов, пироксенов, амфиболов, слюд и других, отражающий их генетические особенности.

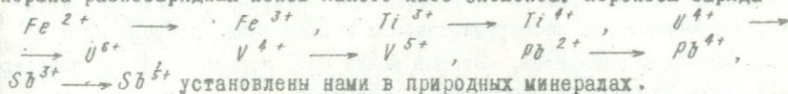
Исследование ориентационной зависимости (дихроизма) полос переноса заряда позволяет рассмотреть характер распределения разнозарядных

ионов железа, оценить количественное соотношение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных структурных позициях.

В частности, по характеру плеохроизма ("схеме абсорбции") слюд, связанного с дихроичными свойствами полосы переноса заряда $O^{2-}-Fe^{3+}$, определяется преимущественное вхождение ионов Fe^{3+} в октаэдрические (флогопиты с "прямой схемой абсорбции") или тетраэдрические (флогопиты с "обратной схемой абсорбции") позиции. Исследование дихроичных свойств полосы переноса заряда $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ в оптических спектрах слоистых силикатов позволяет сделать выводы о количественном соотношении разнозарядных ионов железа в цис- и транспозициях октаэдрического слоя.

Говоря о влиянии структурного положения хромоформных ионов на окраску минералов, можно вновь обратиться к окраскам кварца, являющимся наглядной иллюстрацией такого влияния. Известно, что нерадиационная цитриновая окраска (буровато-желтая, бурая) обусловлена интерстициальными псевдооктаэдрическими комплексами Fe^{3+} . Совместное же присутствие ионов Fe^{3+} в интерстициях и в регулярных тетраэдрических позициях кварцевой структуры способствует (при радиационном воздействии) возникновению аметистовой (иловой, фиолетовой) окраски. Следовательно, цитриновая и аметистовая окраски кварца отражают различный характер изоморфных замещений в кварце, контролируемый условиями образования этих разновидностей.

Необходимо особо подчеркнуть, что спектры переноса заряда типа металл→металл всегда отражают совместное присутствие в структуре минерала разнозарядных ионов какого-либо элемента: переносы заряда



Исследование спектров поляризованной люминесценции позволяет рассмотреть характер распределения разнозарядных ионов редких земель в минералах, имеющих неэквивалентные структурные катионные положения. Так анализ структуры спектра люминесценции Sm^{2+} и Eu^{3+} в области ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -переходов позволил установить, что ионы Sm^{2+} в апатите изоморфно замещают кальций в девятивершиннике; в ангидриде образуется, по крайней мере, два типа центров $Eu^{3+}(Eu^{3+}Ca^{2+}$ и $Eu^{3+}Na^{+} \rightarrow 2Ca^{2+})$. Кроме того, следствием различия в координации и симметрии окружения излучающего иона является цвет его люминесценции. В частности, по характеру люминесценции определяется преимущественное вхождение ионов Mn^{2+} в октаэдрические (кальцит, волластонит, сподумен, антофилит и другие) и тетраэдрические (сфалерит, вилемит, кварц и другие) позиции, устанавливается структурное положение ионов Fe^{3+} ($Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ или Si^{4+}) в силикатных минералах (полевой шпат, скаполит, канкринит, берилл и др.). Исследование концентрационной зависимости интенсивностей полос излуче-

ния позволяет также сделать выводы о количественном соотношении однозарядных (например, Mn^{2+} в различной координации в алофиллите, Ce^{3+} в апатите) и разнорядных (Sm^{2+} и Sm^{3+} в апатите и ангидрите и других) ионов в решетке минералов.

4. Одним из основных факторов, определяющих механизмы гетеровалентных изоморфных замещений, является способ компенсации заряда, который осуществляется дополнительным вхождением ионов-компенсаторов или образованием в структуре минерала различных зарядовых микродефектов (электронно-дырочных центров). В обоих случаях возможно образование новых центров окраски, поглощающих в видимой или близкой ультрафиолетовой областях спектра и потому являющихся нередко причиной окраски минералов. Так, широко распространенный в природе гетеровалентный изоморфизм $(Y, TR)^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ способствует образованию различных электронно-дырочных центров окраски: электронный центр CO_3^{3-} является причиной розовой радиационной окраски кальцита, дырочный центр $(Y, TR)O_2$ - сиреневой окраски ангидрита, розовой окраски апатита, флюорита и др.

Изоморфизм $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ или $(K, Na)^+ \rightarrow Ca^{2+}$ способствует возникновению дырочных центров O^-, SO_4^-, CO_3^- , являющихся причиной дымчатой окраски и термолюминесценции кварца, топаза, полевых шпатов, желтой - барита и кальцита и т.д.

Исследование спектров оптического поглощения и люминесценции позволяет установить природу центра окраски (тип дефекта), его заряд и структурное положение.

Рассмотренные примеры не исчерпывают обширный фактический материал, полученный при экспериментальном исследовании природы окраски и люминесценции минералов, который может быть использован для подтверждения схем изоморфных замещений в минералах.

Цель данной работы - привлечь внимание минералогов и геохимиков, связанных с проблемой изоморфизма, на информативность окраски и люминесценции минералов.

ЭПР, ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ИЗОМОРФИЗМ В $Na-Zn$ -ГЕРМАНАТАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА

А.И. Бахтин, В.М. Винокуров,
Л.А. Волкова, О.Е. Минько

В данной работе приводятся результаты исследования методами ЭПР и оптической спектроскопии кристаллов $Na_2 Zn Ge O_4$, активированного ионами марганца, железа и кобальта. Кристаллы для исследования выращивались гидротермальным путем при температурах 500°C и давлениях 1500-2500 а.м. Условия синтеза приведены в работах [1 - 3].

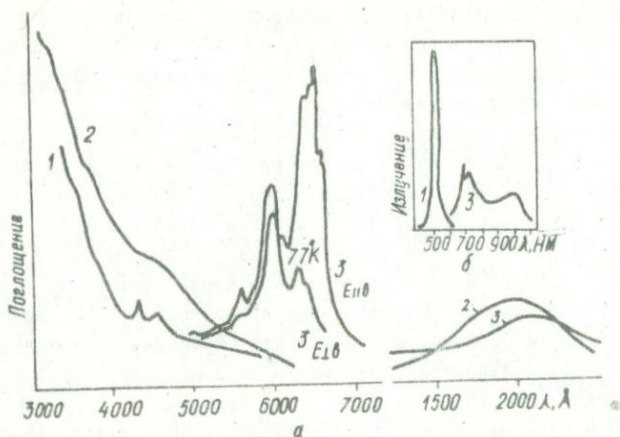
Кристаллы $Na-Zn$ -германата относятся к моноклинной сингонии и имеют пространственную группу симметрии $Pa-C_2^2 [3]$. Структура

$Na-Zn$ -германата представлена комбинацией тетраэдров ZnO_4 , GeO_4 с октаэдрами и пятивершинниками ионов натрия NaO_6 и NaO_5 . Цинковые и германиевые тетраэдры соединены между собой вершинами. Полиэдр ZnO_4 , GeO_4 , NaO_6 , NaO_5 имеют симметрию C_1 .

Неактивированные кристаллы $Na-Zn$ -германата являются бесцветными и прозрачными. Активация их марганцем приводит к появлению бледной желтовато-зеленой окраски. С кристаллохимических позиций наиболее благоприятными для замещения ионами Mn^{2+} являются позиции ионов Zn^{2+} . Спектры ЭПР ионов Mn^{2+} в $Na-Zn$ -германате изучались при 300 и 77°K на частотах 10 и 37 Мгц. Наличие в элементарной ячейке структуры германата двух кристаллохимических тождественных комплексов ZnO_4 , преобразующихся друг в друга отражением в плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью (0 1 0), приводит к образованию двух магнитно-неэквивалентных по направлению осей электрического поля комплексов $(Zn, Mn)O_4$. Изучение угловой зависимости спектра показало наличие двух тождественных, но магнитнонеэквивалентных спектров Mn^{2+} . Наибольший разброс линий спектра наблюдался в направлении близком к оси C_0 . Экспериментально найдены следующие углы между однозамещенными осями электрического поля: $\alpha_1, \alpha_2 = 43^\circ$, $\beta_1, \beta_2 = 134^\circ$, $\gamma_1, \gamma_2 = 10^\circ$. Спектр Mn^{2+} описывается спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами: $g_x = g_y = g_z = 2,004 \pm 0,003$; $\delta_2^0 = 502 \pm 2$, $\delta_2^2 = 438 \pm 2$, $\delta_4^0 = 0 \pm 2$, $\delta_4^2 = 15 \pm 2$, $\delta_4^4 = 15 \pm 2$; $A = B = C = 83 \pm 2$ гс (δ_2^0 взят положительно).

В оптическом спектре поглощения $Na-Zn$ -германата, активированного марганцем, отмечаются полосы поглощения на частотах 22222, 23277, 23364, 26316, 27778 cm^{-1} (рисунк, а, кривая I). Кристаллы германатов, содержащие даже небольшую примесь марганца, обнаруживают очень яркую люминесценцию с частотой излучения 19100 cm^{-1} (рисунк, б, кривая I). Положение полос в спектрах свидетельствует о том, что они обязаны ионам Mn^{2+} в тетраэдрической координации. Нами произведен теоретический расчет уровней энергии ионов Mn^{2+} в приближении кубического поля Td . Наилучшее согласие между экспериментальными и теоретическими уровнями энергии достигается при следующих значениях параметров кристаллического поля: $B = 789$ cm^{-1} , $C = 2782$ cm^{-1} , $D_4 = 544$ cm^{-1} , $\alpha = 76$ cm^{-1} . Положение экспериментальных и теоретических уровней энергии и их отношение приведено в табл. I. Данные оптических спектров подтверждают результаты исследования ЭПР о том, что ионы Mn^{2+} занимают одну систему структурно-эквивалентных позиций, изоморфно замещая цинк в тетраэдрах ZnO_4 .

В кристаллах $Na-Zn$ -германата, активированного железом, наблюдался спектр ЭПР ионов Fe^{3+} . Число линий и изучение их угловой зависимости показало, что спектр состоит из двух групп линий. Каждая группа



Оптические спектры поглощения (а) и люминесценции (б) $Na-Zn$ -германатов, активированных марганцем (1), железом (2), кобальтом (3).

Т а б л и ц а I

Положение экспериментальных и теоретических уровней энергии ионов Mn^{2+} в $Na-Zn$ -германате. Теоретические уровни вычислены при $B = 789 \text{ см}^{-1}$, $C = 2782 \text{ см}^{-1}$, $Dq = 544 \text{ см}^{-1}$, $\alpha = 76 \text{ см}^{-1}$.

Уровни	Энергия уровней		
	Экспериментальная		Теоретическая
	Å	см^{-1}	
${}^4T_1 (G)$	5285	19100	19098
${}^4T_2 (G)$	4500	22222	22294
${}^4A_1, {}^4E (G)$	4296	23277	23320
	4280	23364	
${}^4T_2 (D)$	3800	26316	26645
${}^6E (D)$	3600	27778	27779
${}^4T_1 (D)$	-	-	28923
${}^4A_2 (F)$	-	-	37744
${}^4T_1 (F)$	-	-	38197
${}^4T_2 (F)$	-	-	39904

в свою очередь состоит из двух тождественных, но магнитно-неэквивалентных спектров Fe^{3+} . Ширина линий спектра достигает 20-25 эрст.

Оба спектра описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии:

$$\hat{H} = 1/3 \hat{b}_2^0 O_2^0 + 1/3 \hat{b}_2^2 O_2^2 + 1/60 \hat{b}_4^0 O_4^0 + 1/60 \hat{b}_4^2 O_4^2 + 1/60 \hat{b}_4^4 O_4^4 + g\beta H_S.$$

Параметры спинового гамильтониана, приближенно вычисленные при помощи теории возмущения и уточненные на ЭВМ, оказались следующими:

$Fe(I) (zc)$	$Fe(II) (zc)$
$\hat{b}_2^0 = 2180 \pm 10$	$\hat{b}_2^0 = 1775 \pm 10$
$\hat{b}_2^2 = 2000 \pm 10$	$\hat{b}_2^2 = -540 \pm 10$
$\hat{b}_4^0 = 0 \pm 5$	$\hat{b}_4^0 = -5 \pm 5$
$\hat{b}_4^2 = -40 \pm 5$	$\hat{b}_4^2 = -60 \pm 5$
$\hat{b}_4^4 = -40 \pm 5$	$\hat{b}_4^4 = -60 \pm 5$
$g_z = 2,0044 \pm 0,0005$	$g_z = 2,0070 \pm 0,0005$
$g_x = 2,0038 \pm 0,0005$	$g_x = 2,0063 \pm 0,0005$
$g_y = 2,0034 \pm 0,0005$	$g_y = 2,0047 \pm 0,0005$
$\Delta_1 = 7815 \pm 20$	$\Delta_1 = 6966 \pm 20$
$\Delta_2 = 7254 \pm 20$	$\Delta_2 = 3902 \pm 20$

Исходя из кристаллохимических соображений, вероятнее всего предположить, что ионы Fe^{3+} входят в тетраэдрические позиции замещая ионы Zn^{2+} и Ge^{4+} , что и приводит к наличию двух пар магнитно-неэквивалентных спектров ЭПР ионов.

В оптическом спектре $Nx-Zn$ -германата, активированного железом, отмечается очень сильное поглощение в ультрафиолетовой области, на фоне которого отмечаются волнистые изгибы на кривой поглощения (рисунок, а, кривая 2) в областях 17700, 22500, 26400, 29400 cm^{-1} . При температуре 77°K в области этих полос удалось выявить относительно узкие линии и полосы поглощения. Энергии полос и их отношения приведены в табл. 2. Следует отметить, что из-за плохой картины спектра удалось выявить, по-видимому, не все уровни энергии. Однако и эти данные однозначно свидетельствуют о том, что спектр обязан ионам Fe^{3+} в тетраэдрической координации. Таким образом, данные ЭПР и оптических спектров поглощения говорят о том, что ионы Fe^{3+} в структуре $Nx-Zn$ -германатов находятся в тетраэдрах, изоморфно замещая цинк и германий. В оптическом спектре $Nx-Zn$ -германата, активированного железом, в инфракрасной области отмечается очень широкая полоса поглощения с максимумом 4880 cm^{-1} . Эта полоса связывается нами с ионами Fe^{2+} в тетраэдрической координации. Ионы Fe^{2+} по-видимому, изоморфно замещают Zn^{2+} . Сила кристаллического поля Dq в ионах Fe^{2+} в тетраэдрах FeO_4 оказывается равной 488 cm^{-1} .

Кристаллы $Nx-Zn$ -германата, активированного кобальтом, окрашены в сине-зеленый цвет. Оптический спектр поглощения $Nx_2 Zn GeO_4 : Co$ характеризуется широкой полосой со структурой в районе 16000 cm^{-1} и полосой с максимумом 4670 cm^{-1} . Широкая полоса 4670 cm^{-1} и полоса в

Т а б л и ц а 2
Энергии полос поглощения ионов Fe^{3+} в спектре $Na-Zn$ -германата

Уровни	Энергия полос	
	Å	см^{-1}
${}^4T_1 (G)$	5660	17670
${}^4T_2 (G)$	{ 4490	22270
	{ 4450	22470
	{ 4375	22855
${}^4A_1, {}^4E (G)$	{ 3840	26040
	{ 3780	26455
${}^4T_2 (D)$	3400	29410
${}^4E (D)$	3270	30580

Т а б л и ц а 3
Положение экспериментальных и теоретических уровней энергии ионов Co^{2+} в $Na-Zn$ -германате. Теоретические уровни вычислены при $B = 605 \text{ см}^{-1}$, $C = 2800 \text{ см}^{-1}$, $Dq = 380 \text{ см}^{-1}$.

Уровни	Энергия уровней		
	Экспериментальная		Теоретическая
	Å	см^{-1}	см^{-1}
${}^4A_2 (F)$	-	-	0
${}^4T_2 (F)$	26670	3750	3800
${}^4T_1 (F)$	21415	4670	4360
2E	-	-	12248
2T_1	7530	13280	12767
2A_1	6930	14430	14620
2A_1	6622	15101	-
2T_2	6590	15175	15215
2T_2	6650	15267	-
2T_2	6540	15290	-
2T_2	6475	15444	-
2T_2	6400	15625	-
${}^4T_1 (D)$	6315	15835	-
	6150	16260	16115
2T_2	5990	16694	16713
2T_1	5790	17271	17012
2T_1	5650	17699	-
2E	5410	18484	18381
2T_1	4975	20100	20030
2T_2	-	-	21354
2T_1	-	-	22402
2E	-	-	23711

районе 16000 см^{-1} связаны соответственно с переходами ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(P)$. В спектре люминесценции (рисунок, б, кривая 3) отличается узкая безфононная линия 14430 см^{-1} , связанная с переходом ${}^2A_1(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$ и две полосы 9950 см^{-1} и 13700 см^{-1} , связанные с электронно-колебательными переходами ${}^2A_1(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$ и ${}^2A_1(G) \rightarrow {}^4T_2(F)$. Оптические спектры $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4 \cdot \text{Co}$ очень сходны со спектрами тетраэдрически координированного иона Co^{2+} в кристаллах ZnO [4] и ZnAl_2O_4 [5].

Энергетические уровни ионов Co^{2+} в Na-Zn -германате, найденные из спектров поглощения и люминесценции, приведены в табл. 3. Здесь же приведены и теоретические значения уровней ионов кобальта Co^{2+} , вычисленные в приближении кубического поля. Табл. Наилучшее согласие между экспериментальными и теоретическими уровнями энергии достигается при следующих значениях параметров кристаллического поля: $B = 605 \text{ см}^{-1}$, $C = 2800 \text{ см}^{-1}$, $Dq = 380 \text{ см}^{-1}$.

Приведенные выше данные в совокупности с близостью ионных радиусов ионов Co^{2+} и Zn^{2+} позволяют считать, что ионы Co^{2+} в структуре Na-Zn -германата занимают тетраэдрические позиции, изоморфно замещая цинк.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в структуре Na-Zn -германата существует изоморфизм двухвалентных ионов цинка с ионами Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и четырехвалентных ионов германия с ионами трехвалентного железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмина И.П., Мельников О.К., Литвин Б.Н. - В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. "Наука", М., 1968, с. 141.
2. Кузьмина И.П., Лобачев А.Н., Винокуров В.М., Низамутдинов Н.М., Волкова Л.А. - Кристаллография, 1973, т. 18, с. 180.
3. Кузьмин Э.А., Ильхин В.В., Белов Н.В. - Кристаллография, 1968, т. 13, с. 976.
4. Weakliem H.A. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals. - J.Chem.Phys., 1962, vol. 36, p. 2117.
5. Ferguson J., Wood D.L., Van Uitert L.G. - J.Chem.Phys., 1969, vol. 51, p. 2904.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В СЛЮДАХ ПО ДАННЫМ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

И.В. Матяш, Э.В. Польшин, В.И. Павлишин,
А.М. Калининченко, А.С. Литовченко

Слюды - наиболее изоморфноэмикие соединения земной коры, образующиеся в широком интервале процесса минералообразования. Благодаря этому они являются чуткими индикаторами условий минералогенеза и потенциальным сырьем на некоторые редкие и рассеянные элементы.

Изоморфные замещения в слюдах привлекают исследователей давно и к настоящему времени накоплен по этому вопросу большой материал, основан-

ный на данных главным образом химического, рентгеновского методов ИК-спектроскопии [1,2] и др., которые позволили выделить основные типы и пределы изоморфных замещений. Эта информация очень важна, но неполная, поскольку в большинстве случаев не дает картины распределения ионов по структурным позициям, являющегося важным типоморфным признаком слюд. При решении этого вопроса эффективны методы радиоспектроскопии, предпринятые в данной работе.

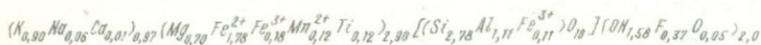
Приведены результаты исследования изоморфных замещений в октаэдрических и тетраэдрических слоях слюд методами ЯМР (ядра H^1 , Li^7 , F^{19} , Al^{27}) и ЯГР (эффект Мессбауэра на ядрах Fe^{57}).

Изоморфизм в октаэдрических слоях слюд. Наиболее распространенным изоморфизмом в октаэдрических слоях слюд является $Fe-Mg$ в биотитах и $2Fe-4Li$ в литиево-железистом ряду слюд.

Изучение изоморфизма $Fe-Mg$ в октаэдрическом слое слюд методом ПМР основано на использовании различных магнитных свойств этих катионов. Ионы Fe проявляют хорошо выраженные парамагнитные свойства, тогда как ионы Mg являются диамагнитными, что четко фиксируется спектрами ПМР, так как ядра водорода являются элементарными зондами локальных магнитных полей. Линии ПМР от протонов вблизи ионов Fe смещаются относительно линии ПМР протонов, находящихся вблизи ионов Mg .

Таким образом, анализируя спектры ПМР протонов OH-групп слюд можно получать информацию о парамагнетизме ближайших октаэдрических пара- и диамагнитных катионов.

Рассмотрим спектр ПМР биотита состава



из мариупольского пегматита (обр. 169). При $\nu = 0$ (ν - угол между приложенным магнитным полем H и перпендикуляром к плоскости (001)) спектр состоит из двух компонент с примерным соотношением интегральных интенсивностей 3:2.

Линия I (рис.1) сдвинута на 4,8 тс в сторону меньших полей, а линия II практически не сдвинута относительно H_0 . Угловая зависимость сдвига линии I описывается функцией типа $(3 \cos^2 \nu - 1)$. Величина сдвига указывает на то, что он вызван тремя ближайшими ионами Fe [3].

Исходя из наблюдаемого соотношения интенсивностей линий ПМР и учитывая сдвиг между ними, формульное количество протонов следует разбить на два типа: 0,95 - имеет окружение $3Fe^{2+}$, а для 0,63 - ближайшее магнитное окружение значительно отличается. Тогда для 0,95 протонов потребуется 1,43 формульного количества ионов Fe , в соответствии с соотношением (3:2) октаэдрических катионных и гидроксил-фтористых позиций. Остальное количество парамагнитных катионов (0,65) совместно с 0,82 диамагнитных образуют другую магнитную подрешетку. Она менее желе-

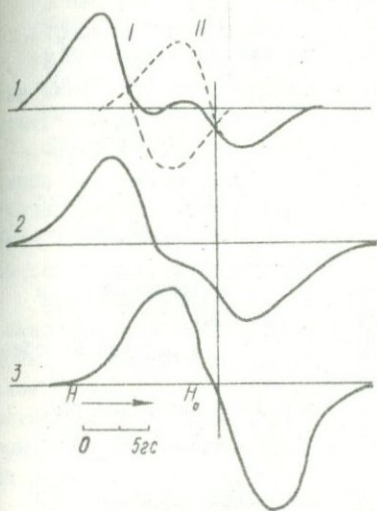


Рис. 1. Спектры ПМР биотита:
1, 2, 3 - соответствуют углам
 $\nu = 0, 45, 90$.

зистая, диамагнитные катионы в ней преобладают над парамагнитными, тогда как первую считали практически состоящей из октаэдрических катионов железа. Эти подрешетки, по-видимому, не больших размеров и распределены в структуре хаотически. Следует заметить, что при таком рассмотрении допускалось, что ионы фтора локализованы в менее железистых областях, так как спектр ЯМР F^{19} не испытывал существенного влияния ионов железа.

Изоморфизм $Fe-Mg$ в слюдах можно исследовать также и методом ЯГР. Возможность этого метода основана на том, что в октаэдрическом слое триоктаэдрических слюд имеются две неэквивалентные октаэдрические позиции: цис- и транс-. Различные градиенты электрического внутрискристаллического поля на ядрах железа, локализованных в неэквивалентных позициях приводят к различным квадрупольным расщеплениям спектра ЯГР. Для флогопит-Биотитового ряда слюд показано, что ионы железа занимают преимущественно цис-октаэдры в более магниезальных слюдах, а с повышением концентрации железа отношение $Fe_{\text{цис}}/Fe_{\text{транс}}$ приближается к статистическому.

В цинвальдитах, как правило, наблюдается симметричный дублет, который указывает либо на одинаковые искажения цис-транс-октаэдров, либо на преимущественное заселение ионами железа цис-октаэдров. Предпочтительнее второе предположение, так как при таком сложном гетеро-валентном изоморфизме, как в цинвальдитах, вряд ли возможны одинаковые искажения октаэдрических позиций.

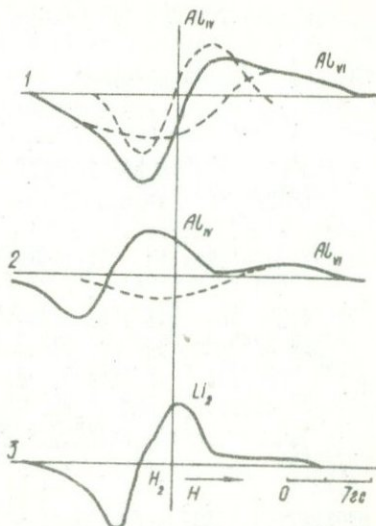


Рис. 2. Спектры ЯМР Al и Li в слюдах: 1 - мусковит, $\nu = 0$; 2, 3 - цинвальдит, $\nu = 0, 90$.

Помимо спектров ЯГР для циннвальдитов записывались спектры ЯМР от октаэдрических катионов лития и алюминия. Результаты анализа спектров ЯМР Li^{7} свидетельствуют о наличии двух неэквивалентных позиций ионов лития (Li_1, Li_2) в структуре этих слюд (рис.2). Магнитное окружение этих двух позиций одинаково, разница между ними лишь в неодинаковом взаимном расположении ионов железа и Li_1, Li_2 относительно кристаллографических осей.

Сравнение спектров ЯМР Li^{7} в тениолите и циннвальдите позволило сделать вывод о том, что одна из позиций Li_1 является транс-октаэдром, содержащим ионы фтора, другая (Li_2) - цис-октаэдром.

Анализ спектров ЯМР Al^{27} показывает, что в октаэдрическом слое циннвальдита ионы алюминия занимают только цис-октаэдры.

Таким образом, на основании данных ЯМР Li, Al и эффекта Мессбауэра для циннвальдита, содержащего в октаэдрическом слое $Al - 0,91, Fe^{2+} - 0,66$ и $Li - 1,28$ ионов в формульных единицах в цис-октаэдрах локализуется: $Al - 0,91, Fe^{2+} - 0,44$ и $Li - 0,64$, а в транс- $Al - 0, Fe^{2+} - 0,22$ и $Li - 0,64$.

Изоморфизм в тетраэдрических слоях. В тетраэдрических слоях слюд наблюдается изоморфное замещение кремния алюминием и реже окисным железом.

Возможности ПМР при исследовании таких замещений более ограничены, так как они основаны на косвенной информации. Здесь используется тот факт, что при гетеровалентном изоморфизме возникает локальный дефицит заряда, влияющий на поляризацию O-H-связи. Различная поляризация O-H-связи приводит к различным диполь-дипольным межпротонным взаимодействиям, которые проявляются на спектрах ПМР. Анализ спектров ПМР мусковитов показывает, что эти спектры делятся на однокомпонентные и двухкомпонентные [3]. Однокомпонентные спектры обусловлены неупорядоченным, а двухкомпонентные - частично упорядоченным распределением Si и Al по тетраэдрическим позициям. ЯМР на Al^{27} показывает, что в тех образцах, где наблюдаются двухкомпонентные спектры ПМР (упорядочение распределения Al), наблюдаются и спектры на Al . Причем ядра Al , занимающие тетраэдрические и октаэдрические позиции, дают отдельные линии в спектре.

Для образцов, где наблюдаются одиночные спектры ПМР (неупорядоченное распределение Al), сигнал ЯМР на Al^{27} отсутствует как от тетраэдрического, так и октаэдрического алюминия. Это свидетельствует о том, что неупорядоченное распределение $Si-Al$ в тетраэдрах приводит к значительным искажениям внутрискристаллических полей на Al^{27} , которые уширяют спектр до такой степени, что он становится ненаблюдаемым. Для разделения сигнала ЯМР от тетраэдрического и октаэдрического наиболее благоприятная обстановка возникает в циннвальдитах. Это объясняется тем, что наличие в октаэдрическом слое парамагнитных катионов приводит к сдвигу линии ЯМР октаэдрического Al относительно линии тетраэдрического (см. рис. 2).

В биотитах наблюдать ЯМР Al не удавалось, вероятно, из-за сильных парамагнитных уширений спектра.

В тех случаях когда в тетраэдрических слоях имеет место изоморфизм типа $Si - Fe^{3+}$ (например, тетраферрифлогопит) его удобно исследовать методом ЯГР.

Четвертая координация ионов железа определяется пониженным значением изомерного сдвига и квадрупольного расщепления вследствие увеличения ковалентности связи [3]. В спектре ЯГР тетраферрифлогопита обнаружен спектр от ионов Fe^{3+} с параметрами, близкими к характерным для тетраэдрического железа.

Анионный изоморфизм. Изоморфные замещения в анионной части слюд в основном представлены замещениями типа $OH - F$ или $OH - O$. Первый тип удобно исследовать методом ЯМР записывая спектры от H^1 и F^{19} . Наиболее сильно анионный изоморфизм проявляется в цинвальдитах, часто достигая 50%, т.е. половина гидроксиллов замещена фтором. Анализ спектров ЯМР таких цинвальдитов показал, что в этих минералах встречаются как пары $F - F$, $H - H$, так и $F - H$.

В заключение отметим, что методы радиоспектроскопии существенно дополняют рентгеноструктурные данные при исследовании изоморфных замещений. Особенно эффективны они при определении характера изоморфизма. В большинстве случаев методы радиоспектроскопии позволяют определить ближний порядок в распределении изоморфных компонент и могут успешно использоваться при установлении структурного типоморфизма минералов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Vedder W. - Amer. Miner., 1964, vol. 49, № 5-6, p. 736.
2. Радослович Е.В. Вопросы геологии и минералогии слюд. "Мир", М., 1965.
3. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. "Наукова думка", К., 1973.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ Ti - И V -СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФТОРЛОГОПИТОВ

И.В. Рождественская, Т.Ф. Семенова,
В.А. Франк-Каменецкий, С.И. Матвеев

В настоящее время в связи с развитием и автоматизацией структурных исследований целесообразно все в большей степени решать и вопросы изоморфизма, используя не только метрические характеристики, но и анализ интенсивностей [1 - 2]. Это особенно важно в тех случаях, когда гетеродесмичные структуры (например, слюды) допускают различные формы вхождения одних и тех же элементов в те или иные структурные позиции.

В данной статье рассматриваются возможности определения положения в слюдах таких неоднозначно фиксируемых структурной элементами, как Ti и V . Эти элементы, как и Fe , нередко содержатся в различных силикатах, в том числе и слюдах. Если позиция Fe устанавливается сравнительно

легко, то местоположение Ti и V не совсем ясно, тем более, что часто выбор обосновывается лишь данными химических анализов. Вопрос о предпочтительном вхождении Ti в октаэдрические или тетраэдрические позиции структур специально обсуждался Хартманом [3]. Основываясь на данных кристаллохимических исследований различных минералов, Хартман считает, что Ti^{4+} предпочитает октаэдрическую позицию и лишь иногда замещает Si^{4+} в тетраэдрической, причем после Al^{3+} и Fe^{3+} . При рентгеновском исследовании синтетических титансодержащих фторфлогопитов [4] авторы пришли к выводу, что при дефиците Si в шихте Ti занимает тетраэдрическую позицию, а избыточный Al -октаэдрическую, при содержаниях же Si , соответствующих стехиометрическому составу, Ti располагается в октаэдрической координации, причем Ti , избыточный по отношению к количеству атомов $(Mg, Ti)_3$ - в тетраэдрической позиции вслед за Si и Al . Противоречивые сведения о положении Ti в структурах слюд приводятся также в работах [5 - 7]. В литературе отсутствуют сведения по определению позиций V в слюдах. Однако на основании кристаллохимических данных [8] можно ожидать, что предпочитает октаэдрическую координацию.

В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с вхождением Ti и V в структуру фторфлогопитов; методами рентгеновского дифракционного анализа определяется их положение в структуре, где возможно, количество, а также исследуется влияние изоморфных замещений на параметры элементарной ячейки и структурные характеристики. При этом используются как метрические характеристики структуры, так и соотношения интенсивностей.

Искусственные фторфлогопиты различного состава на основе шихт с примесями Ti и V синтезированы кристаллизацией из расплава. Для синтеза Ti -фторфлогопитов были приготовлены шихты трех типов:

I тип шихт соответствовал стехиометрическому составу Ti -фторфлогопитов с общей формулой $KMg_{3-n}Ti_n(Si_{3-n}Al_{1+n})O_{10}F_2$, где $0,25 < n < 3$;

II тип шихт с вакансиями для Ti в тетраэдрических позициях, отвечал стехиометрическому составу с общей формулой $KMg_3(Al_{3-n}Ti_nSi_n)O_{10}F_2$, где $0,5 < n < 1$;

III тип шихт, в которых предполагалось замещение $Ti \rightarrow Si$ в тетраэдрических позициях, соответствовал стехиометрическому составу с общей формулой $KMg_3(AlSi_{3-n}Ti_n)O_{10}F_2$, где $0,25 < n < 3$.

Следует отметить, что ни в один образец Ti не вошел полностью. Всюду, как примесь, присутствует рутил, зерна кварца и других минералов. В конечных членах всех типов шихт слюда не выкристаллизовалась вообще. Слюды, полученные из шихт I и III типа имеют синюю окраску, местами переходящую в фиолетовую, а слюды, полученные из шихт II типа - бесцветны или имеют сероватый и коричневатый оттенок.

Аналогичные типы шихт приготовлены для синтеза *V*-фторфлогопитов. Слюда, полученная из шихт I и III типа имеет зеленую окраску, а из шихт II типа – зеленую, переходящую в фиолетовую.

Рентгеновские исследования проводились отдельно для разноокрашенных образцов. При отборе материала для химического анализа слюды, различные по цвету в пределах одного образца, не разделялись. Пересчет химических анализов на кристаллохимические формулы проводился по кислородному методу [9]. Так как трудно тщательно отобрать чистый материал из-за включений и микровключений других минералов и нераскристаллизованного материала, то кристаллохимические формулы не во всех случаях могут считаться вполне надежными; они используются в качестве подсобной характеристики при анализе изоморфных соотношений по данным, полученным при рентгеновском исследовании фторфлогопитов.

Для изучения использовался метод порошка. Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-1, при излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), Ni -фильтре напряжении 35 кв, токе 20 ма, размере щелей 0,5 x 1,0 x 0,25.

Для определения фазового состава и полиморфной модификации были получены дебаеграммы от 8° до $80^\circ 2\theta$ для всех фторфлогопитов. Распределение рефлексов на полных дифрактограммах фторфлогопитов с примесями *IV* и *V* свидетельствует о принадлежности исследованных образцов к полиморфной модификации IM (или 3T). Другие фазы в образцах не обнаружены.

Определение изоморфных замещений по метрическим характеристикам (параметрам элементарной ячейки). Для определения параметров элементарной ячейки фторфлогопитов производилась съемка отдельных рефлексов от разориентированного препарата с внутренним эталоном (*Ge*). Наиболее удобны рефлексы типа $h00$, $0k0$ и $00l$, поэтому в слюдах для этих целей обычно используют рефлексы 200 и 060. Однако слюды чаще всего имеют моноклинную сингонию, и наложение рефлексов на дебаеграмме начинается уже в области небольших углов 2θ . На рефлекс 200 ($I^f I = 110$) [10] накладывается не менее сильный $13\bar{1}$ ($I^f I = 126$), а на рефлекс 060 ($I^f I = 160$) – целая группа рефлексов: $33\bar{1}$ ($I^f I = 132$), $20\bar{6}$ ($I^f I = 100$), 312 ($I^f I = 34$) и $31\bar{4}$ ($I^f I = 27$). Пик, соответствующий наложению этих рефлексов, имеет расплывчатую, довольно широкую, асимметричную форму. При ширине пика $\Delta 2\theta = 1^\circ$ в области угла $2\theta = 60,5^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) расположены d от 1,537 до 1,519 \AA (d соответственно 9,292–9,115 \AA). При расчете параметров по середине этого пика допускается ошибка, связанная с неопределенностью положения рефлекса 060. Поэтому при тех сравнительно небольших изменениях параметра b , которые наблюдаются в данной серии образцов (как будет показано ниже, он изменяется от 9,120 до 9,180 \AA), пик в области угла $2\theta = 60,5^\circ$ не может быть использован для расчета параметра b . Учитывая эти обстоятельства, при определении параметров ячейки фторфлогопитов (табл. I) использовался следующий набор рефлексов: 112, $11\bar{3}$, 028, 003. Из рефлексов типа 00 l наиболее сильный 005 не мог быть

использован, так как на него накладывается сильный рефлекс 220 эталона λ_e . Абсолютные погрешности параметров оценивались по работе [11].

Рассмотрение формул изученных фторфлогопитов (табл. 1) показывает, что титан, и особенно V , входит в структуру в ограниченных количествах, тогда как изменения (Si, Al) состава тетраэдров колеблются от 2,4 до 3,7 атомных единиц Si . Очевидно, что параметры структуры в слюдах связаны со средней длиной ребра октаэдра (l_{ocp}) и тетраэдра (l_{tcsp}). По методу В.А. Дрица [12] рассчитаны (табл. 2) l_{ocp} и l_{tcsp} для предельных составов изученных фторфлогопитов. Из данных табл. 2 видно, что вхождение Ti до 0,20 атомных единиц мало изменяет как l_{ocp} , так и l_{tcsp} ; замещение же $Si \leftrightarrow Al$ в указанных пределах приводит к существенному изменению l_{tcsp} *

Т а б л и ц а 2

Значения l_{ocp} и l_{tcsp} в зависимости от состава октаэдров и тетраэдров в изученных фторфлогопитах

Состав	$l_{ocp}, \text{Å}$	$l_{tcsp}, \text{Å}$
Октаэдров	2,969	-
Mg_3	2,962	-
$Mg_{2,8} Ti_{0,2}$		
Тетраэдров		
$Si_3 Al$	-	2,704
$Si_{2,8} Ti_{0,2} Al$	-	2,706
$Si_{2,4} Al_{1,6}$	-	2,743
$Si_{3,7} Al_{0,3}$	-	2,663

В связи с тем, что V в координационных полиэдрах имеет ассиметричные связи $V-O$ [8], для него аналогичный расчет не проводился. Но так как он входит в структуру фторфлогопитов в количестве 0,05-0,15 атомных единиц, то можно ожидать, что влияние его на параметры элементарной ячейки незначительно. Здесь основные изменения в метрике решетки следует ожидать в зависимости от (Si, Al) состава тетраэдров.

Наибольшим изменениям при всех формах замещений в слюдах подвержены параметры b и c . При увеличении содержания Si в тетраэдрах параметр b уменьшается, а c увеличивается [12 и др.]. Зависимость параметров b и c от (Si, Al)-состава тетраэдров для изученных образцов и чистого фторфлогопита показана на рис. 1, где выявляются две прямые: $b = 9,165 \pm 0,7500x$, $c = 10,150 \pm 0,6476x$, x определяется составом тетраэдров $Si_{3+x} Al_{1-x}$. В табл. 3 приведено содержание Si в атом-

* При расчете использовались следующие значения: $Mg_{IV} = 0=2,10$; $Ti_{IV} = 0=2,05$; $Si_{IV} = 0=1,62$; $Al_{IV} = 0=1,77$ [13]; $Ti_{IV} = 0=1,64$ [3].

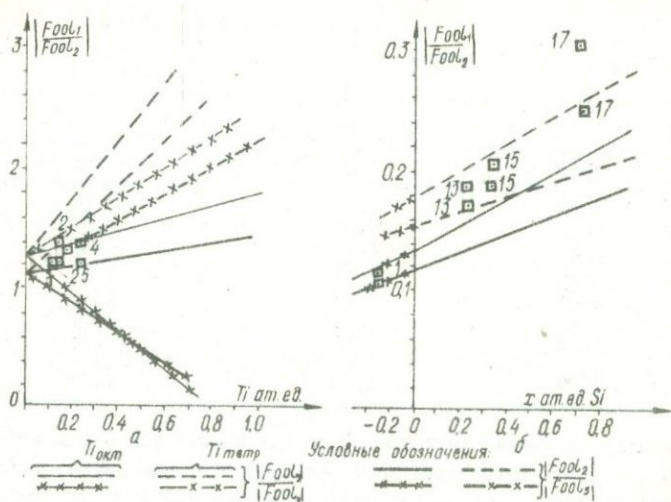


Рис. 1. Изменение параметров δ и c фторфлогопитов в зависимости от (Si , Al) состава тетраэдров.

ных единицах для образцов 37-40 и 42-44, найденные по рис. 1 при использовании параметров δ и c (табл. 1). Точность такого определения сравнительно невысока, однако видно, что в зеленой фазе обр. 37-40 содержание Si меньше или близко к содержанию его в чистом фторфлогопите, а в фиолетовой фазе обр. 37-40 наблюдается значительное замещение алюминия кремнием. Состав тетраэдров обр. 42-44 близок к составу обр. 31-32: в обеих сериях наблюдается замещение кремния алюминием. Близость параметров δ и c образцами 1, 2, 4, 25, 31, 42, 43 к параметрам чистого фторфлогопита свидетельствует о незначительных замещениях $Al \rightarrow Si$ в тетраэдрическом слое этих образцов при ограниченном вхождении Ti и V , что подтверждается рассчитанными кристаллохимическими формулами. В образцах 13, 15, 17 наблюдается постепенное уменьшение параметра δ и увеличение c , вызванное увеличением содержания Si . Такое изменение параметров аналогично поведению их в фиолетовой фазе обр. 37-41, синтезированных так же из шихт II типа. Увеличение параметра δ и уменьшение c в обр. 25, 26, 27, 29 вызвано увеличением содержания Al в тетраэдрическом слое. Близость параметров в обр. 27 и 29 свидетельствует о близких содержаниях Al в этих образцах и ограниченном замещении $Al \rightarrow Si$ (до 1,28 атомных единиц Al).

Таким образом, анализ метрических соотношений в изученной серии Ti - и V -содержащих синтетических фторфлогопитов показывает, что раз-

Таблица 3

Содержание Si , определенные по рис. 1.

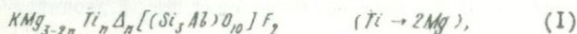
Номер образца	Содержание Si в атомных единицах		
	по δ	по ϵ	среднее
37а	2,90	2,98	2,94
38а	3,00	3,00	3,00
39а	2,93	2,93	2,93
37б	3,47	3,33	3,40
38б	3,58	3,54	3,56
39б	3,32	3,48	3,40
40б	3,40	3,58	3,49
42	2,84	2,89	2,86
43	2,97	2,89	2,93
44	2,78	2,80	2,79

меры элементарной ячейки изученных образцов изменяются в зависимости от (Si, Al)-состава тетраэдрической сетки фторфлогопитов. По метрическим характеристикам решетки определить положение Ti и V не удалось. В связи с этим потребовалось включить в исследование соотношение интенсивностей базальных отражений.

Определение позиций Ti и V в структуре фторфлогопитов с помощью анализа интенсивностей базальных отражений. Так как слюды имеют весьма совершенную спайность по плоскости (001), то получить воспроизводимый разориентированный препарат, пригодный для исследования интенсивностей отражений общего типа (hkl), практически невозможно. Поэтому обычно используются базальные отражения от ориентированного препарата. Такой препарат готовится осаждением фторфлогопита из водной суспензии (60 мг порошка на пробу).

Из формулы структурной амплитуды $F_{00l} = \sum f_j \cos(2\pi lz_j)$ [14], где f_j - атомный фактор рассеяния j -го атома; l - порядок отражения, z_j - координата j -го атома по оси z , ясно, что при изменении фактора атомного рассеяния f_j в какой-либо позиции, F_{00l} также будет изменяться. При расчете F_{00l} значения f_j взяты из работы [15], значения координат z_j атомов - из [10]. Кристаллохимические формулы составов слюд, используемые для расчета, получены с учетом данных табл. I и результатов, полученных из анализа параметров элементарных ячеек фторфлогопитов. Из табл. I следует, что почти во всех случаях имеется дефицит катионного состава в октаэдрической координации. Такой дефицит встречается довольно часто в синтетических слюдах и отмечался, например, Ридером [16].

При изоморфном вхождении Ti в структуру фторфлогопитов можно предложить следующие схемы изоморфных замещений:



$$KMg_{3-n} Ti_n [(Si_{3-2n} Al_{1+2n}) O_{10}] F_2 \quad (Ti \rightarrow Mg, Al \rightarrow Si), \quad (2)$$

$$KMg_{3-\frac{n}{2}} \Delta_{\frac{n}{2}} [(Si_3 Al_{1-n} Ti_n) O_{10}] F_2 \quad (Ti \rightarrow Al - \frac{1}{2} Mg), \quad (3)$$

$$KMg_3 [(Si_{3-n} AlTi_n) O_{10}] F_2 \quad (Ti \rightarrow Si), \quad (4)$$

В действительности, эти схемы могут оказаться сложнее. При дефиците Al в шихте (образцы 13, 15, 17) может идти замещение $Si \rightarrow Al$, и в этом случае

$$KMg_{3-\frac{x+2n}{2}} Ti_n \Delta_{\frac{x+2n}{2}} [(Si_{3+x} Al_{1-x}) O_{10}] F_2 \quad (5)$$

или

$$KMg_{3-\frac{x+n}{2}} \Delta_{\frac{x+n}{2}} [(Si_{3+x} Al_{1-x-n} Ti_n) O_{10}] F_2, \quad (6)$$

а при дефиците кремния в шихте может идти замещение $Al \rightarrow Si$, и в этом случае

$$KMg_{3-\frac{2n-x}{2}} Ti_n \Delta_{\frac{2n-x}{2}} [(Si_{3-x} Al_{1+x}) O_{10}] F_2, \quad (7)$$

$$KMg_{3-\frac{n-x}{2}} \Delta_{\frac{n-x}{2}} [(Si_{3-x} Al_{1+x-n} Ti_n) O_{10}] F_2, \quad (8)$$

а при одновременном вхождении Ti в октаэдрическую и тетраэдрическую позиции

$$KMg_{3-\frac{2m+n-x}{2}} Ti_m \Delta_{\frac{2m+n-x}{2}} [(Si_{3-x} Al_{1+x-n} Ti_n) O_{10}] F_2 \quad (9)$$

или

$$KMg_{3-\frac{3x+n-x}{2}} Al_g \Delta_{\frac{x+n-x}{2}} [(Si_{3-x} Al_{1+x-n} Ti_n) O_{10}] F_2, \quad (10)$$

если весь Ti в тетраэдрической позиции, а часть Al - октаэдрической.

Аналогичные схемы замещений могут быть предложены для V -содержащих фторфлогопитов.

Расчет $|F_{001}|$ проводился для формул (1) - (8). Расчет для (5) - (8) проводился с учетом кристаллохимических формул табл. I при $n = 0, 13$ для Ti и $n = 0, 10$ для V . В случае реализации формул (7) и (8) замещение $Al \rightarrow Si$ ограничено: для формулы (7) $\frac{2n-x}{2} > 0$ при $x < 2n$, а для (8) $\frac{n-x}{2} > 0$ при $x < n$. Расчет по формулам (9), (10) не проводился из-за большого числа переменных.

Для этих вариантов кристаллохимических формул сравнение $|F_{001}|_{\text{ЭКСП}}$ с $|F_{001}|_{\text{ВЫЧ}}$ проводилось непосредственно для состава, приведенного в табл. I, через R -фактор.

Экспериментальные значения $|F_{001}|$ получены после внесения поправок ρLg (ρ -фактор поляризации, Lg - фактор Лоренца и геометрический) в измеренные интенсивности:

$$F_{001}^2 = \frac{I_{001}}{\rho Lg}$$

Значения $|F_{001}|_{\text{ВЫЧ}}$ и $|F_{001}|_{\text{ЭКСП}}$ для чистого фторфлогопита значительно отличались, особенно в области малых углов, как при введении

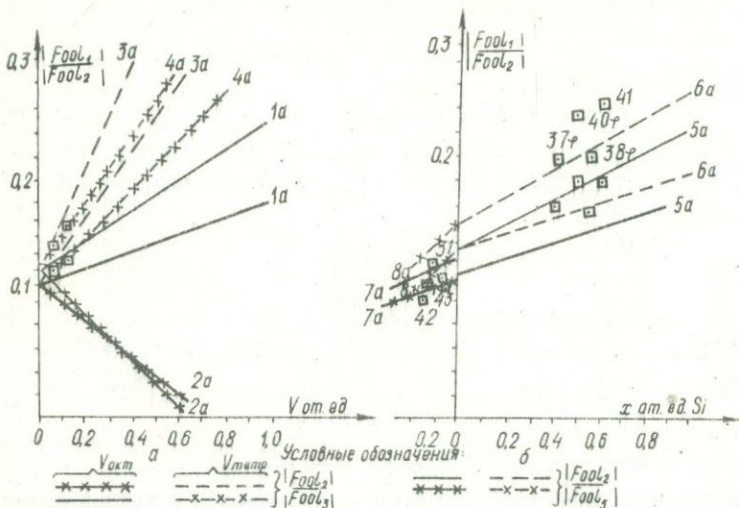


Рис. 2. График зависимости $|F_{ool_1}|/|F_{ool_2}|$ и $|F_{ool_1}|/|F_{ool_2}|$ от состава для Ti-содержащих фторфосфатов. Сбоку указаны номера формул, по которым проводился расчет.

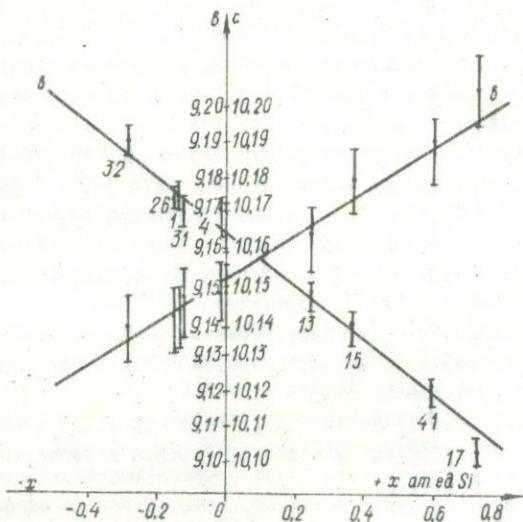


Рис. 3. График зависимости $|F_{ool_1}|/|F_{ool_2}|$ и $|F_{ool_1}|/|F_{ool_2}|$ от состава для V-содержащих фторфосфатов.

ρLg для метода монокристаллов, так и при значениях ρLg для метода порошка. Поэтому значения поправки найдены экспериментально для чистого фторфлогопита: $\rho Lg = \frac{f_{002}}{f_{001} \sqrt{Z_{\text{флор}}}}$. Полученный таким образом фактор включает в себя также и тепловой множитель. Степень ориентировки частиц во всех образцах можно считать одинаковой, и использовать полученные поправки ρLg для всех исследуемых образцов.

Рефлекс 004 не использовался при расчетах, так как на него накладывается сильный рефлекс 113, который при не вполне совершенной ориентировке частиц может исказить его интенсивность. В структурную амплитуду F_{001} вносится наибольшая ошибка при введении поправки ρLg , поэтому она также не использовалась.

Положение Ti и V в структуре определялось по графикам зависимости отношений $\left| \frac{F_{002}}{F_{003}} \right|$ и $\left| \frac{F_{002}}{F_{005}} \right|$ от состава. Нужно отметить, что графики зависимости $\left| \frac{F_{001}}{F_{002}} \right|$ от содержания Ti и V для (1), (3), (4) схем замещений близки друг к другу, особенно в области небольших содержаний Ti , и лишь для (2) схемы замещений график резко отличается по положению от остальных (рис. 2а, 3). Поэтому для надежного определения позиции Ti и V по этим графикам требуются очень точные экспериментальные данные.

Экспериментальные значения структурных амплитуд и отношений приведены в табл. 4 и на рис. 2, 3.

Для Ti -содержащих фторфлогопитов, полученных из шихт I типа образцы 2, 4) и, частично, из шихт III типа (обр. 25) точки ложатся ближе к теоретическим прямым, соответствующим положению Ti в октаэдрической позиции (формула I). Так как в шихте, из которой синтезировался обр. I, был избыток Al , замещение в нем идет по схеме (7), что подтверждается также параметрами элементарной ячейки. Ti занимает октаэдрическую позицию. Для фторфлогопитов 13, 15, 17, синтезированных из шихт II типа, отношения $\left| \frac{F_{001}}{F_{002}} \right|$ ложатся ближе всего к прямым, соответствующим схеме (6) изоморфных замещений. По этой схеме Ti в ограниченном количестве входит в тетраэдрические позиции вместе с Si , замещая Al . Значения $\left| \frac{F_{002}}{F_{003}} \right|_{\text{эксп}}$ и $\left| \frac{F_{002}}{F_{005}} \right|_{\text{эксп}}$ для обр. 17 оказываются несколько завышенными по сравнению с расчетными. Это объясняется тем, что графические зависимости рассчитывались для значения $Ti = 0,13$ атомных единиц, а в тетраэдрические позиции обр. 17 входит также 0,04 атомных единиц Fe , атомный фактор рассеяния которого близок к атомному фактору Ti . Данные для образцов 26, 27, 29 не наносились на рис. 2а, б, так как для схем (9) и (10), по которым в них может идти замещение, графики не строились. Значения R -факторов, рассчитанные по пяти рефлексам, приведены в табл. 5 и подтверждают полученные выше результаты. Для обр. 26 фактор недостоверности меньше в том случае, когда Ti находится в октаэдрической позиции, для образцов 27 и 29 — когда Ti находится одновременно в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Та-

ким образом, дефицит δi компенсируется алюминием (I,25 - I,28 ат.ед.) в слюдах, полученных из III типа шихт, и далее титаном, при одновременном вхождении Ti в октаэдрические позиции.

Для V -содержащих фторфлогопитов химические анализы известны лишь для образцов 31, 32, 41. Из рис.3б видно, что для схем изоморфных замещений 7а и 8а графики зависимости $\frac{F_{002}}{F_{003}}$ и $\frac{F_{002}}{F_{005}}$ от состава расположены слишком близко друг к другу, чтобы по ним можно было надежно

Т а б л и ц а 4

Значения $\frac{F_{001}}{F_{001}}$ эксп и $\frac{F_{002}}{F_{002}}$ эксп для фторфлогопитов

Номер образца	$\frac{F_{001}}{F_{001}}$	$\frac{F_{002}}{F_{002}}$	$\frac{F_{003}}{F_{003}}$	$\frac{F_{004}}{F_{004}}$	$\frac{F_{005}}{F_{005}}$	$\frac{F_{002}}{F_{003}} \cdot 10$	$\frac{F_{002}}{F_{005}} \cdot 10$
1	22,8	6,2	53,2	18,9	55,8	1,16	1,11
2	20,5	5,9	44,5	16,0	48,0	1,32	1,23
4	22,1	6,7	52,5	19,0	57,8	1,28	1,16
13	24,9	10,0	53,3	18,4	57,7	1,87	1,73
15	21,9	11,0	53,2	18,2	58,5	2,06	1,83
17	25,4	18,5	59,1	18,8	72,8	3,13	2,54
25	23,7	7,0	54,6	19,0	57,6	1,28	1,21
26	21,7	4,9	45,9	16,7	47,4	1,07	1,03
27	20,1	5,7	47,9	18,6	44,3	0,97	1,01
29	22,3	5,1	49,2	16,7	48,1	1,19	1,29
31	24,0	7,6	59,9	21,5	67,2	1,28	1,13
32	16,9	5,7	42,4	15,4	54,8	1,33	1,07
37а	27,1	8,8	62,2	21,3	72,7	1,41	1,21
37ф	21,4	11,5	53,2	18,3	65,3	2,16	1,76
38а	14,8	5,4	36,1	13,5	47,7	1,50	1,23
38ф	17,0	11,0	49,8	16,8	63,9	2,21	1,74
40ф	15,8	9,8	38,5	13,5	49,7	2,54	1,97
41ф	15,1	10,6	39,4	13,5	52,9	2,65	2,00
42	18,3	5,9	51,9	19,3	65,0	1,14	1,15
43	23,1	5,9	51,2	17,3	53,3	1,01	1,11

определить положение V . Поэтому методом анализа базальных интенсивностей положение V в образцах 31 и 32 не определялось. Значения $\frac{F_{002}}{F_{001}}$ для обр. 41 указывают на тетраэдрическое положение V и находятся несколько выше прямых, соответствующих (6а) схеме изоморфных замещений, что связано с вхождением 0,14 атомных единиц Fe в тетраэдрические позиции этого образца. Для остальных V -содержащих фторфлогопитов не был известен химический состав, поэтому далее были использованы данные, полученные при анализе параметров элементарной ячейки V -содержащих фторфлогопитов, а также результаты химического анализа из микроаналезок, приведенные в табл. 6 (аналитик Кузнецова Н.Н., химическая лаборатория ВМСа). Из табл. 6 видно, что содержание V_{2O_5} в зеленой и фиолетовой фазах обр. 38 близки между собой и не превышают 0,1 атомных единиц V в кристаллохимической формуле, что подтверждается также суммарным химическим составом этих фаз. Несмотря на то, что химический анализ из микроаналезок для образцов 37 и 40 не проводился из-за недостатка мате-

риала, по аналогии с обр. 38 и основываясь на суммарном химическом составе двух фаз, можно предположить, что содержание V_2O_5 в зеленой и фиолетовой фазах этих образцов близко, а количество его не превышает 0,1 атомных единиц V в кристаллохимических формулах. Это предположение дает возможность использовать графики рис. 3б для определения положения V . Значения $\left| \frac{F_{002}}{F_{003}} \right|$ и $\left| \frac{F_{002}}{F_{005}} \right|$ для фиолетовых фаз образцов 37, 38, 40 наносились на график для значений δi , приведенных в табл. 3. Расположение точек на рис. 3 указывает на тетраэдрическую позицию V и схему изоморфных замещений (6а) для этого ряда фторфлогопитов. Как следует из табл. 3, содержание δi в зеленой фазе образцов 37-40 близко к трем, поэтому для определения позиции V в этой фазе использовались графики рис. 3а. Схему изоморфных замещений определить в этом случае трудно из-за близости графиков и малых содержаний V , но расположение точек между прямыми, соответствующими 3а и 4а схемам изоморфных замещений, свидетельствует о тетраэдрическом положении V , также как и в фиолетовой фазе этих фторфлогопитов. Значения $\left| \frac{F_{002}}{F_{003}} \right|$ и $\left| \frac{F_{002}}{F_{005}} \right|$ для образцов 42 и 43 наносились на рис. 3 в соответствии с данными табл. 3. Положение точек на графиках указывает на схему 7а изоморфных замещений и октаэдрическую координацию V , хотя эти результаты, как указывалось ранее для схем 7а и 8а, не вполне надежны.

Т а б л и ц а 5

Значения R -факторов для Ti -содержащих фторфлогопитов

R -фактор	Номер образца					
	2	4	25	26	27	29
Ti окт	7,2	8,0	6,5	5,9	10,1	11,4
Ti тетр	10,2	8,8	10,1	10,5	13,1	16,2
Фторфлогопит чистый	9,1	13,5	5,4	8,7	11,0	10,4

Т а б л и ц а 6

Результаты химического анализа на V из микронавесок

Номер образца	38з	38ф	41
V_2O_5 , %	1,86	2,21	2,41

Таким образом, привлечение анализа интенсивности базальных отражений позволило уточнить положение Ti и V в структуре синтетических фторфлогопитов. Остается рассмотреть вопрос о том, как состав тетраэдрической сетки влияет на структурные параметры фторфлогопитов.

Сравнение структурных характеристик фторфлогопитов*

Номер образца	Катионный состав	d_t , Å	d_o , Å	α°	Δ , Å	l_o^{cp} , Å	l_o^s , Å
13-66	$KMgSi_3Al$	1,658	2,10	7,4	0,348	2,70	2,667
32	$K_{0,95}Mg_{2,04}V_{0,15}Si_{2,72}Al_{1,20}Fe_{0,08}$	1,668	2,10	9,3	0,437	2,72	2,688
41	$K_{0,95}Mg_{2,79}Si_{3,60}V_{0,11}Fe_{0,14}Al_{0,95}$	1,630	2,10	3,2	0,150	2,66	2,638

* Обозначения: d_t - среднее расстояние тетраэдрический катион - кислород тетраэдрической сетки, Δ - разница между дальними и ближними тетраэдра, l_o^s - длина базальных ребер тетраэдра, l_o^v - длина вершинных ребер тетраэдрическим катионом и вершинным кислородом, d_o^s - расстояние между ребра октаэдра, l_o^m - длина поделенного ребра октаэдра, l_o - длина неподеленного промежутка, $M-O_{bl}$ - расстояние межслоевой катион - ближний

Влияние состава тетраэдрической сетки на структурные характеристики фторфлогопитов. Структурные параметры для образцов с минимальным (обр. 32) и максимальным (обр. 41) содержанием кремния, а также для чистого фторфлогопита (обр. 13-66) рассчитывались по формулам, приведенным в работах [12, 17]. Формулы для расчета угла α и Δ взяты из работы [18]. Результаты расчета, представленные в табл. 7, показывают изменение структурных характеристик фторфлогопитов в связи с изменением состава в основном тетраэдрической сетки. Угол разворота, как и следовало ожидать, увеличивается до $9,3^\circ$ при увеличении содержания Al в обр. 32 и уменьшается до $3,2^\circ$ в обр. 41 при увеличении содержания Si по сравнению с чистым фторфлогопитом. В соответствии с этим изменяется конфигурация координационного полиэдра вокруг межслоевого катиона: из октаэдра в обр. 32 он приближается к гексагональной призме в обр. 41, так как Δ в этом случае мала (0,15 Å). Размеры тетраэдров уменьшаются от обр. 32 к обр. 41, но во всех случаях тетраэдры оказываются вытянутыми вдоль c^* ($l_o^v > l_o^s$), а тетраэдрический катион смещен к основанию ($d_o^s > d_o^v$). Высота тетраэдрической сетки наименьшая у обр. 41 с наибольшим содержанием Si .

Так как не известно, каково изменение размеров октаэдрической сетки в связи с дефицитом катионного состава в ней, то размер d_o принимался во всех образцах равным 2,10 Å. Соответственно, l_o^{cp} также равны между собой. Октаэдры сжатые ($l_{on} < l_{om}$), причем высота тетраэдрической сетки наибольшая в обр. 41. Высота межслоевого промежутка свидетельствует о том, что слои не находятся в контакте, и, вероятно, также зависит от состава тетраэдрической сетки, хотя в данном методе расчета в значение l вносится наибольшая ошибка ($\Delta l/l = \Delta(c \sin \beta)^{-1} + \Delta h_o / c + 2/\Delta h_e l$), которая приводит к некоторому разбросу этих значений.

Значения $M-O_{bl}$ свидетельствуют о том, что расстояние $K-O$ изменяется в зависимости от состава тетраэдрической сетки и достигает наибольшего значения в обр. 41 при наименьшем угле разворота α .

Таблица 7

$z_{\text{Fe}}^{\text{окт}}$	$h_{\text{Fe}}^{\text{окт}}$	$d_{\text{Fe}}^{\text{окт}}$	$d_{\text{Fe}}^{\text{тет}}$	$z_{\text{O}}^{\text{окт}}$	$z_{\text{O}}^{\text{тет}}$	$h_{\text{O}}^{\text{окт}}$	$z_{\text{O}}^{\text{тет}}$	$h_{\text{O}}^{\text{тет}}$	$M-O_{\text{окт}}$
2,748	2,276	1,703	1,643	2,969	2,884	3,054	2,2844	3,157	2,912
2,760	2,282	1,707	1,655	2,969	2,872	3,066	2,259	3,176	2,878
2,686	2,214	1,675	1,615	2,969	2,898	3,040	2,306	3,306	3,033

лород, d_{Fe} - среднее расстояние октаэдрический катион - кислород, α - угол расстояниями межслоевой катион - кислород, $z_{\text{Fe}}^{\text{окт}}$ - средняя длина ребра бер тетраэдра, $h_{\text{Fe}}^{\text{окт}}$ - высота тетраэдрического слоя, $d_{\text{Fe}}^{\text{тет}}$ - расстояние между тетраэдрическим катионом и базальными кислородами, $z_{\text{O}}^{\text{окт}}$ - средняя длина ленного ребра октаэдра, $h_{\text{O}}^{\text{окт}}$ - высота октаэдрического слоя, $z_{\text{O}}^{\text{тет}}$ - высота кислород.

Таким образом, приведенные расчеты показывают, что состав (а соответственно, и размеры) тетраэдрической сетки влияет на структурные характеристики слюды.

Приведенные данные по рентгеновскому исследованию изоморфных замещений в Ti - и V -содержащих синтетических фторфлогопитах показывают, что установление конкретного характера распределения Ti , V , Si , Al по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям возможно только с привлечением данных по изменению параметров элементарных ячеек (в основном b и c) и интенсивностей базальных отражений. Параметры b и c дают сведения о $Si \leftrightarrow Al$ замещениях, а вариации в интенсивностях базальных отражений могут быть связаны с распределением Ti и V по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Без комплексного структурного анализа вопрос о конкретной природе изоморфных замещений в слюдах не всегда может быть однозначно решен.

В результате такого анализа Ti - и V -содержащих фторфлогопитов и его сопоставления с данными по синтезу можно сделать следующие выводы.

1. Как Ti , так и V входят в структуру фторфлогопитов в ограниченном количестве.

2. Вхождение Ti и V в структуру фторфлогопитов в большинстве случаев происходит одновременно с $Si \leftrightarrow Al$ замещением.

3. Изменения параметров элементарной ячейки фторфлогопитов определяются в первую очередь (Si , Al) - составом тетраэдрической сетки. Зависимость параметров от состава может быть представлена так: $b = 9,165 \pm 0,7500x$, $c = 10,150 \pm 0,6476x$, где x определяется составом тетраэдров $Si_{3+x}Al_{7-x}$.

4. В слюдах, синтезированных из шихт I типа (предполагалось замещение Ti (или V) $\rightarrow Mg$), в октаэдрические позиции входят 0, I-0,2 ат. Ti (или V).

5. В Ti -содержащих слюдах, синтезированных из шихт II типа (предполагалось замещение $Ti \rightarrow Al$), дефицит Al компенсируется в первую очередь

Si при одновременном вхождении в тетраэдрические позиции ограниченного количества (до 0,13 ат.ед.) Ti .

6. В V -содержащих слюдах, синтезированных из шихт II типа (предполагалось замещение $V \rightarrow Al$) образуется зеленая и фиолетовая фазы, причем количество зеленой фазы убывает, а фиолетовой возрастает с увеличением дефицита Al в шихте. Как в зеленой, так и в фиолетовой фазах V входит в ограниченном количестве в тетраэдрические позиции. Состав тетраэдров в зеленой фазе близок к (Si, Al), в фиолетовой фазе дефицит Al компенсируется в основном Si , так же как и в Ti -содержащих слюдах.

7. В слюдах, синтезированных из шихт III типа (предполагалось замещение Ti (или V) $\rightarrow Si$), первоначально дефицит Si компенсируется Al до 1,20 - 1,30 ат. ед. при одновременном вхождении Ti (V) в октаэдрические позиции. При увеличении дефицита Si (до 2,4 - 2,5 ат.ед.) Ti входит так же и в тетраэдрические позиции (до 0,2 - 0,3 ат. ед.).

8. Установленные схемы изоморфных замещений предполагают дефицит катионного состава в октаэдрическом слое, который подтверждается также пересчетом химических анализов на кристаллохимические формулы.

9. Проведенные расчеты показывают, что состав тетраэдрической сетки влияет на структурные характеристики слюд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Оценка структурного положения изоморфной примеси по данным рентгеновской дифрактометрии. - В кн.: Рентгенография минерального сырья. "Недра", Л., 1973, с. 49-55.
2. Косой А.Л., Франк-Каменецкий В.А. Об определении характера заполнения позиций изоморфными примесями. - Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 4, с. 737.
3. Hartman P. Can Ti^{4+} replace Si^{4+} in silicates? - Min. Mag., 1969, vol. 37, N 287, p. 366-369.
4. Коваленко Н.И., Кашеев А.А., Знаменский Е.Б., Журавлева Р.М. Относительно вхождения титана в слюды (экспериментальные исследования). - Геохимия, 1968, № 11, с. 1348-1357.
5. Бобр-Сергеев А.А. Некоторые вопросы синтеза фторфлогопита и изоморфизма в его структуре. Автореф. канд. дис. Изд. МГУ, М., 1967.
6. Ткаченко В.Д. Изучение изоморфизма в синтетических фторфлогопитах. Автореф. канд. дис. К., 1969.
7. Сердюченко Д.П. О кристаллохимической роли Ti в слюдах. - ДАН СССР, 1948, т. 49, № 4, с. 739-742.
8. Evans H.T. The crystal chemistry and mineralogy of vanadium. - U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1959, N 320, p. 91-102.
9. Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. "Недра", М., 1967, с. 132.
10. Стейнфинк Х. Кристаллическая структура триоктаэдрической слюды: флогопит. - В кн.: Вопросы геологии и минералогии слюд. "Мир", М., 1965, с. 144-154.
11. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Погрешности определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов по дебаеграмме. - Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 6.
12. Дриц В.А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. "Наука", М., 1971, с. 96-110.
13. Interpretational Tables for X-Ray Crystallography, vol. III, Kynoch press, England, 1962, p. 258.
14. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. П. Изд. МГУ, М., 1960, с. 631.

15. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, М., 1961, 863 с.

16. Rieder M. Stability and physical properties of synthetic lithium-iron micas. - Am.Min., 1971, vol. 56, N 1-2, p. 256-280.

17. Дриц В.А., Тепикин В.Е., Александрова В.А. Построение структурных моделей триоктаэдрических слюд и структура железистого биотита. В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. "Наука", М., 1971, с. III-120.

18. McCauley J.W., Newnham R.E. Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. - Am.Min., 1971, vol. 56, N 9-10, p.1626-1638.

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ

Л. В. Горбунов

Рассмотрению изоморфизма с позиций термодинамики посвящено значительное число работ, большинство из которых имеет качественный характер. В то же время, решение проблемы изоморфизма может оказаться более плодотворным, если предлагаемые теоретические воззрения будут подкреплены расчетными данными на конкретных примерах.

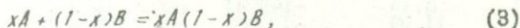
Автором [1] предложено рассматривать изоморфные смеси как термодинамические системы с переменным числом частиц, понимая под частицами атомы, ионы или молекулы, при взаимодействии которых проявляется изоморфное замещение. Термодинамический потенциал такой системы является аддитивной функцией и зависит от числа частиц, количество которых в системе меняется [2]. Характерной особенностью систем с переменным числом частиц является равенство химического потенциала термодинамическому на одну частицу

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = f(T, p, x_i), \quad (1)$$

где N_i - количество i -сорта частиц, x_i - концентрация, и следовательно,

$$G = \sum \mu_i N_i, \quad (2)$$

А.Е. Ферсман [3] рассматривал изоморфизм как "один из способов достижения более устойчивых химических комплексов, аналогичных химическим соединениям". Рассматривая в первом приближении образование такого устойчивого энергетического комплекса из веществ А и В в субсолидусной области в виде твердофазовой реакции



имеем на линии насыщения ($\Delta G_{\text{реак}} = 0$)

$$\Delta G_{xA(1-x)B} = x\Delta G_A + (1-x)\Delta G_B. \quad (4)$$

По имеющимся опытным данным изоморфной смеси при разных температурах можно найти значения $\Delta G_{xA(1-x)B}$ на линии насыщения, вычислив предварительно ΔG_A и ΔG_B .

Как установлено автором на примере ряда систем [1], значения $\Delta G_{xA(1-x)B}$ связаны линейной зависимостью с X_A и $T^\circ K$, что позволяет экстраполировать и интерполировать опытные данные на разные температуры в пределах проявления изоморфизма.

В последнее время получены новые данные, подтверждающие рассмотрение изоморфных смесей как термодинамических систем с переменным числом частиц. Как известно, в случае проявления ограниченного (полярного по А.Е. Ферсману) изоморфизма, когда, например, компонент А растворим в В, а В не растворим в А, на линии насыщения имеем равенство химических потенциалов чистого компонента А и компонента А в изоморфной фазе β .

$$\mu_A = \mu_A^\beta \quad (5)$$

Обязательно также и равенство конечных изменений химических потенциалов

$$\Delta \mu_A = \Delta \mu_A^\beta \quad (6)$$

В соответствии с уравнениями (2), (6) можно ожидать линейную зависимость X_A от изобарно-изотермического потенциала чистого компонента А

$$X_A = M + K \Delta G_A, \quad (7)$$

где М и К — постоянные.

Применимость уравнения (7) проверена на примере четырех различных систем: $Cr_2O_3 - MgO$, $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$, $FeS - ZnS$ и $PbSO_4 - Na_2SO_4$, где А — первое вещество. Значения ΔG_A получены по уравнениям автора [1]. Рассчитанные величины ΔG_A и справочные данные X_A приведены в табл. I.

Таблица I

Справочные данные X_A и рассчитанные значения ΔG_A для четырех изоморфных систем

$t, ^\circ C$	X_A , моль %	ΔG_A , кал/моль	$t, ^\circ C$	X_A , моль %	ΔG_A , кал/моль
$Cr_2O_3 - MgO$ [5]			$FeS - ZnS$ [7]		
1400	1,37	-182889	200	6,0	-20556
1600	3,15	-169031	400	14,0	-15621
2165	11,09	-125007	600	21,5	-9931
2350	19,03	-109680	800	35,0	-3519
$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ [6]			$PbSO_4 - Na_2SO_4$ [8]		
1075	12,5	-122972	325	2,39	-180330
1200	17,9	-114124	435	4,96	-174143
1383	32,0	-99111	565	10,4	-166036
1452	38,3	-93776	675	16,7	-158580

Графики зависимости X_A от ΔG_A представляют прямые линии или близки к ним. Рассчитанные постоянные уравнения (7) приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Постоянные М и К уравнения (7) для расчета изоморфной смесимости

Система	М	К
$Cr_2O_3 - MgO$	40,86	0,00022
$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	121,89	0,0009
$FeS - ZnS$	38,94	0,0016
$PbSO_4 - Na_2SO_4$	136,9	0,00076

Рассчитанные по уравнению (7) значения X_A по сравнению с опытными данными приведены в табл. 3

Т а б л и ц а 3

Опытные и рассчитанные величины изоморфной концентрации первого вещества

$t, ^\circ C$	X_A		$t, ^\circ C$	X_A	
	Опыт	Расчет		Опыт	Расчет
	$Cr_2O_3 - MgO$			$FeS - ZnS$	
1600	3,15	3,68	400	14,0	13,95
2165	11,09	13,36	800	35,0	33,31
	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$			$PbSO_4 - Na_2SO_4$	
1200	17,9	19,2	435	4,96	4,60
1452	38,3	37,5	675	16,7	16,4

Как видно из табл. 3, рассчитанные значения X_A близки к опытным, что позволяет не только интерполировать и экстраполировать опытные данные на разные температуры, но и подтверждает теоретические представления автора об изоморфных смесях как термодинамических системах с переменным числом частиц. Дальнейшая разработка этих представлений для сложных систем, в том числе и силикатных, представляется перспективной.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Горбунов Л.В. Изоморфные смеси - термодинамические системы с переменным числом частиц. I. Случай ограниченного изоморфизма. - ЖФХ, 1971, т. 45, вып. 10.
2. Базаров И.П. Термодинамика. Физматгиз, М., 1961.
3. Ферсман А.Е. Геохимия, т. III. Изд-во АН СССР, 1937.
4. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. "Металлургия", М., 1968.
5. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем (справочник). "Наука", М., 1965.

6. Basta E.Z. Some mineralogical relationship in the system $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ and their composition in titanomagnetite. - Econ.Geology, 1959, 7, vol. 54, N. 4.

7. Куллеруд Г. Система $FeS-ZnS$ как геологический термометр. Новости зарубежной геологии. Вып. 16, ВСЕГЕМ, Л., 1959.

8. Воскресенская Н.К. и др. Справочник по плаваемости систем из безводных неорганических солей, т. 1. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1961.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В НЕГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ

Г.Т. Остапенко

Тектонические напряжения, вызванные перемещениями огромных масс пород и другими причинами, приводят к тому, что в земной коре, а также в верхней мантии, могут, как известно, достаточно длительное время существовать состояния негидростатического напряжения. В частности, многие исследователи [1, 7 - 11] считают, что резко выраженное негидростатическое поле напряжений является характерной чертой метаморфизма. В связи с этим термодинамический анализ негидростатических систем представляет несомненный интерес и является актуальным.

В настоящей работе рассматриваются некоторые общие термодинамические принципы негидростатической системы, представленной двумя фазами переменного состава - твердыми растворами. Анализируются фазовые превращения, относящиеся к классу инкогерентных, при которых фазы разделены резкими границами, и само превращение осуществляется за счет переноса частиц через границы путем диффузии (McLellan, 1968) [6, 12, 17]. Важнейшей особенностью инкогерентных переходов является то, что изменение массы на различных поверхностях, ограничивающих твердое тело и имеющих разную ориентировку в поле напряжений, совершается автономно [6]. Большинство фазовых превращений с твердыми растворами относится, по-видимому, к классу инкогерентных. В то же время нельзя исключить возможность в них и для когерентных превращений [6, 12, 17], сопровождаемых образованием кристаллографически ориентированных структур.

В основе инкогерентных превращений должна лежать теория локального химического потенциала (и локального равновесия) [3, 5, 6, 13-16], являющаяся некоторым обобщением теории Гиббса [2] о равновесии упругодеформированного тела с флюидом. Согласно этой теории, химический потенциал твердого тела, обменивающегося массой по плоскости, на которую действует нормальное напряжение σ_{ii} , равен [3]

$$\mu_{ii} = \mu - t\eta - \sigma_{ii}v, \quad (I)$$

где μ_{ii} - химический потенциал, соотнесенный с поверхностью с нормальным напряжением σ_{ii} ; μ , η , v - мольные внутренняя энергия, энтропия и объем; t - температура. Если напряжение является сжимающим, т.е. давлением p_{ii} ($p_{ii} = -\sigma_{ii}$), то

$$\mu_{ii} = u - \tau \eta + p_{ii} v. \quad (2)$$

В случае твердых растворов в выражения химического потенциала (1), (2) входят вместо мольных парциальные мольные величины. Свободная энергия Гиббса для твердого тела, обменивающегося массой по плоскости с нормальным напряжением σ_{ii} (или давлением p_{ii}) будет равна $G_{ii} = \mu_{ii} n_{ii}$, где n_{ii} - число молей, входящее в фазу через указанную плоскость.

Автономный характер массопереноса при некогерентном превращении требует учета межфазного массообмена одновременно на всех плоскостях, ограничивающих фазы, т.е. учета массопереноса одновременно во всех направлениях. Однако эту трудность можно обойти, поскольку хаотическое движение частиц может быть сведено к движению в трех взаимно перпендикулярных направлениях. За эти направления следует принять те, которые параллельны трем главным напряжениям тензора напряжений ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, либо P_1, P_2, P_3), так как на плоскостях, нормальных к главным напряжениям, химические потенциалы, в соответствии с (1) и (2), принимают минимальное и максимальное значения (наряду со средним). Поэтому термодинамическая модель может быть представлена, как и для ранее рассмотренных нами полиморфных переходов [4, 6], в виде соприкасающихся между собой кубиков фаз α и β , грани которых нормальны главным напряжениям (рис. 1). Однако, прилагая эту модель к сосуществующим двум фазам переменного состава, необходимо отметить следующие принципиальные отличия ее эволюции по сравнению с моделью из двух фаз постоянного состава (полиморфный переход).

I. Межфазный массообмен в том или ином сечении не ведет к полному исчезновению одной из фаз (за счет "съедания" ее путем перемещения фазовой границы), а только к перераспределению компонентов и некоторому смещению границы фаз в соответствии с требованием определенной массы фаз при данном давлении в соответствующей плоскости массообмена.

II. Начавшееся (за счет межфазного массообмена) перераспределение компонентов в сечении, нормальном к P_i (или σ_i), вызванное отклонением G_i от равновесного значения, ведет к уменьшению движущей силы процесса перераспределения и вследствие этого - к замедлению последнего.

Учитывая эти соображения, рассмотрим более подробно модель соприкасающихся фаз переменного состава α и β (рис. 1), схематическая диаграмма (состав - гидростатическое давление) которых приведена на рис. 2. Пусть в исходном состоянии две фазы α и β находятся в равновесии при гидростатическом давлении P_3 , имея состав α_3 и β_3 (рис. 2). Если теперь в одном направлении создать избыточное давление P_1 ($P_1 > P_3$), то на гранях, нормальных к P_3 , практически сохранится равновесие (если пренебречь разницей в упругих постоянных фаз, очень слабо влияющих на изменение внутренней энергии, энтропии и объема в (1) и (2)), тогда как

на границах, нормальных к P_1 , должен начаться взаимный массоперенос частиц, который можно охарактеризовать некоторым суммарным потоком (в единицу времени) J_1 . Действие этого потока направлено к тому, чтобы изменить составы фаз α_3 и β_3 к составам, практически совпадающим с α_1 и β_1 (рис.2). При этом межфазная граница должна сдвигаться по линии приложения P_1 . Движущая сила процесса, вызывающего поток J_1 , на начальном этапе равна $(\mu_1 - \mu_3)$, где μ_3 - свободная энергия Гиббса системы из фаз состава α_3 и β_3 , но при давлении P_1 , так как массоперенос рассматривается в сечении, нормальном к P_3 .

Но как только за счет потока J_1 начнет изменяться состав фаз, нарушится химическое равновесие и в сечениях, нормальных к P_3 , и, следовательно, здесь также возникнет диффузионный массообмен, который можно охарактеризовать двумя суммарными потоками J_3 (в направлении двух главных напряжений P_3). Величины потоков J_3 будут тем больше, чем больше изменился состав фаз за счет потока J_1 в направлении P_1 . С течением времени, очевидно, должен "автоматически" установиться некоторый средний, промежуточный состав фаз: для α - между α_3 и α_1 , для β - между β_3 и β_1 . Этот состав будет отвечать, таким образом, стационарному состоянию (с минимальным производством энтропии), при котором поток J_1 и два потока J_3 , оказывающие обратное действие на состав фаз, должны (в условиях замкнутой системы) скомпенсироваться:

$$J_1 + 2J_3 = 0. \quad (3)$$

При этом форма зерен α и β будет непрерывно изменяться: зерна одной фазы будут удлиняться в направлении минимального давления, а другой - максимального.

Мы рассмотрели случай однонаправленного избыточного сжатия (поле напряжений задано условием $P_1 > P_3 = P_3$). Очевидно, что и в более общем

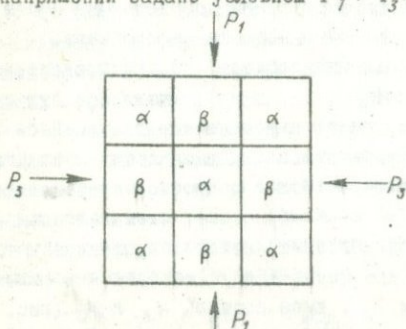


Рис. 1. Термодинамическая модель для анализа фазовых превращений в поле напряжений. Сосуществующие фазы переменного состава α и β представлены в виде кубиков, грани которых нормальны главным сжимающим напряжениям P_1, P_2, P_3 .

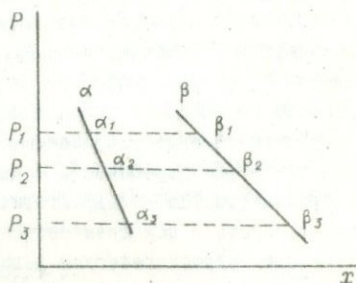


Рис. 2. Схематическая диаграмма гидростатическое давление - состав сосуществующих фаз α и β . Давлениям P_1, P_2, P_3 отвечают фазы α_1 и β_1, α_2 и β_2, α_3 и β_3 . Зависимость между составом и давлением линейная.

случае объемного неравностороннего сжатия ($P_1 \neq P_2 \neq P_3$) или растяжения ($\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_3$), либо комбинации деформаций сжатия и растяжения система из двух твердых фаз переменного состава будет в конечном счете переходить в стационарное состояние, в котором суммарные потоки J_1, J_2, J_3 скомпенсированы, т.е.

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0, \quad (4)$$

а составы фаз α и β заключены между α_1 и α_3, β_1 и β_3 . За счет потоков J_1, J_2, J_3 форма зерен фаз α и β испытывает непрерывные изменения.

Состав фаз α и β в стационарном состоянии можно оценить следующим образом. Полагаем, что процесс перемешивания внутри зерен происходит намного быстрее, чем перенос через границы, что дает постоянный состав по всему объему зерен (очевидно, что это условие может быть выполнено при сравнительно небольших размерах зерен). В первом приближении можно, очевидно, принять, что

$$\begin{aligned} J_1 &= D(C_1 - \bar{C}), \\ J_2 &= D(C_2 - \bar{C}), \\ J_3 &= D(C_3 - \bar{C}), \end{aligned} \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузий, принятый одинаковым для всех потоков, \bar{C} — концентрация одного из компонентов в какой-либо фазе в стационарном состоянии; C_1, C_2, C_3 — соответственно концентрации того же компонента и в той же фазе при гидростатических давлениях P_1, P_2 и P_3 . Подставляя (5) и (4), получаем, что

$$\bar{C} = \frac{1}{3}(C_1 + C_2 + C_3). \quad (6)$$

Таким образом, составы фаз α и β в стационарном состоянии находятся как среднеарифметические составов при давлениях P_1, P_2, P_3 на диаграмме гидростатического давления — состав (рис. 2).

Если функциональная связь между составом фаз и гидростатическим давлением на диаграмме является линейной, то среднему составу \bar{C} отвечает на этой диаграмме давление \bar{P} , равное среднеарифметическому из трех давлений

$$\bar{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3), \quad (7)$$

т.е. в этом случае состав фаз α и β должен быть примерно таким, как если бы эти фазы находились под гидростатическим давлением, равным среднему давлению в соответствии с (7).

В заключение отметим, что фазовые соотношения в настоящей работе рассмотрены с чисто термодинамических позиций, причем рассмотрены фазовые переходы, сопровождающиеся существенным изменением объема, т.е. первого рода. Кинетические условия процесса могут сильно исказить картину, предсказываемую термодинамикой. Достижению стационарного со-

стояния со средним значением концентраций особенно препятствуют малые скорости диффузии в твердых телах. Кроме того, нельзя также исключить и возможного неодинакового значения коэффициентов диффузии в разных сечениях, если в твердых телах имеются ориентированные плоскости нарушения сплошности или концентрации дефектов, вызванные пластической деформацией.

При сравнительно малой скорости диффузии картина усложнится также, если зерна фаз α и β являются не изометричными, чему отвечает рассмотренная выше модель кубиков, а существенно уплощенными или вытянутыми. Последнему будет лучше удовлетворять модель соприкасающихся уплощенных или вытянутых параллелепипедов (рис.3). Из рис. 3 следует, что в направлении P_1 состав фаз будет быстрее стремиться принять значения, отвечающие α_1 и β_1 , чем значения, отвечающие α_3 и β_3 , в направлении P_3 , за счет меньшего пути, совершаемого атомами при диффузионном перемешивании.

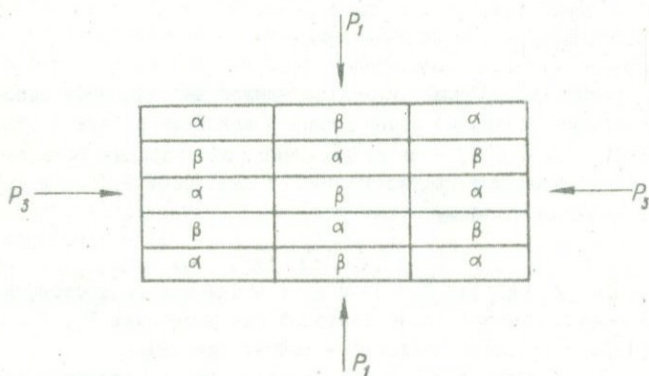


Рис. 3. Модель соприкасающихся уплощенных (в направлении P_1) параллелепипедов, грани которых нормальны P_1, P_2, P_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Белоусов В.В. Земная кора и верхняя мантия материков. "Наука", М., 1966.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Техтеориздат, М.-Л., 1950.
3. Остапенко Г.Т. Химический потенциал твердого тела в условиях негидростатического напряжения и фазовые равновесия. - Геохимия, 1970, № 5.
4. Остапенко Г.Т. К термодинамике фазовых переходов первого рода в условиях негидростатического напряжения. - Геохимия, 1971, № 10.
5. Остапенко Г.Т., Ковалевский А.Н., Хитаров Н.И. Экспериментальная проверка теории "абсолютного" химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела. - ДАН СССР, 1972, т. 203, № 2.

6. Остапенко Г.Т. Особенности термодинамики фазовых переходов второго рода в условиях неидростатического напряжения. - Геохимия, 1978, № 2.
7. Семененко Н.Н. Метаморфизм подвижных зон. "Наукова думка", К., 1968.
8. Соболев В.С. Об условиях минералообразования при ориентированном давлении. - Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1957, № II.
9. Финн Д. Деформация при метаморфизме. - В кн.: Природа метаморфизма, "Мир", М., 1967.
10. Соболев В.С., Хлестов В.В., Кележинский К.Б. Об использовании ориентировки кварца для оценки температур минералообразования. - ДАН СССР, 1964, т. 154, № 6.
11. Хлестов В.В. Значение неравносторонних давлений при метаморфизме. - В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. I. "Наука", М., 1969.
12. Coe R.S., Paterson M.S. The α - β -inversion in quartz: a coherent phase transition under nonhydrostatic stress. - J. Geophys. Research, 1969, vol. 74, N 20.
13. Ida Y. Thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solid involving finite strain. - J. Geophys. Research, 1969, vol. 74, N 12.
14. Kamb W.B. Theory of preferred crystal orientation developed by crystallization under stress. - J. Geol., 1959, vol. 67, N 2.
15. Kamb W.B. The thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids. - J. Geophys. Research., 1961, vol. 66, N 1.
16. McLellan A.G. A thermodynamical theory of system under nonhydrostatic stresses. - J. Geophys. Research., 1966, vol. 71, N 18.
17. McLellan A.G. The chemical potential in thermodynamic system under nonhydrostatic stresses. - Proc. Roy. Soc., A., 1968, vol. 307, N 1488.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В.А. Курепин

Для оценки термодинамических свойств твердого раствора при допущении его идеальности обычно используется модель идеального раствора типа (A, \dots, Z) , образованного смешением компонентов A, \dots, Z . При этом твердый раствор уподобляют молекулярному раствору, рассматривая в качестве молекул формульные единицы. Однако известно, что в подавляющей части кристаллических веществ обособленные молекулы отсутствуют, что делает произвольным выбор формульных единиц и, следовательно, мольных количеств кристаллических веществ. Таким образом, количество твердого раствора, к которому относят свойства идеального молекулярного раствора, например определенную величину энтропии или свободной энергии смешения, является произвольным. В этих условиях применение модели идеального молекулярного раствора приводит к явным противоречиям. Другой существенной особенностью твердых растворов является то, что кристаллическая структура, образованная закономерно расположенными атомами, может иметь несколько видов неэквивалентных позиций. Кроме того, определенный вид структурных позиций в компонентах раствора может быть занят более чем одним видом атомов, а число позиций определенного вида в одной формульной единице может быть не равно единице. Примером могут служить плагиоклазы ряда $Na(AlSi_3)O_8 - Ca(Al_2Si_2)O_8$, в которых тетраэдрические позиции как в растворе, так и в компонентах заняты атомами

Δl и Δi , число которых в формульной единице равно четырем. Все эти особенности обуславливают многообразие типов твердых растворов, что отличает их от молекулярных растворов.

Твердый раствор может считаться идеальным, если при его образовании отсутствует тепловой и объемный эффекты, изменение колебательной энтропии равно нулю, а возрастание энтропии смешения связано с увеличением ее конфигурационной части, т.е. обусловлено дополнительной возможностью перестановки самостоятельных единиц, в виде которых выступают атомы, их дискретные группировки, вакансии. В этом случае появление энтропии смешения ΔS^M , вызванное увеличением термодинамической вероятности W системы, однозначно определяется числом различных перестановок структурных единиц в растворе Ω_M и в его компонентах $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i$

$$\Delta S^M = k \ln W = k (\ln \Omega_M - \sum_i \ln \Omega_i), \quad (I)$$

где k — постоянная Больцмана.

Поскольку образование твердого раствора из компонентов заключается в перераспределении атомов или других структурных единиц внутри каждого вида структурных позиций, то за исключением простейших случаев увеличение числа возможных микросостояний системы и, следовательно, увеличение энтропии смешения нельзя определить, рассматривая смешение как перестановку совершенно условно выбранных единиц компонентов, т.е. подходу к твердым растворам с позиции растворов молекулярных. Поэтому уравнения термодинамики молекулярных растворов совпадают только с уравнениями растворов типа $(A, B, \dots)X$, компонентами которых являются соединения AX, BX, \dots [6, 7]. Более сложные типы твердых растворов имеют другие термодинамические характеристики, как показано [4] для растворов типа $(A, B)^\alpha (X, Y, \dots)^\beta$, в которых смешение атомов A, B, \dots происходит в позициях α , а смешение атомов X, Y, \dots — в позициях β , и компонентами являются соединения AX, AY, \dots . Это подтверждают и исследования термодинамики растворов типа $(A, B)_m^\alpha (A, B)_n^\beta X$ [1, 8 и др.], шпинелевых растворов [2, 3, 5, 9 и др.].

Многообразие твердых растворов не исчерпывается перечисленными типами. Поэтому целесообразно термодинамическое исследование наиболее общей модели неупорядоченного твердого раствора, которая учитывала бы все отмеченные особенности и могла бы служить для описания термодинамических свойств растворов любого типа. Такая модель должна предусматривать: 1) возможность смешения атомов в нескольких видах позиций, 2) возможность заселения определенного вида позиций в компоненте раствора атомами нескольких видов и 3) любое общее число позиций определенного типа в одной формульной единице компонента или раствора. Следует отметить, что разработанная Дж. Томпсоном [10] термодинамическая модель кристаллического вещества не предусматривает возможности засе-

ления определенных структурных позиций в компоненте атомами разного вида и поэтому применима лишь к части типов твердых растворов.

Рассмотрим термодинамические свойства раствора, образование которого из компонентов сопровождается смещением структурных единиц лишь в одном виде структурных позиций α . В качестве компонентов $1, \dots, i$ раствора $(A_\alpha, \dots, Z_\alpha)_q$ X выбираем изоструктурные с ним кристаллические вещества $(A_{\alpha_i}, \dots, Z_{\alpha_i})X, \dots (A_{\alpha_i}, \dots, Z_{\alpha_i})X$, где a, \dots, z и a_i, \dots, z_i — числа атомов A, \dots, Z , занимающих позиции α в формульной единице раствора и компонента i , X — часть кристаллической постройки, не участвующая в смещении, q — число позиций α в формульной единице, одинаковое для раствора и компонентов. При смещении n_1, \dots, n_i формульных единиц компонентов $1, \dots, i$ образуются n формульных единиц раствора, поэтому относительная доля компонента i в растворе равна $N_i = n_i / n$.

Определив при помощи формул комбинаторики число различных перестановок атомов в растворе и в компонентах $1, 2, \dots, i$, подставляем их в уравнение (1) и, используя приближение Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$, находим энтропию смешения, которая для 1 моля раствора, т.е. при n , равном числу Авогадро N_0 , равна

$$\Delta S_\alpha^M = -R \left[\sum z \ln z - \sum N_i \sum z_i \ln z_i \right]. \quad (2)$$

Если при образовании твердого раствора смещение атомов происходит в нескольких видах структурных позиций, например в α, \dots, λ , и распределение атомов в каждом виде позиций не зависит от распределения атомов в других позициях, то увеличение термодинамической вероятности системы при образовании раствора равно

$$W = W_\alpha \cdot \dots \cdot W_\lambda,$$

где $W_\alpha, \dots, W_\lambda$ — увеличение термодинамической вероятности системы при смещении атомов в позициях α, \dots, λ . Поэтому энтропия смешения при образовании раствора равна сумме энтропий, связанных со смещением атомов в определенных видах позиций,

$$\Delta S^M = \sum_\lambda \Delta S_\lambda^M = -R \sum_\lambda \left[\sum z \ln z - \sum N_i \sum z_i \ln z_i \right]. \quad (3)$$

Из значения свободной энергии смешения $\Delta S^M = -T \Delta S^M$ определяем величину химического потенциала компонента i

$$\mu_i = G_i + RT \ln \prod_\lambda \prod_z \left(\frac{z}{z_i} \right)^{z_i}. \quad (4)$$

где G_i — свободная энергия 1 моля компонента i .

Из уравнения (4) следует, что активность a_i компонента i в твердом растворе, при допущении его идеальности, равна произведению отношений числа z атомов Z в растворе к числу z_i атомов Z в компоненте i , возведенных в степень z_i , для каждого вида атомов Z в каждом виде позиций λ

$$a_i = \Pi_1 \Pi_2 \left(\frac{z}{z_i} \right)^{z_i} \quad (5)$$

Как и в случае молекулярных растворов, отклонение твердого раствора от идеальной модели можно охарактеризовать при помощи избыточных функций. В частности, отклонение реальной активности a_i компонента i от активности a_i^0 при допущении идеальности твердого раствора можно выразить при помощи коэффициента активности γ_i

$$a_i = \gamma_i a_i^0 \quad (6)$$

Из выведенных уравнений следует, что характерное для идеальных растворов типа (А, В, ...) X равенство активности компонентов их относительной доле у других типов растворов отсутствует, а зависимость энтропии и свободной энергии смешения от состава носит иной характер. В качестве примера приведем активность альбитового компонента в плагиоклазе $(Na_x Ca_{1-x})^\alpha (Al_{2-x} Si_{2+x})^\beta O_8$, допуская идеальность твердого раствора

$$a_{Na(AlSi_3)O_8} = [X]^\alpha [(2-x) \left(\frac{2+x}{3} \right)^3]^\beta$$

Таким образом, в общем случае отклонение активности компонента от его относительной доли в твердом растворе не указывает на неидеальность раствора и наличие избыточной свободной энергии смешения. О последнем можно судить, сравнивая свободную энергию смешения или активность компонентов в реальном растворе и в его идеальной модели.

В заключение следует подчеркнуть важность кристаллохимической характеристики твердого раствора при анализе его термодинамических свойств и, в частности, важность сведений о заселенности каждого вида энергетически неэквивалентных позиций как в растворе, так и в выбранных компонентах, поскольку без этих сведений нельзя оценить термодинамическую вероятность и, следовательно, другие термодинамические характеристики модели идеального раствора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Банно Ш., Матсуи И. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии, т. 1, 1969.
2. Хуравлева М.Г. и др. - ДАН СССР, 1965, т. 163, № 1, с. 144.
3. Мень А.Н. и др. - ДАН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 594.
4. Темкин М. - ЭФХ, 1946, т. 20, № 1, с. 105.
5. Callen H.B. et al. - Phys.Rev., 1956, vol. 103, N 4, p. 851.
6. Guggenheim S.A. Mixtures. Oxford, 1952.
7. Hildebrand J.H., Scott R. Solubility of nonelectrolytes. London, 1952.
8. Mueller R.F. - Geochim.Cosmochim:Acta, 1962, vol. 26, p. 581.
9. Smart J.S. - Phys.Rev., 1954, vol. 94, N 4, p. 874.
10. Thompson J.B. - Amer.miner., 1969, vol. 54, N 3-4, p. 341.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

МАКАРОВ Е.С. Структурно-кристаллохимические разновидности изоморфизма в минералах	3 -
ПОВАРЕННЫХ А.С. Влияние координационного числа атомов на изоморфное замещение элементов	15 -
ГРИГОРЬЕВ Д.П. Анатомия кристаллов и распределение изоморфных компонентов в растущем кристалле	22 -
ЛЕБЕДЕВ В.И. Основные закономерности явлений изоморфизма в свете современных представлений о строении электронных оболочек атомов, химической связи и размеров атомов и ионов, даваемых системой ионно-атомных радиусов	28 -
УРУСОВ В.С. Правила изоморфизма с точки зрения энергетической теории	47 -
ЩЕРБИНА В.В. Изоморфизм халькофильных катионов в эндогенных силикатных минералах	70
ВИНОКУРОВ В.М., НИЗАМУТДИНОВ Н.М., БУЛКА Г.Р., ГАЙНУЛЛИНА Н.М. Изоморфизм и симметрия распределения точечных дефектов в кристаллах	77
КОСОЙ А.Л., ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ В.А. Методы структурного анализа изоморфизма	92
МОЗГОВА Н.Н. Об изоморфизме в сульфосолях	103
ЗАРИЦКИЙ П.В. Об изоморфизме в диагенетических карбонатах	111
ИОМФЕ Л.И. Особенности состава и строения природных твердых растворов системы $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$	119
СЛИВКО М.М., ЯБЛУК Э.А. Об изоморфных замещениях марганца в его оксидах и гидроксидсах	122
ПЛАТОНОВ А.Н., ТАРАЩАН А.Н. Окраска и люминесценция минералов в проблеме изоморфизма	129
БАХТИН А.И., ВИНОКУРОВ В.М., ВОЛКОВА Л.А., МИНЬКО О.Е. ЭПР, оптическая спектроскопия и изоморфизм в $Mz-Zn$ -германатах, активированных ионами марганца, железа, кобальта	136
МАТШЕ И.В., ПОЛЬШИН Э.В., ПАВЛИШИН В.И., КАЛИНИЧЕНКО А.М., ЛИТОВЧЕНКО А.С. Изоморфные замещения в ольдах по данным радио-спектроскопии	141
РОДСТВЕНСКАЯ И.В., СЕМЕНОВА Т.Ф., ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ В.А., МАТВЕЕВ С.И. Рентгеновое исследование изоморфных замещений Tz - и Y -содержащих синтетических фторфлогопитов	145
ГОРБУНОВ Л.В. Термодинамика изоморфных замещений в субсолидусной области	159
ОСТАПЕНКО Г.Т. Особенности термодинамики сосуществующих фаз переменного состава в негидростатическом поле напряжений	162
КУРЕПИН В.А. Особенности термодинамики твердых растворов	167

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗОМОРФИЗМА

Печатается по постановлению ученого совета
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор Т.В.Кацовенко
Художественный редактор Н.Е.Петриченко
Оформление художника Г.М.Балына
Технический редактор Т.М.Зубрицкая
Корректор Н.Б.Игнатовская

Бф 16480. Подписано к печати 20.IX 1976 г. Формат 60x84 1/16. Бумага
офс. № 2. Усл. печ. л. 10,46. Учетно-изд. л. 10,97. Тираж 800 экз.
Изд. № 247. Зак. № 6-225. Цена 69 коп.

Издательство "Наукова думка". 252601, Киев-4, ГСП, ул. Репина, 3.
Киевская книжная типография научной книги республиканского производ-
ственного объединения "Полиграфкнига" Госкомиздата УССР. 252004, Киев-4,
ул. Репина, 4.

69 коп.

2693

«НАУКОВА ДУМКА»
