

А. Патрис
Дж. Мак-Коннелл

**ОСНОВНЫЕ
ЧЕРТЫ
ПОВЕДЕНИЯ
МИНЕРАЛОВ**

МИР

В. Г. Гурьев
Доктор Минералогии

PRINCIPLES OF
GENERAL METALLOGY

ОСНОВНЫЕ
ПРИНЦИПЫ



ОБЩЕЕ
МЕТАЛЛОГОВЕДЕНИЕ

J. D. C. Mitchell

МИНЕРАЛОГИЯ

London: Edward Arnold, 1957

1957

Минералогический институт Академии наук СССР
Москва

1957

**PRINCIPLES OF
MINERAL BEHAVIOUR**

A. Putnis

BSc, PhD

Senior Research Associate,
University of Cambridge

J. D. C. McConnell

MA, PhD

Reader in Mineralogy,
University of Cambridge

BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS
Oxford · London · Edinburgh · Boston · Melbourne

А. Патнис
Дж. Мак-Коннелл

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук
М. А. Богомолова

МОСКВА "МИР" 1983



4133

Патнис А., Мак-Коннелл Дж.

Основные черты поведения минералов: Пер. с англ.—М.: Мир, 1983.—304 с., ил.

В книге преподавателей Кембриджского университета (Великобритания) А. Патниса и Дж. Мак-Коннелла с позиций кристаллографии, термодинамики и кинетики рассматриваются процессы, происходящие в минералах с момента их образования и в ходе последующего падения температуры (полиморфизм, порядок-беспорядок, твердые растворы и т.д.). Этот подход к изучению минералов является новым и не встречается в других, как отечественных, так и зарубежных, книгах по минералогии.

Для минералогов, геохимиков, петрографов, а также преподавателей, аспирантов и студентов этих специальностей.

П $\frac{1904020429}{041(01)-83}$ 119-83, ч. 1

Редакция литературы по геологии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одна из наиболее важных целей исследования минералов — это познание тех процессов, которым они подвергаются на протяжении своей геологической истории. Эти процессы могут зависеть просто от изменения температуры и давления, а могут быть связаны и с изменением химизма среды. Задача изучения поведения минералов нередко трудна, так как длительность многих процессов не дает возможности воспроизвести их экспериментально. Следовательно, детальные характеристики механизма реакций и их скоростей необходимо выводить из данных о микроструктурах природных минералов. А этого нельзя достигнуть без глубокого проникновения как в природу взаимодействий атомов, происходящих в минералах, так и в вероятные величины их кинетических параметров.

Исследования поведения минералов будут иметь все большее применение в смежных направлениях наук о Земле. Они очень важны для анализа крупномасштабных явлений, которые в конечном счете обусловлены процессами, происходящими в минералах. Один из примеров — интерпретация палеомагнетизма в породах. Точно так же реальная оценка поведения оливина при субдукции зависит от знания возможных механизмов фазовых переходов и их кинетики. Чем глубже мы познаем тонкие характеристики процессов, происходящих в минералах, тем больше будем иметь информации, которую можно непосредственно использовать для определения как масштабов времени, так и обстановки, сопутствующей геологическим событиям.

В последнее десятилетие науки о Земле быстро развивались по многим направлениям, и в первую очередь это относится к крупномасштабным тектоническим процессам. В результате, как нам кажется, во многих университетах изучение минералогии стало серьезно недооцениваться. Студенческая учебная литература настолько отстала от основных достижений теории процессов, происходящих в минералах, что это вызывает необходимость в создании широкого обзора на современном уровне, приемлемом как для студентов, так и для преподавателей, читающих курсы минералогии.

Настоящая книга представляет собой попытку по возможности более простого изложения основных концепций поведения минералов. Предполагается, что читатель обладает небольшими предварительными познаниями в кристаллографии и термодинамике. Мы всецело использовали атомистический и микроструктурный подход и избегали формального математического исследования процессов. Поскольку книга предназначена для студентов, она носит преднамеренно описательный характер; авторы пытались нарисовать общую картину, т. е. «лес, а не деревья».

Последовательность изложения выбрана в соответствии с подходом к рассматриваемым вопросам. Первоначально мы рассмотрели структурное и химическое сложение минералов и податливость структуры и состава, присущие минералам при высоких температурах, к изменениям. Это сделано в гл. 2 и 3. При различном наборе физических или химических условий стабильными могут становиться различные состояния; в связи с этим мы задаем вопрос: что представляет собой идеальное поведение минерала в равновесных условиях? Различные возможности такого поведения описаны в гл. 4 с позиций термодинамики простых бинарных систем. Реальное поведение, однако, зависит от фактических механизмов, посредством которых происходят переходы, что требует оценки их скоростей. Они описаны в гл. 5 и 6. Такой подход позволяет нам оценить степень достижения равновесия и вероятность неравновесного, метастабильного поведения.

Во второй половине книги этот подход применяется ко многим минеральным системам, иллюстрирующим некоторые процессы или аспекты поведения минералов. Выбраны минералы, исследованные с этих позиций, и этот выбор отражает собственные интересы авторов. Авторы не пытались дать исчерпывающую картину, но надеются, что аналогичный подход может быть применен к любой минеральной системе. Один из основных использованных здесь методов — электронная микроскопия в проходящих лучах, которая внесла существенный вклад в наше понимание поведения минералов. Всюду, где возможно, в качестве иллюстраций приведены электронные микрофотографии, хотя картины дифракции электронов, дающие ключ для интерпретации микроструктур, для простоты опущены.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы рады случаю поблагодарить Совет по исследованию природной среды за организацию системы стипендий и субсидий для членов группы минералогических наук в Кембридже, что дало возможность провести исследования, давшие идеи для этой книги. Мы благодарны минералагам, представившим для опубликования копии своих микрофотографий, и нашим коллегам в Кембридже за помощь в формулировании идей, изложенных в данной книге. Доктор Уиттекер из Оксфордского университета прочел всю рукопись, и мы благодарны ему за ценные предложения, хотя все оставшиеся ошибки и погрешности целиком принимаем на свою ответственность.

*А. Патнис
Дж. Д. С. Мак-Коннелл*

1

ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛОВ: ВВЕДЕНИЕ

1.1. Превращения минералов

С того момента, когда минерал впервые кристаллизуется из расплава или гидротермального раствора, он подвергается воздействию среды, изменяющейся как в физическом, так и в химическом отношении. Одним из замечательных свойств минералов является их способность реагировать на такие изменения, приспособлявая к этой новой обстановке свои структуры и составы. Такие приспособления могут выражаться в незначительном изменении длины связей или в радикальных перестройках структуры; они могут включать химические изменения на атомном уровне или реакции с образованием новых минеральных видов. Все эти процессы, однако, имеют одну общую тенденцию — снизить свободную энергию минерала или минеральной ассоциации под влиянием новых условий.

Данная книга целиком посвящена рассмотрению путей изменений и превращений минералов, направленных на понижение свободной энергии. Термин «превращение» мы употребляем в очень широком смысле, включая в него любое структурное или химическое изменение, происходящее в ответ на изменение среды. Но главным образом нас будут интересовать изменения, происходящие в зависимости от температуры, и в некоторой степени от давления, но мы не будем касаться более широких аспектов превращения, таких, как химическое выветривание или реакции между минералами при метаморфизме. Будут, однако, применяться общие принципы процессов, происходящих в твердом веществе. Если мы, например, ограничимся преобразованиями минералов в зависимости от температуры, т.е. термически активируемыми процессами, то охватим большинство интересующих минералогов преобразований.

1.1.1. Полиморфизм. Простейшее из превращений — это переход из одной структурной формы в другую при изменении температуры. Многие элементы, так же как и минералы, при различных температурах и давлениях имеют разные структурные модификации. Это явление полиморфизма весьма обычно и его можно проиллюстрировать различными стабильными формами кремнезема SiO_2 , существующими в природе. На рис. 1.1 поля стабильности полиморфных модификаций кремнезема показаны в координатах температуры и давления. Каждая фаза устойчива лишь в определенной области температур и давлений, а при комнатных температуре и давлении стабильна только одна фаза, α -кварц. Однако

в породах, выходящих на поверхность, обнаружены и тридимит, и кристобалит, и коэсит; другими словами, этим фазам следовало бы перейти в α -кварц, но механизм таких переходов часто настолько медленный, что его нельзя наблюдать при низких температурах. Эта проблема кинетики играет очень большую роль в большинстве минеральных превращений, и особенно в тех, которые наиболее важны для геологии. Полиморфизм — очень важное явление в минералогии, потому что различные кристаллические структуры, свойственные тому или иному соединению, зависят от температуры и давления при его кристаллизации. Если фазовая диаграмма и процесс перехода между фазами тщательно изучены, то можно определить условия, при которых образовался данный минерал.

1.1.2. Превращения типа порядок — беспорядок. Более тонким превращением в пределах одного и того же соединения является переход типа порядок — беспорядок. Простейшим примером этого явления может служить простой сплав двух элементов. Рассмотрим сплав АВ элементов А и В и примем, что при некоторой температуре он полностью разупорядочен. Эта ситуация показана на рис. 1.2,а. Если при более низкой температуре каждый из этих двух элементов стремится окружить себя атомами другого вида, то может быть достигнуто состояние полной упорядоченности, как показано на рис. 1.2,б. Переход из состояния, показанного на рис. 1.2,а, в состояние, изображенное на рис. 1.2,б, должен происходить при некоторой промежуточной температуре. Этот тип превращений с упорядочением хорошо изучен металлургами в сплавах, и, хотя структуры большинства минералов намного сложнее, подобного рода переходы наблюдаются и здесь. Такие превращения особенно распространены (главным образом в связи с их необычайно малой скоростью) в большинстве обычных минералов, таких, как полевые шпаты и пироксены. Таким образом, мы имеем протяженную временную шкалу, вдоль которой мы можем изучать процесс перехода и различать стадии между полным беспорядком и полным порядком. Это создает основу для применения фазовых переходов с целью расшифровки термической истории минерала путем исследования процессов, происходивших при его охлаждении.

Мы кратко коснулись двух типов превращений, в ходе которых изменяется взаимное расположение атомов без сколько-нибудь существенного перемещения самих атомов. Локальный химизм при этом не меняется. Существует, однако, много случаев, когда гомогенная, при одном наборе условий, минеральная фаза, попав в иной набор условий, распадается на участки различного состава. Рассмотрим снова рис. 1.2,а. Если при более низкой температуре атомы элементов А и В будут иметь тенденцию окружаться себе подобными, то в конце концов образуется ситуация, изображенная на рис. 1.3, с минимальным количеством атомов, имеющих чужеродных соседей. Это тоже упорядоченное состояние, но система уже не является химически однородной. Процесс такого типа в минералах обычно называется распадом твердых растворов и также представляет собой очень широко распространенное явление. Этот процесс, несомненно, включает миграцию, или диффузию, атомов через кристаллическую решетку и

в большинстве минералов протекает исключительно медленно. Таким образом, мы опять имеем возможность проследить за ходом превращений на продолжительном отрезке времени и различить много промежуточных стадий, имеющих место в подвергающейся распаду сложной минеральной структуре.

Процессы распада твердых растворов и упорядочения не следует считать взаимоисключающими — бывают случаи, когда они происходят одно-

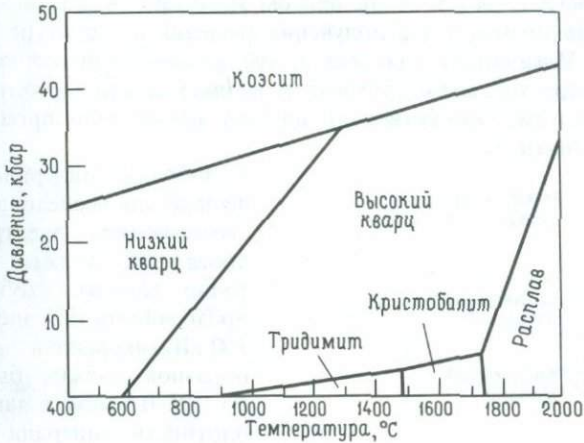


Рис. 1.1. Поля устойчивости некоторых полиморфных модификаций кремнезема.

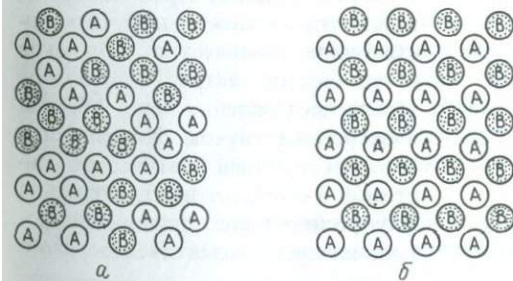


Рис. 1.2. Разупорядоченное распределение элементов А и В (а) и упорядоченное распределение А и В (б) в сплаве АВ.

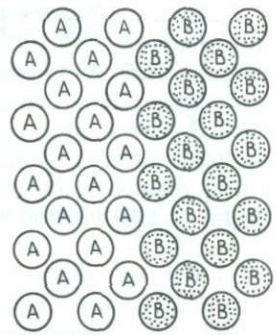
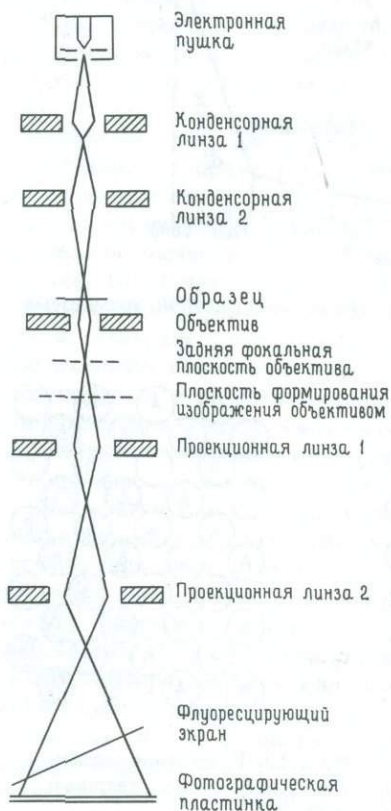


Рис. 1.3. Разделение элементов А и В: распад твердого раствора.

временно, а иногда даже конкурируют друг с другом, создавая ситуацию, которая, будучи структурно очень сложной, может дать ценные сведения о термической истории минерала.

1.2. Электронная микроскопия и дифракция

Для исследования упоминавшихся типов превращений необходим прибор, который мог бы обеспечить увеличение, требующееся для наблюдения за ходом превращения в очень мелком масштабе (в идеале — до масштаба элементарной ячейки) и для получения сведений о структуре наблюдаемого участка. Идеальным для этих целей является просвечивающий электронный микроскоп, и его применение в минералогии за последнее десятилетие во многом способствовало нашему пониманию процессов, протекающих в минералах.



Образец минерала, предназначенный для исследования под просвечивающим электронным микроскопом, должен быть достаточно тонким, чтобы сохранять прозрачность для электронов. Для 100 кВ-микроскопа толщина образцов должна быть доведена до 0,05–0,5 мкм, в зависимости от плотности минерала. Обычно это достигается путем ионной бомбардировки тонких чешуек минерала или фрагментов обычного прозрачного шлифа. Другой способ заключается в простом дроблении отдельных зерен минерала, при котором можно получить достаточное количество обломков с удобными острыми сколами. После прохождения через образец электронный пучок фокусируется соответствующей оптической системой и образует изображение на флуоресцирующем экране или фотопластинке. Схематическое изоб-

Рис. 1.4. Схема колонны просвечивающего электронного микроскопа.

ражение просвечивающего электронного микроскопа показано на рис. 1.4.

Хотя мы здесь не намерены вдаваться в подробности электронно-микроскопического метода, но поскольку эта книга иллюстрирована боль-

шим количеством электронных микрофотографий, то, чтобы суметь интерпретировать хотя бы простейшие из них, необходимо сказать несколько слов о происхождении наблюдаемого сильного контраста. Проходя через тонкую фольгу кристаллического образца, электронный луч может испытывать дифракцию. На рис. 1.5 показано, как такая дифракция создает контраст изображения. Лучи, испытавшие дифракцию, с помощью апертурной диафрагмы исключаются из участия в формировании изображения. Следовательно, те части кристаллической фольги, которые способны вызывать дифракцию, т. е. удовлетворяют условию Брэгга для дифракции, благодаря потере части лучей будут выглядеть более темными. Этот эффект иллюстрируется электронной микрофотографией тонких полисинтетических двойников в кубаните (рис. 1.6). Одна из систем двойниковых полосок находится в положении, вызывающем более сильную ди-

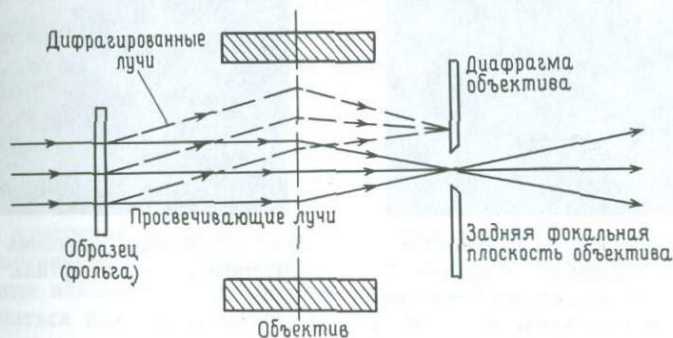


Рис. 1.5. Схема хода лучей, иллюстрирующая возникновение дифракционного контраста.

фракцию, и наблюдается в виде более темных пластин. Это — изображение светлого поля, так как оно образуется с использованием только неотклоненного луча. Можно также сформировать изображение, используя любой из дифрагированных лучей. Это будет темнопольное изображение. В данном случае светлыми получаются только те участки кристалла, которые дифрагируют, создавая отклоненный луч. Такой способ позволяет получить ценные сведения об очень тонких прорастаниях фаз, а также о дефектах структуры.

Тонкая фольга обычно не бывает совершенно плоской, так что в то время как определенные участки кристалла дифрагируют сильно, другие участки совсем не дифрагируют. Это приводит к появлению на изображении широких контрастных полос, так называемых контуров изгиба. Здесь также темные места соответствуют тем участкам, где дифракция отклонила электронный луч от отверстия апертурной диафрагмы. В связи с различной толщиной фольги образуется контраст другого типа. При этом возникают каймы, во многом сходные с полосами оптической дифракции в пленках. Такие каймы в тонком образце рутила показаны на рис. 1.7.

Любая структурная или химическая неоднородность в кристалле будет

видоизменять наблюдаемый на изображении контраст. Конкретные примеры будут описаны в ходе изложения материала. Теория контраста, применимая к таким случаям, представляет собой отдельную область, исследования в которой никак нельзя считать законченными. Некоторые ссылки можно найти в списке литературы в конце главы.

Дифракционная картина содержит информацию о структуре образца. Все дифрагированные лучи фокусируются на задней фокальной плоскости



Рис. 1.6. Электронная микрофотография в проходящем свете, показывающая дифракционный контраст при тонком двойниковании в кубаните CuFe_2S_3 . Длина масштабного отрезка 0,2 мкм.

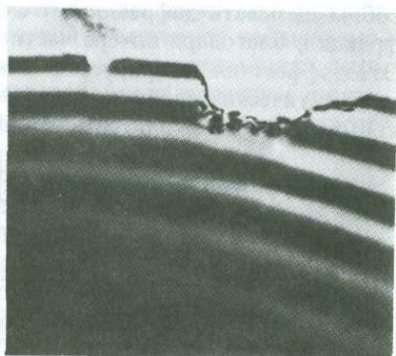


Рис. 1.7. Каймы погасания на краю толстого кристалла рутила.

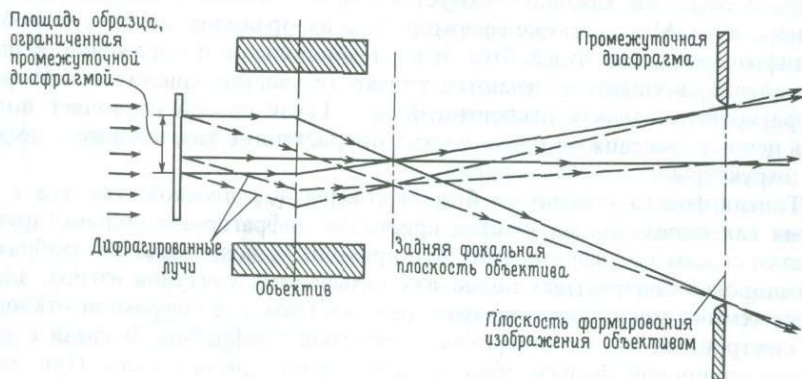


Рис. 1.8. Схема хода лучей при выборе области дифракции с помощью промежуточной диафрагмы.

объектива, как показано на рис. 1.8. Каждый дифрагированный луч отражается от одной системы плоских сеток образца, которая удовлетворяет условию Брэгга, и получающаяся в результате дифракционная картина может быть использована для определения кристаллографической ориентировки и межплоскостных расстояний в минерале. Чтобы наблюдать эту дифракционную картину на экране, нужно лишь сменить проекционный объектив P_1 , увеличив его фокусное расстояние настолько, чтобы сфокусировать изображение на заднюю фокальную плоскость объектива. В фокальную плоскость объектива помещена небольшая диафрагма, ограничивающая участок образца, на котором наблюдается дифракция, как показано на оптической схеме (рис. 1.8).

Структурные изменения, которые могут происходить в минерале при его превращении, вызовут изменения его дифракционной картины, и возможность наблюдать ход таких преобразований на экране, так же как и по дифракционной картине от выбранных участков изображения, представляет собой одно из крупных достижений электронной микроскопии в исследовании поведения минералов. Для получения точной структурной информации о положении отдельных атомов можно применять другие дифракционные методы, более пригодные для количественных исследований, например дифракцию рентгеновских лучей или потока нейтронов. Каждый метод имеет свои преимущества, так же как и многие другие физические измерения, которые могут быть выполнены на минерале, но так как просвечивающая электронная микроскопия за последнее время оказала наибольшее влияние на исследования поведения минералов, здесь мы будем ссылаться почти исключительно на этот метод.

1.3. Термодинамика

Как уже говорилось, все процессы в минералах, которые мы будем обсуждать, понижают свободную энергию системы. Другими словами, силы, вызывающие изменения, можно найти, рассматривая термодинамику системы. Эти концепции можно исследовать с помощью строгих и длинных уравнений, но здесь мы не пойдем по этому пути. Целью всей данной книги является дать качественное понимание процессов и относительных скоростей, с которыми протекают конкурирующие процессы. Уровень термодинамического обсуждения будет предельно элементарным, и мы ни в коем случае не будем пытаться внедрить термодинамический подход к исследованию превращений. При термодинамическом подходе мы пытались бы определить параметры, необходимые для расчета стабильности различных физических и химических конфигураций присутствующих элементов. В идеале эти параметры можно было бы использовать для иллюстрации того, как будет изменяться стабильная конфигурация системы в зависимости от внешних условий. В настоящее время экспериментальное определение таких параметров дает важные сведения о минералах и их термодинамически идеальном поведении. Здесь, однако, используется прямо противоположный подход. Нам важно знать то, что в действительности происходит с минералом при его охлаждении, а простые представле-

ния термодинамики будут использоваться только в целях интерпретации наблюдающегося поведения.

Термодинамика имеет дело с начальным и конечным состояниями процесса в минерале и не касается механизма перехода из одного состояния в другое. В этом смысле термодинамика описывает идеальное поведение, оторванное от реального процесса, и предполагает, что минералы находятся в равновесии с окружающей их средой. Однако нет гарантии, что минерал когда-либо был полностью равновесен со средой. Очень часто скорости процессов, протекающих в минералах, весьма малы, и если, например, скорость охлаждения минерала была выше, чем его способность приспосабливаться к меняющейся температуре, то возникнет большое отклонение от равновесия. В неравновесных условиях поведение минерала может сильно отличаться от его поведения в условиях стабильного равновесия, и мы обнаружим множество подтверждений этого важного положения среди тех примеров, которые будем обсуждать. Таким образом, реальное поведение минералов определяется в первую очередь скоростями процессов, и для его понимания необходимо обсудить механизмы процессов.

1.4. Механизмы превращений

Вернемся к нашему схематическому примеру разупорядоченного сплава АВ и предположим, что, охладившись до некоторой температуры T , он начнет упорядочиваться и в конечном счете придет к распределению, показанному на рис. 1.2, б. Мы должны задать себе вопрос: каким образом это происходит? Меняют ли все атомы вместе свои места, так что число атомов, имеющих непохожего на себя соседа, постепенно увеличивается, пока не будет достигнуто состояние совершенного порядка, или же в разупорядоченном сплаве образуются маленькие вполне упорядоченные участки, такие, как показано на рис. 1.9? Это одна сторона вопроса о том, как начинается преобразование, т. е. каков механизм, с помощью которого образуется новая фаза. Первое предположение представляет некий тип механизма непрерывного перехода, тогда как во втором имеется разрыв с отчетливой границей между материнской и дочерней фазами, другими словами, наблюдается явление нуклеации.

Аналогичная ситуация наблюдается, если сплав АВ стремится к распаду на отдельные участки А и В, как показано на рис. 1.3. При некоторых условиях непрерывный механизм может приводить к появлению участков, обогащенных А и обогащенных В, тогда как при иных условиях охлаждения внутри разупорядоченной структуры могут образоваться различимые домены почти чистого А и почти чистого В. Исследование тонкой микроструктуры, образующейся при превращении, может помочь установить, какой из механизмов действует в конкретном случае. Различие между двумя типами механизмов будет более детально рассмотрено позже, и будет показано, что оно имеет важное значение в поведении минералов.

Исследование механизмов в широком смысле слова означает изучение соотношений между материнской и дочерней фазами: их пространственных измерений, распределения и кристаллографических соотношений.

Самое главное, что мы хотим знать,—это почему некоторые превращения не могут происходить или происходят исключительно медленно. Чтобы понять эти ограничения превращений, мы должны сочетать наши знания термодинамики процесса с исследованием структур участвующих в нем фаз. Соотношение между материнской и дочерней структурами выявит черты сходства, которые часто дают разгадку того, каким образом происходит переход одной в другую. Если эти структуры очень близки, превращение может сопровождаться разрывом относительно небольшого количества химических связей. Такой переход, по-видимому, произойдет легче, чем тот, при котором требуется разрыв всех связей и перестройка в другую конфигурацию. Здесь мы должны определить связь между кинетикой перехода и структурными соотношениями между фазами. Имеет смысл

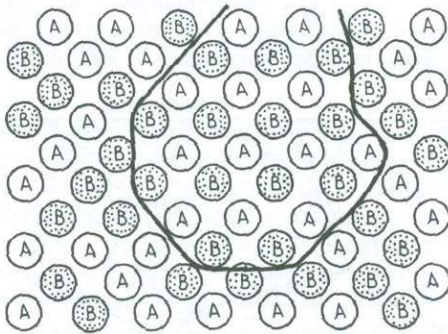


Рис. 1.9. Участок полной упорядоченности среди разупорядоченной матрицы в сплаве АВ.

с самого начала принять, что переходы между фазами с близкой структурой будут происходить быстрее и потому в них менее вероятны сильные отклонения от равновесия.

В тех случаях, когда начальное и конечное состояния процесса заметно различаются в структурном отношении, мы можем обнаружить, что минерал проходит через множество промежуточных стадий, постепенно приближаясь к структуре конечного состояния. В то время как при таком многоступенчатом процессе каждая стадия протекает с приемлемой скоростью, прямой переход из начального в конечное состояние может быть по кинетическим причинам практически заторможен. Таким образом, можно видеть, что кинетика сильно зависит от структур минеральных фаз, участвующих в процессе; они будут обсуждаться более детально при описании конкретных переходов.

Аналогичным образом, если рассматривать природу границы между материнской и дочерней фазами, соотношения между структурами будут определять степень несоответствия по обе стороны границы. Это несоответствие ведет к появлению поверхностной энергии, связанной с наличием границы, и если вспомнить, что вся задача превращения заключается в снижении свободной энергии, то присутствие дополнительных энергетических

ческих составляющих потребует оценки их влияния на общее уменьшение энергии решетки. Типы границ, возникающих при превращениях, их распределение и энергетические вклады также, следовательно, потребуют нашего внимания.

Теперь должны быть ясны некоторые стороны нашего подхода к поведению минералов, но есть еще один аспект процесса преобразования, который, хотя и подразумевался, еще не был упомянут.

1.5. Диффузия

В примере с разупорядоченным сплавом АВ мы принимали, что окончательная конфигурация при низких температурах может быть такой, какая показана на рис. 1.2, б, т.е. с разнородным соседством, или же как на рис. 1.3 с однородным соседством. В обоих случаях важным процессом является миграция атомов через кристалл. Любое описание скорости пре-



Рис. 1.10. Пути поверхностной диффузии, диффузии вдоль границ зерен и объемной диффузии (сквозь решетку).

образования должно касаться способа диффузии атомов: как атомы перемещаются в структуре с места на место и от чего зависит скорость этого процесса? Первый вопрос, с которым мы сталкивались, рассматривая механизмы превращений, заключался в том, как впервые появляется новая фаза. Теперь мы хотим знать, как она будет расти, и почти во всех процессах, представляющих интерес для геологии, этот рост контролируется диффузией.

Существуют две точки зрения на диффузию. Первую можно назвать *атомистическим подходом*. Если при каком-либо процессе атому приходится перемещаться из одной позиции в структуре в другую, то для этого должна иметься причина термодинамического характера, т.е. в одной из позиций атом обладает более низкой свободной энергией, чем в другой, и поэтому его перемещение снизит общую свободную энергию кристалла. Способ миграции атома через структуру определяет механизм диффузии. Конкретные механизмы диффузии будут обсуждаться позже, но в качестве первого примера можно привести взаимный обмен атомов А и В. Серия таких обменов изменит распределение атомов А и В.

В большинстве случаев любое движение такого типа в какой-то мере вызывает разрыв связей в структуре, а это потребует некоторого импульса энергии. Повышение температуры, т.е. кинетической энергии, атомов увеличивает вероятность того, что какой-то отдельный атом получит возможность вырваться из своего окружения и перескочить в новое положение, и, следовательно, скорость диффузии будет сильно зависеть от температуры. Мы не можем, однако, игнорировать и структуру. Минералы часто анизотропны: расположение атомов в их структуре таково, что их физические свойства не остаются теми же самыми в любом направлении. Поэтому в одних направлениях диффузия будет протекать легче, чем в других. Диффузия через участки «хорошей» кристаллической структуры называется объемной диффузией. На практике может быть много других механизмов диффузии типа «короткого замыкания», когда атомы движутся по путям еще более легкой диффузии. Такими путями легкой диффузии обычно служат дефекты в кристалле или свободные поверхности и границы внутри кристалла. При различных температурах могут преобладать разные механизмы, это мы также должны иметь в виду, обсуждая преобразования минералов. На рис. 1.10 показано несколько таких возможных путей диффузии. Атомистический подход рассматривает пути диффузии и отклонения в кинетических соотношениях с помощью различных моделей реального движения отдельных атомов. При экспериментальном измерении скоростей диффузии мы, однако, не можем непосредственно связать наши экспериментальные данные с каким-либо конкретным механизмом и поэтому используем то, что называется феноменологическим, или континуальным, подходом.

При феноменологическом подходе мы задаемся вопросом: как, с помощью измеряемых нами параметров, мы можем описать скорость и отсюда величину массопереноса при диффузии элемента через минерал? Мы рассматриваем минерал как непрерывную среду, лишенную дискретной атомной структуры. В большинстве термодинамических исследований диффузии также используется этот подход, поскольку термодинамика имеет дело прежде всего с начальным и конечным состояниями, а не непосредственно с путями движения атомов между этими состояниями.

Скорости диффузии можно экспериментально определить двумя принципиально различными способами. Первый из них в общих чертах иллюстрирует простой эксперимент с диффузией в одном направлении, показанный на рис. 1.11. Чтобы измерить, например, скорость диффузии Fe в FeS, составляют диффузионную пару из чистого FeS и FeS, обогащенного изотопом Fe, действующим в качестве индикатора. Эту пару затем нагревают, чтобы диффузия изотопа-индикатора могла происходить с заметной скоростью. После определенной выдержки при данной температуре диффузионная пара закаливается до комнатной температуры и измеряется изотопный состав по профилю пары. Профиль состава, соответствующий выдержке t , может иметь вид, показанный на рис. 1.11 пунктиром. После бесконечно большой выдержки состав станет постоянным со средней концентрацией. Поставленный таким образом эксперимент позволяет измерять скорость самодиффузии Fe в FeS при различных температурах по

формам диффузионных профилей. Существуют много вариантов этого метода, но если диффузия одного вещества зависит от встречной диффузии другого, могут возникать осложнения. Общая скорость диффузии будет определяться скоростью наиболее медленного из диффундирующих веществ.

Второй метод определения скоростей диффузии заключается в экспериментальном изучении процесса распространения какого-либо перехода, зависящего от диффузии. Например, при экссолюции, когда единая гомогенная фаза при охлаждении распадается на участки различного состава, имеет место диффузия атомов через структуру. Если в эксперименте процесс распада регулировался температурой и временем опыта, а расстояние, на которое распространилась диффузия, измерено с помощью электронного микроскопа, то можно рассчитать скорость диффузии.

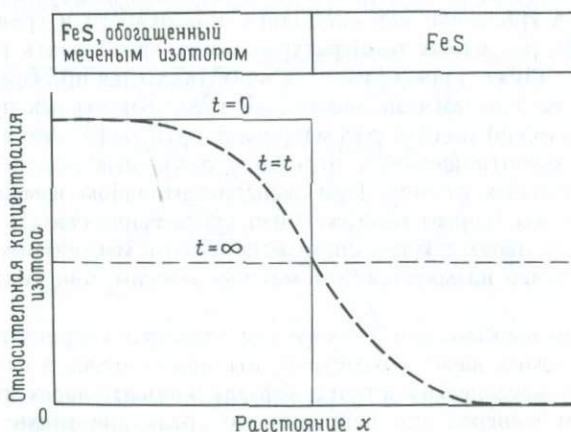


Рис. 1.11. Диффузионная пара, образованная FeS, обогащенным меченым изотопом, и обычным FeS. Изменение концентрации изотопа показано в зависимости от расстояния x и времени t .

В простых структурах измеренные скорости диффузии можно сравнить со скоростями, вычисленными на основе атомистической концепции, и таким образом найти вероятный механизм диффузии. Механизм и скорости диффузии в металлах хорошо поняты и по ним имеется множество данных. К сожалению, для минералов это не так. О механизмах диффузии в таких сложных кристаллических структурах, как силикаты, известно очень мало, и, за немногими исключениями, фундаментальные данные по скоростям практически отсутствуют. Затруднения здесь связаны как с очень низкими скоростями многих процессов диффузии, представляющих интерес для геологии, так и со сложностью структур. Современные экспериментальные методы для получения воспроизводимых данных по диффузии и растущие усилия исследователей в этом направлении будут способствовать разрешению этой проблемы.

Теперь мы должны обратить внимание на то, что необходимо знать о любом минерале, который должен претерпеть фазовый переход. В-первых, что такое идеальное поведение минеральной системы, определяемое прямым экспериментом или термодинамическим исследованием? Хотя в большинстве случаев это известно, мы рассмотрим некоторые минералы, где идеальное поведение может только предполагаться. Во-вторых, что можно сказать о возможном механизме перехода, исходя из соотношений между материнской и дочерней фазами, т.е. как начинается образование дочерней фазы? Существуют ли строгие ограничения на ее образование, и если так, то будет ли переход происходить с заметной скоростью? Если мы ожидаем сильное отклонение от идеального равновесного поведения, то может ли неравновесное поведение привести к образованию иной фазы (или фаз), чем при идеальном поведении? Что будет определять скорость превращения, если оно происходит, другими словами, какая сторона процесса явится лимитирующей скоростью фактором? Когда в диффузии участвует много разных элементов, следует определить, какой из них диффундирует наиболее медленно. Если скорость диффузии этого элемента известна, можно рассчитать кинетику этого превращения. В большинстве случаев эта скорость неизвестна, и кинетику приходится выяснять с помощью прямого эксперимента. Даже при исключительно медленных превращениях можно достигнуть некоторого успеха в этом направлении, наблюдая за ходом процесса в очень мелком масштабе. Таким образом, можно определить поведение минерала и достигнутые результаты можно применить к природным системам.

1.6. Кинетика

Как мы видели, общая скорость превращения определяется многими факторами. Влияние всех этих факторов на кинетику отражает кривая, которая показывает нам время, необходимое для завершения данного этапа превращения при любой заданной температуре. Эта кривая называется диаграммой время-температура-переход, или ТТТ-диаграммой (Time-Temperature-Transformation). На рис. 1.12 показана форма такой кривой. Хотя причины этой С-образной формы будут детальнее обсуждаться в последующей главе, есть несколько особенностей, на которые следует указать уже сейчас.

На рис. 1.12 по вертикали отложена температура, а по горизонтали — логарифм времени. Температура T_c — это термодинамически идеальная температура перехода, т.е. единственная температура, при которой дочерняя фаза будет в полном равновесии с материнской. Первая жирная кривая показывает время при соответствующей температуре, по истечении которого впервые различается продукт перехода, а вторая жирная линия — время, за которое реакция практически завершается. Тонкие линии между ними отражают промежуточные стадии перехода.

При температурах, приближающихся к равновесной T_c , скорость перехода исчезающе мала. При более низких температурах эта скорость возрастает до максимума, а затем, при дальнейшем понижении температуры, снова падает. Ниже некоторой температуры переход, по кинетическим при-

чинам, практически затухает. Это можно назвать кинетическим порогом температуры.

Следует подчеркнуть, что если бы не существовало кинетических барьеров для превращения и кинетика, таким образом, не отставала бы от требований термодинамики, то для характеристики перехода достаточно было бы указать только температуру, что мы и имеем при переходах твердое–жидкое, где скорости диффузии велики. Тот факт, что превращения в твердом состоянии происходят в каком-то диапазоне температур, часто растягиваясь на несколько сот градусов, всецело обусловлен их замедленностью. По этой причине значение *TTT*-кривых для понимания твердофазных преобразований не может быть преувеличено.

Диаграмма фазового равновесия типа показанного на рис. 1.1 описывает лишь термодинамически идеальное поведение, но ничего не говорит

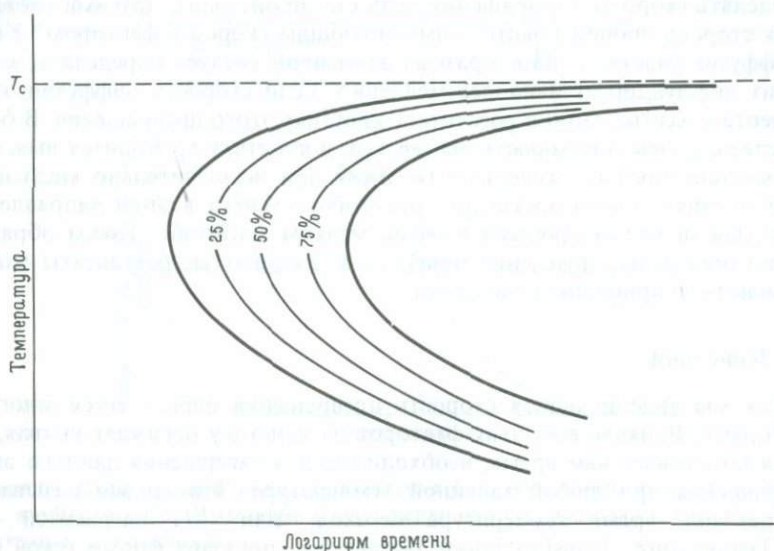


Рис. 1.12. Общая форма кривых время–температура–переход (*TTT*-кривых) для термически активированного перехода.

нам о реальном превращении. Следовательно, при рассмотрении поведения минерала совершенно обязательно наряду с диаграммой фазового равновесия исследовать и характер *TTT*-диаграммы. Раньше этим пренебрегали, и в результате, при обилии диаграмм фазовых равновесий для минеральных систем, данные по *TTT* очень скудны. Это засилие диаграмм фазового равновесия привело к игнорированию многими минералогами того обстоятельства, что наблюдаемое поведение многих минералов не может быть охарактеризовано с позиций идеального равновесного поведения. Это—тема, к которой мы вновь и вновь будем возвращаться в после-

дующих главах, но она настолько важна, что мы включили ее во введение, несмотря на то что она не полностью рассмотрена.

ТТТ-кривые могут определяться экспериментально путем изучения хода превращения в серии изотермических экспериментов с различной выдержкой. Затем минерал закаливается при температуре опыта, и его микроструктура исследуется под электронным микроскопом для определения характеристик превращения.

1.7. Превращения минералов и термическая история

Одна из целей исследования поведения минералов — выяснить термическую историю материнской породы. Природа и масштаб микроструктуры минерала издавна использовались петрологами для качественного определения вероятной истории остывания породы. Так, присутствие тридимита (см. рис. 1.1) в изверженной породе означает, что она, по всей вероятности, кристаллизовалась при температуре выше 870°C и остывала достаточно быстро, что предотвращало переход тридимита в кварц. Тридимит часто находят в вулканических породах типа риолита. Наоборот, наличие грубой структуры распада в минерале свидетельствует о том, что вмещающая порода остывала достаточно медленно, чтобы диффузия успела проявиться в таком масштабе.

Если же кинетика минерального перехода известна, то можно получить и количественные характеристики такой термической истории. Поскольку масштаб микроструктуры, наблюдаемый в контролируемом диффузией переходе, регулируется скоростями диффузии, свойственными данному процессу, знание скоростей диффузии открывает нам прямой доступ к геологической информации, содержащейся в микроструктуре минерала. Очень тонкая микроструктура может указывать на быстрое охлаждение при высокой скорости диффузии, но она же может быть результатом длительного процесса при высоких температурах, если диффузия протекает очень медленно. Разумеется, не все минералы или переходы пригодны для получения такой информации, и для того, чтобы превращение минерала можно было использовать таким образом, нужно, чтобы время этого превращения и длительность геологического процесса были близкими.

Во многих минералах превращения протекают настолько медленно, что даже через миллионы лет медленного остывания от высоких температур процессы не доходят до завершения. Это дает нам длительную временную шкалу, охватывающую большинство интересующих нас геологических процессов. Если бы превращения минералов происходили быстро по сравнению со скоростями остывания, то их значение как индикаторов термической истории было бы значительно меньше.

Пока протекающий процесс контролируется диффузией, данные о ее скорости можно использовать для выяснения термической истории и без анализа микроструктур. Рассмотрим экспериментальную ситуацию на рис. 1.11. В этом эксперименте, зная условия термообработки диффузионной пары и измерив профили диффузии за различное время, можно рассчитать коэффициент диффузии. Очевидно, что, получив однажды величину

скорости диффузии, можно использовать формы диффузионных профилей для расчета термической истории.

Не следует, однако, думать, что количественное определение термической истории минералов скоро станет обычной процедурой; как обычно, здесь имеются свои трудности и даже ловушки. В условиях эксперимента количество переменных мало, по сравнению с тем, что может быть в природных системах. Как, например, будут влиять на скорости диффузии малые элементы и примеси? Можно ли скорости диффузии, измеренные при высоких температурах, экстраполировать на низкие температуры? И что еще серьезнее, как будет влиять на скорость превращений минерала присутствие в породах флюидной фазы? Коррелировать лабораторные измерения с тщательными полевыми наблюдениями следует с осторожностью. Сами превращения могут происходить при помощи многих различных механизмов, часто действующих одновременно и формирующих каждый микроструктуру своего масштаба, затрудняя, таким образом, их расшифровку.

Эти вопросы будут обсуждаться при описании конкретных превращений. Хотя мы, может быть, не очень близки к получению количественных данных по скоростям остывания геологических объектов, возможности этого подхода к поведению минералов огромны. По мере накопления новых данных понимание процессов, происходящих в минералах, станет необходимым для каждого, интересующегося эволюцией горных пород.

В этой вводной главе мы попытались дать краткий предварительный обзор тех вопросов, которые будут обсуждаться в данной книге, а также философскую основу нашего подхода к изучению поведения минералов. Каждый аспект процесса превращения сам по себе представляет крупную тему, и, чтобы охарактеризовать поведение минералов в общих чертах, т.е. чтобы за деревьями увидеть лес, это изложение умышленно упрощено и не претендует на строгость.

Последовательность глав приблизительно соответствует последовательности процессов, происходящих в минералах при охлаждении их от высоких температур. Вводимые по ходу изложения понятия расположены по принципу от простого к более сложному. В каждую главу вводится немного новых понятий, но они закрепляются повторным употреблением их в последующих разделах.

Удобной отправной точкой является рассмотрение минералов при высоких температурах, во-первых, поскольку многие минералы кристаллизуются при сравнительно высоких температурах, а во-вторых, потому что при высоких температурах их структуры наиболее просты, а составы имеют наиболее общий характер. В гл. 2 и 3 мы рассмотрим ситуацию, когда минералы находятся при высоких температурах, и зададимся вопросом: что же произойдет при охлаждении минерала? На фоне понижающейся температуры имеют место другие процессы, которым посвящена настоящая книга.

Через всю книгу красной нитью проходит многократно повторяемая мысль о том, что изменения, происходящие в любом минерале, всегда по-

нижают свободную энергию. Целесообразно, следовательно, ввести основные понятия термодинамики, необходимые для обсуждения этих изменений, и это делается в гл. 4. Последующие главы описывают факторы, от которых зависит реальное поведение минерала, подвергающегося превращению. Происходящий в действительности процесс регулируется одновременно как термодинамикой системы, так и кинетикой участвующего механизма, и именно это взаимодействие между термодинамикой и кинетикой открывает нам наиболее интересные стороны поведения минералов.

Во второй половине книги законы поведения минералов при превращении используются при изучении поведения многих минеральных систем. Сами процессы вместе с минералами, взятыми в качестве примеров, дают нам канву. Для обсуждения отобраны очень хорошо изученные минералы, которые могут служить иллюстрацией определенных процессов. Мы не пытались охватить широкий круг минералов, а ставили своей задачей более глубоко рассмотреть меньшее число минералов, так как установленные законы могут быть последовательно применены к любому минералу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Grundy P. J., Jones G. A. 1976. Electron microscopy in the study of materials. Edward Arnold Ltd.
- McConnell J. D. C. 1977. Electron microscopy and electron diffraction. In: Physical Methods in Determinative Mineralogy. 2nd Edition. (Zussman J., ed.) Academic Press, London.
- Wenk H. R. (ed.). 1976. Electron Microscopy in Mineralogy. Springer-Verlag, Heidelberg.

Многие из интересующих нас минералов кристаллизовались при сравнительно высоких температурах. Высокотемпературное состояние минералов характеризуется широким диапазоном их химических составов и наиболее генерализованной кристаллической структурой. Иначе говоря, если низкотемпературная структура минерала может быть весьма специфической в смысле природы и расположения всех слагающих ее атомов, то высокотемпературному состоянию в значительной мере присущ беспорядок. Это обстоятельство дает нам отправную точку, удобную по двум причинам: во-первых, оно упрощает описание структуры минералов, а во-вторых, переход от «случайного» к «неслучайному» представляет собой один из важных аспектов превращения минералов при охлаждении.

2.1. Свобода и беспорядок в мире атомов

В идеально упорядоченной кристаллической структуре каждый атом занимает особую позицию, и пространственные соотношения между атомами образуют закономерность, практически бесконечную по размеру по сравнению с повторяющейся элементарной ячейкой. Все элементарные ячейки в таком кристалле идентичны как в геометрическом, так и в химическом отношении, и структура полностью описывается размерами элементарной ячейки и координацией и природой каждого атома в ячейке. Геометрическое описание включает информацию о том, каким образом атомы связаны между собой в структуре, т.е. об углах и длинах связей. Химический аспект учитывает природу атомов в элементарной ячейке.

Эта «застывшая» модель кристаллической структуры описывает совершенный порядок, который в реальных кристаллах не наблюдается. В реальном кристалле атомы колеблются около средних положений, и эти тепловые колебания представляют собой одну из форм беспорядка. Энергия, сообщаемая минералу путем повышения температуры, приводит к общему увеличению подвижности атомов, причем возрастает не только беспорядок, связанный с тепловыми колебаниями, но также меняется и средняя длина связей между атомами. Внешне это проявляется в термическом расширении. Таким образом, с изменением температуры расстояние между атомами и их взаиморасположение могут изменяться и наше описание структуры минерала при высоких температурах приближается к некой ус-

редненной структуре, в которой локальные геометрические различия сглажены.

Характер разупорядоченности, наблюдаемый в минералах при высоких температурах, зависит от их структур. Допустимая степень эластичности структуры будет определяться химизмом и природой связей. Здесь будут в общем виде описаны некоторые наиболее важные типы разупорядоченности, на которые мы будем ссылаться позже, при более детальном обсуждении структур минералов.

2.1.1. Позиционный беспорядок. Все атомы в структуре подвержены тепловым колебаниям, которые могут описываться как позиционная разупорядоченность по времени. Амплитуда этого колебания будет зависеть от многих факторов, в том числе от природы связей вокруг данного атома и от размеров этого атома относительно размера занимаемой им позиции.

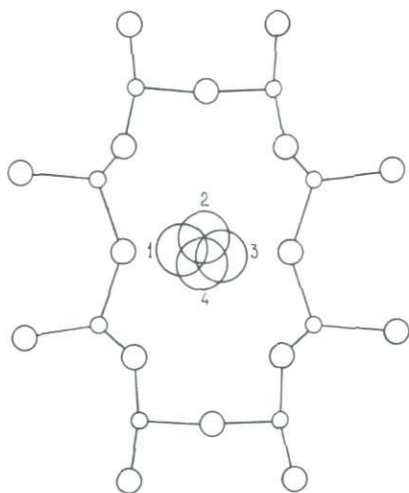


Рис. 2.1. Иллюстрация возможного позиционного беспорядка атома в относительно крупной структурной позиции при высоких температурах.

Схематическая диаграмма на рис. 2.1 показывает колебания атома в структурной позиции относительно большого размера. Наличие таких колебаний может быть установлено при исследовании кристаллической структуры путем измерения неопределенности фактического положения данного атома. В некоторых случаях важно различать две различные интерпретации такой позиционной неопределенности.

Возникает ли эта видимая неопределенность благодаря анизотропному тепловому движению расположенного в центре атома, или же она представляет собой пространственное среднее из четырех различных положений атома, как изображено на рис. 2.1? Если имеет место последнее, то в некоторых участках структуры атом будет колебаться около среднего положения 1; в других участках средними положениями будут 2, 3 или 4. Другими словами, весь кристалл будет в этом случае представлять собой мозаику участков, или доменов, этих четырех различных типов. Такой тип

разупорядоченности называется позиционным беспорядком (в пространственном смысле), тогда как колебательный беспорядок подразумевает абсолютно равноценные средние позиции для всех эквивалентных атомов в структуре.

Различие между этими двумя интерпретациями нелегко выявить при обычных методах исследования кристаллической структуры. Позиционный беспорядок отдельного атома просто увеличивает его видимое тепловое движение. Тщательное структурное исследование при различных температурах может помочь установить, какая из этих моделей лучше соответствует данным. В то же время правильная интерпретация этого явления бывает очень важна для выяснения природы превращений в некоторых минералах. Примером такого позиционного беспорядка считается положение атома Na в альбите, которое будет описано ниже в разделе, посвященном альбиту.

2.1.2. Беспорядок искажения структуры. В структуре, обнаруживающей позиционный беспорядок атома при высоких температурах, общая струк-

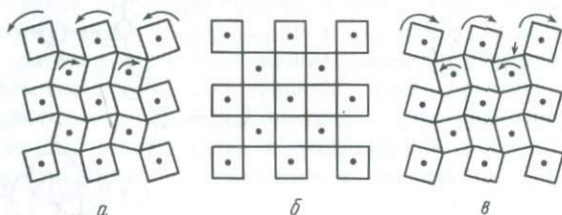


Рис. 2.2. Два возможных варианта (а и в) искажения неискаженной структуры (б). Тепловые колебания от одной искаженной формы до другой дадут в результате среднюю структуру (б).

тура описывается как пространственное среднее из различных возможных положений атома внутри его позиции. При беспорядке искажения та же общая идея применяется ко всей структуре.

Возможный механизм беспорядка искажения схематически изображен на рис. 2.2. На центральной схеме (б) показана общая структура при высоких температурах: квадратные координационные группы атомов соединены прямыми связями. Пусть в этой гипотетической структуре при более низкой температуре искажение происходит таким образом, что связи, соединяющие квадратные группы, становятся изогнутыми. Рис. 2.2, а и в показывают два равновероятных искажения, которые могут иметь место. Следовательно, мы можем ожидать, что при охлаждении этой высокотемпературной формы образуется примерно равная пропорция двух типов конфигураций, и это действительно наблюдается в структурах такого типа.

Возникает, однако, вопрос относительно истинной природы высокотемпературной формы. Модель, предусматривающая эти две искаженные конфигурации в равной пропорции, тесно связанные в мелком масштабе, даст в результате среднюю структуру типа изображенной на рис. 2.2, б. Если бы при высоких температурах тепловое возбуждение структуры вызывало по-

явление колебаний от одной искаженной конфигурации до другой и эти колебания коррелировались бы лишь на очень маленьких участках, то в результате возникла бы высокотемпературная структура, представляющая собой пространственное и временное среднее из этих двух низкотемпературных вариантов. Беспорядок заключается в смешении этих двух структур. Это называется чистым беспорядком искажения.

Соотношения между α - и β -кварцем относятся, вероятно, к этому типу и будут более подробно обсуждаться в разделе, посвященном поведению кремнезема.

2.1.3. Беспорядок замещения. В упомянутых выше двух типах беспорядка мы рассмотрели влияние возрастающего термического возбуждения на положение атомов внутри позиций, а затем — на искажение связей между атомами или группами атомов. Эти типы беспорядка не предполагают какого-либо перемещения атомов в структуре.

Следующий шаг — рассмотрение влияния повышения температуры на распределение атомов по позициям структуры. Процессы диффузии при

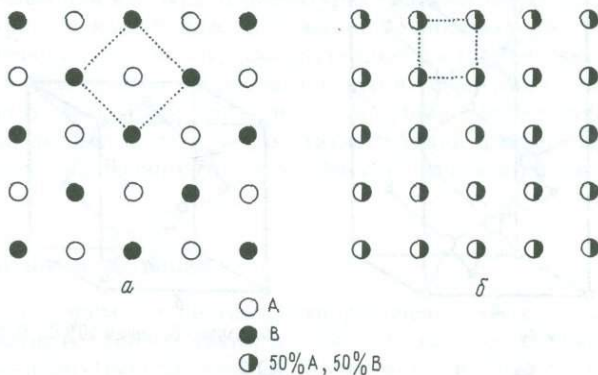


Рис. 2.3. Упорядоченное распределение атомов A и B в простой кубической решетке (а) и полностью разупорядоченное распределение (б). В обоих случаях элементарная ячейка показана точечным пунктиром.

любой температуре приведут к обмену атомами между позициями. Если в структуре имеются две или более различных атомных позиций, то между ними установится некоторое равновесное распределение атомов. Таким образом, мы можем определить занятость для каждой позиции даже несмотря на то, что атомы весьма далеки от статичности. По мере роста температуры, однако, ранее отличавшиеся позиции все больше приближаются к среднему типу, пока в конце концов не станут неразличимыми. Такой обмен катионами между позициями приводит к химической разупорядоченности при одинаковом среднем химическом составе каждой позиции. Этот тип беспорядка замещения свойствен многим веществам при высоких температурах.

Простейшим примером беспорядка такого типа снова может служить распределение двух элементов A и B в простой кубической решетке. На

рис. 2.3, а показано упорядоченное распределение А и В. Если возможен случайный обмен А и В, в конце концов устанавливается такое распределение, при котором для каждой атомной позиции существует статистически равная вероятность быть занятой А или В. Занятость позиции равна 0,5 для А и 0,5 для В. Это показано на рис. 2.3, б. На каждой из схем точечным пунктиром очерчена элементарная ячейка, повторяющаяся в структуре. Обратите внимание на то, что размер элементарной ячейки неупорядоченной структуры меньше.

Структуры большинства минералов значительно сложнее, чем в этом простом примере, но и в сложных структурах это явление часто можно свести к очень похожему описанию. Если взять структуру халькопирита CuFeS_2 , показанную на рис. 2.4, а, можно видеть, что там имеются два катиона Cu и Fe, упорядоченно расположенные в каркасе атомов серы. Если

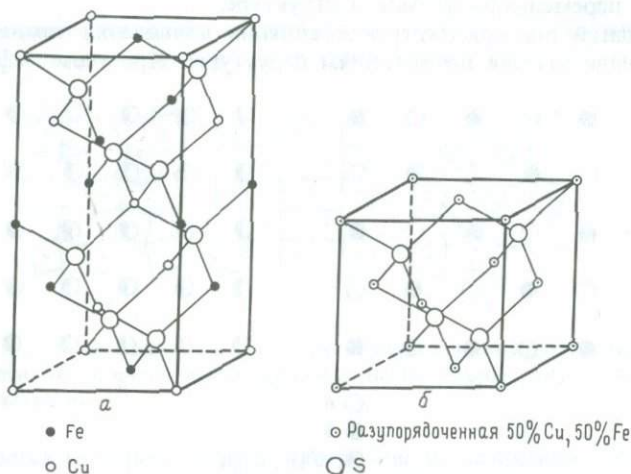


Рис. 2.4. Структура халькопирита CuFeS_2 с упорядоченным распределением Cu и Fe (а) и элементарная ячейка этой структуры в случае разупорядоченности Cu и Fe (б).

при некоторой более высокой температуре различие между позициями Cu и Fe теряется, распределение Cu и Fe станет беспорядочным. Равнозначность этих позиций приводит к образованию неупорядоченной структуры со вдвое меньшей элементарной ячейкой, как показано на рис. 2.4, б. Можно считать, что в процессе этого разупорядочения каркас атомов серы в основном оставался статичным.

Еще одно следствие разупорядоченности Cu и Fe в этой структуре состоит в том, что благодаря эквивалентности катионных позиций структура в таком неупорядоченном состоянии может допустить изменение в соотношении присутствующих Cu и Fe. В этом заключается причина еще большей степени химической случайности в высокотемпературном состоянии минералов, т. е. существования твердых растворов.

Пример CuFeS_2 отражает общую ситуацию, когда распределение катионов может быть неупорядоченным при упорядоченной структуре анионного каркаса. Множество подобных примеров можно встретить как среди других сульфидов, так и среди окислов. Похожий, но более сложный тип беспорядка обнаружен в структурах некоторых силикатов, в которых каркас, построенный из Si, Al, O, может быть разупорядочен так же, как и катионы в этом каркасе. Более подробно мы обсудим это в разделе о кристаллических структурах минералов.

Общее влияние повышения температуры на минералы состоит в появлении более разупорядоченных структур как в геометрическом, так и в химическом отношении. В описании таких структур искажения обычно сводятся к повышению симметрии. Населенность позиций также усредняется, вследствие чего появляется множество равноценных атомных позиций, что в свою очередь приводит к уменьшению размера элементарной ячейки. В общем при высоких температурах минерал имеет наиболее высокую симметрию и наибольшее химическое разнообразие.

Общее правило, что высокотемпературные состояния связаны с большей степенью беспорядка, предполагает, что в термодинамическом описании перехода от высокотемпературного состояния к низкотемпературному важную роль должен играть чисто статистический фактор, связанный со степенью разупорядоченности. Этот фактор называется энтропией системы.

2.2. Беспорядок и энтропия

Когда мы говорим, что система неупорядоченна, мы описываем это состояние системы во многом таким же образом, как мы говорим об ее массе, объеме или внутренней энергии. Свойством системы, которое может быть связано с беспорядком, является энтропия.

Концепция беспорядка или случайности в отношении структуры может быть выражена статистически числом различных способов, какими атомы могут располагаться. Так, если беспорядок вызван колебаниями в решетке, мы имеем дело с энергетическими уровнями в кристалле и различными путями, какими они реализуются; при беспорядке химическом мы сталкиваемся со множеством различных способов заполнения атомами позиций в структуре. Энтропию часто делят на две части, соответствующие этим двум типам распределения. Эти части называют соответственно колебательной и конфигурационной энтропиями.

Поскольку энтропия является статистической функцией, ее физическую природу, вероятно, можно лучше всего понять при помощи простой теории вероятности. Чтобы проиллюстрировать этот подход, мы снова обратимся к распределению двух различных элементов в простой кубической ячейке, но для удобства возьмем равные количества черных и белых шаров. Для облегчения арифметических расчетов будем оперировать небольшим числом шаров (например, по восемь каждого цвета), а их распределе-

ние будем рассматривать только в двух измерениях. При случайном распределении этих 16 шаров в квадратном «кристалле» может получиться картина распределения, показанная на рис. 2.5, *а*. Это распределение беспорядочное, и как таковое оно принадлежит к большому классу распределений, объединяемых одной общей особенностью — беспорядочностью. Общее число различных способов распределения этих шестнадцати шаров по шестнадцати «атомным» позициям равно $16!/8! \times 8!$, и среди этих 12870 способов лишь очень немногие расположения можно считать упорядоченными. На рис. 2.5, *б* и *в* показаны два примера упорядоченного распределения. Очевидно, что даже в маленькой системе, состоящей всего из 16 «атомов», число неупорядоченных размещений во много раз больше, чем упорядоченных. Если мы возьмем кристалл большего размера, число бес-

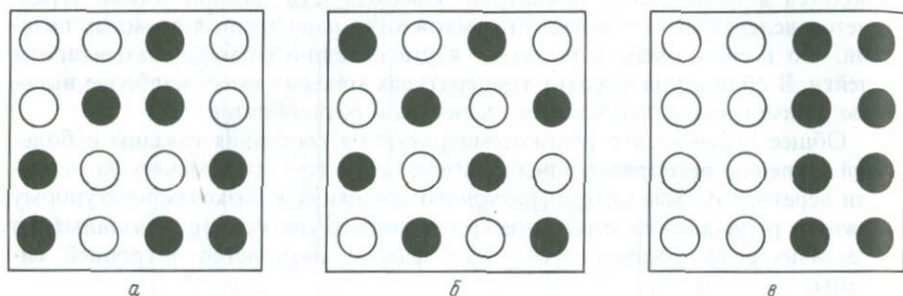


Рис. 2.5. *а* — неупорядоченное распределение восьми черных и восьми белых шаров; *б*, *в* — два различных варианта упорядочения.

порядочных вариантов невероятно возрастет; к упорядоченным вариантам это не относится.

Данный пример описывает лишь один вид беспорядка, но принцип носит общий характер и применим также и к беспорядку, связанному с колебаниями атомов, и к беспорядку в расположении атомов, когда разорваны связи. В качестве меры разупорядоченности системы мы обычно используем ω — число перестановок в системе. Поскольку величины ω в макроскопическом кристалле очень велики, удобнее пользоваться $\log_e \omega$. Тогда энтропия S определяется выражением

$$S = k \log_e \omega,$$

где k , константа пропорциональности, представляет собой константу Больцмана ($1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$).

Итак, высокотемпературная разупорядоченная форма какой-либо фазы имеет более высокую конфигурационную энтропию и отсюда более высокую симметрию, чем более низкотемпературная полиморфная модификация. Таким образом может быть установлена связь между беспорядком, симметрией и энтропией.

2.3. Внутренняя энергия

Вывод о том, что в любой системе существует гораздо больше беспорядочных размещений, чем упорядоченных, ставит перед нами другой вопрос. Почему тогда на самом деле существует так много форм материи с высокоупорядоченным распределением, особенно при низких температурах? Ответ заключается в том, что, во-первых, различные распределения будут иметь разные внутренние энергии, а во-вторых, системы с различными внутренними энергиями имеют разные шансы возникнуть, т.е. различные термодинамические вероятности.

Внутренняя энергия — это сумма всех кинетических энергий и энергий взаимодействия (потенциальных энергий) всех атомов в системе. Энергии взаимодействия зависят от природы ближайшего окружения, с которым атомы образуют связи. В нашем примере на рис. 2.5 мы не принимаем во внимание никаких возможных взаимодействий между черными и белыми шарами. Если они представляют собой различные атомы, то наиболее вероятно, что будет иметь место некоторое взаимодействие, т.е. может быть отдано предпочтение «своим» или «чужим» соседям. Если черные и белые шары предпочитают иметь ближайшими соседями «чужого», как на рис. 2.5, б, то в этом случае внутренняя энергия минимальна, при максимальном количестве ближних связей между атомами различного типа. Следовательно, распределение на рис. 2.5, б имеет более низкую энергию, чем таковое на рис. 2.5, а. Если, наоборот, предпочтение отдается «своим» соседям, то внутренняя энергия системы будет минимальной при полном физическом разделении этих двух типов атомов.

Для объяснения нашего наблюдения о том, что упорядоченные состояния связаны с низкими температурами, а неупорядоченные — с высокими, необходимо определить связь между термодинамической вероятностью данного конкретного состояния и температурой. Эта связь рассматривается статистической термодинамикой, областью, которую мы не будем затрагивать, однако с общим ходом рассуждений можно ознакомиться из нижеследующего.

Любое термодинамическое состояние внутренней энергии E будет отвечать множеству возможных распределений. Примем, что имеется ω таких распределений, отвечающих внутренней энергии E . Если термодинамическая вероятность такого распределения, появляющаяся при температуре T , равна $p(E, T)$, то вероятность термодинамического состояния с внутренней энергией E равна $\omega p(E, T)$. Эта величина обозначается Z , и очевидно, что состояние с максимальной Z и будет наиболее благоприятным. Исторически сложилось так, что величиной, используемой для определения этого состояния, оказалась не Z , а свободная энергия F , где

$$F = -kT \log_e Z.$$

Следовательно, свободная энергия F является величиной, достигающей минимума, когда Z максимальна. Статистическая термодинамика говорит, что вероятность распределения, отвечающего внутренней энергии E и температуре T , выражается общим уравнением

$$p(E, T) = e^{E/kT}.$$

Если имеется ω распределений, отвечающих внутренней энергии E , то

$$Z = \omega e^{-E/kT}.$$

Подставляя это выражение в вышеприведенное уравнение, имеем

$$F = -kT(\log_e \omega - E/kT),$$

$$F = E - kT \log_e \omega.$$

Поскольку $k \log_e \omega = S$, получаем $F = E - TS$.

Это — очень важное соотношение, и оно будет подробнее рассмотрено в гл. 4. Наименьшая величина F соответствует максимальной термодинамической вероятности появления, т. е. наиболее стабильному термодинамически предсказуемому состоянию, и это соотношение показывает, что состояние системы становится более стабильным по мере понижения внутренней энергии и повышения энтропии. Система с низкой внутренней энергией обычно будет обладать высокой энтропией, как показано на рис. 2.5, и, следовательно, эти два фактора действуют в противоположном направлении.

Температура является контролирующим фактором. При низких температурах член TS слишком мал по сравнению с E , чтобы играть преобладающую роль, и таким образом низкотемпературные состояния с низкой внутренней энергией, т. е. упорядоченные состояния, будут наиболее устойчивы. При высоких температурах TS становится очень большим для разупорядоченных состояний и превосходит внутреннюю энергию E . Поэтому неупорядоченные состояния более устойчивы при повышении температуры.

После нашего обсуждения беспорядка в начале этой главы это положение может показаться очевидной истиной. Есть, однако, некоторый смысл в том, чтобы сопоставить физическое описание беспорядка с формализмом термодинамики, и поэтому этот очерк помещен здесь. Теперь мы вернемся в основное русло данной главы, а обсуждение термодинамики продолжим позже.

2.4. Твердые растворы

Химический беспорядок в минерале приводит к существованию твердых растворов. Если позиция, занятая каждым атомом, не вполне специфична и атомы могут менять свои местоположения, доля каждого из присутствующих атомов может также меняться в определенных пределах и образуется твердый раствор. В большинстве минералов такие твердые растворы имеют структуры с жестким каркасом, внутри которого происходит беспорядочное распределение по позициям одного или нескольких катионов. Типы позиций и занимающие их ионы в разных твердых растворах различны и будут рассматриваться в разделе о структурах конкретных минералов. Ниже кратко описаны некоторые механизмы, с помощью которых в минерале возникает непрерывное изменение химического состава.

2.4.1. Атомное замещение. Факторы, управляющие развитием твердых растворов замещения, это относительные ионные радиусы атомов и их валентности. Эти два свойства определяют возможность обмена атомами в данной структурной позиции. Иначе говоря, различные атомы могут занимать какую-либо позицию, если их размеры и заряды таковы, что сохраняются геометрическая стабильность и локальный баланс заряда.

Двумя наиболее обычными примерами такого замещения в минералах служит замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} и Al^{3+} на Si^{4+} . Атомная позиция, которая может принять Fe^{2+} (ионный радиус 0,74 Å), примет также и Mg^{2+}

(ионный радиус 0,66 Å), и эти два иона вполне свободно могут замещать друг друга во многих минералах. Таким образом, между железистым и магниальными конечными членами может существовать полный ряд твердых растворов. Простым примером являются оливины с двумя конечными членами, имеющими составы Mg_2SiO_4 и Fe_2SiO_4 . Почти все природные оливины характеризуются составами, промежуточными между этими конечными членами, а точный состав зависит от соотношения этих двух элементов во время кристаллизации.

В табл. 2.1 приведены некоторые из широко распространенных замещений, наблюдаемых в минералах, и ионные радиусы катионов. Если разница в размерах ионов не превышает 15%, то обычно замещение возможно в широком диапазоне. При большей разнице твердый раствор становится ограниченным вследствие возникающих в структуре напряжений. Например, когда Na^+ замещается на K^+ , то значительная разница в ионных радиусах приводит к тому, что только ограниченное число ионов Na^+ может быть замещено на K^+ , пока не произойдет повышение температуры.

В случае замещения Al^{3+} на Si^{4+} , чтобы сохранился локальный баланс заряда, требуется парное замещение, когда в замещении принимает участие еще одна пара ионов. Обычный пример — плагиоклазовая серия, где баланс заряда сохраняется замещением Ca^{2+} на Na^+ , т.е. $Na^+ + Si^{4+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Al^{3+}$. Составы двух конечных членов в этом случае — соответственно $NaAlSi_3O_8$ и $CaAl_2Si_2O_8$.

Таблица 2.1

Обычные замещения							
Mg— Fe^{2+}				Ba—Ca			
Al—Si				Mn^{2+} — Fe^{2+}			
Na—Ca				Mn^{4+} — Fe^{3+}			
Al— Fe^{3+}				Cu^{2+} — Fe^{2+}			
Ионные радиусы, Å							
Ag^+	1,26	Fe^{3+}	0,64	Co^{3+}	0,63	Na^+	0,97
Ag^{2+}	0,89	K^+	1,33	Cr^{3+}	0,63	Ni^{2+}	0,69
Al^{3+}	0,51	Li^+	0,68	Cu^+	0,96	Si^{4+}	0,42
Ba^{2+}	1,34	Mg^{2+}	0,66	Cu^{2+}	0,72	Ti^{3+}	0,76
Ca^{2+}	0,99	Mn^{2+}	0,80	Fe^{2+}	0,74	Ti^{4+}	0,68
Co^{2+}	0,72	Mn^{3+}	0,66	Zn^{2+}	0,74		

2.4.2. Дефектные твердые растворы. Менее обычный механизм образования заметных вариаций состава состоит в простом удалении атомов из структуры, при котором остаются вакансии, или дефекты. В сульфиде железа FeS атомы железа могут удаляться из структуры вплоть до состава примерно Fe_7S_8 , оставляя вакантной одну из каждых восьми позиций железа. Эти дефектные структуры с общей формулой $Fe_{1-x}S$ называются пирротинами. Электростатическая нейтральность может сохраняться, если некоторые из ионов Fe переходят в трехвалентное состояние.

Вакансии могут также возникать в структуре для сохранения баланса заряда при замещении. Например, в муллитах диапазон составов от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ достигается замещением Si^{4+} на Al^{3+}

и за счет удаления части атомов кислорода для сохранения баланса заряда:



2.4.3. Твердые растворы внедрения. Между атомами структурного каркаса минерала существуют промежутки, которые не могут служить в качестве нормальных атомных позиций. В минерале халькопирите CuFeS_2 (рис. 2.4) могут задерживаться избыточные атомы Cu и Fe, создавая обогащенный катионами состав с общей формулой $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$.

Другая схема, по которой происходит занятие обычно незанятых позиций для сбалансирования атомных замещений, наблюдается в загрязненных разновидностях минералов. Здесь катион с меньшим ионным зарядом замещает катион с большим ионным зарядом, а электростатическая нейтральность сохраняется за счет внедрения в структуру других катионов. Состав тридимита SiO_2 может смещаться в направлении нефелина NaAlSiO_4 , хотя полный твердый раствор вследствие геометрических ограничений невозможен.

Тип твердого раствора в минерале нельзя определить просто по химическому анализу, дающему относительные количества элементов. Во многих случаях удовлетворительные результаты дает измерение плотности (твердые растворы внедрения увеличивают плотность, тогда как плотность дефектных твердых растворов понижена). Для сложных минералов, содержащих много катионов, может оказаться необходимым рентгеноструктурное исследование, чтобы установить, находится ли данный элемент в закономерной позиции путем замещения, или же его присутствие нужно рассматривать как внедренную примесь.

2.4.4. Влияние температуры. Единственное важное замечание, касающееся твердых растворов, которое можно сделать в связи с поведением минералов, состоит в том, что область существования неупорядоченных твердых растворов сильно зависит от температуры. При высоких температурах, когда тепловые колебания имеют больший размах, а размеры имеющихся атомных позиций не столь жестки, существует гораздо более благоприятная обстановка для атомного замещения. При высоких температурах допускается значительная эластичность состава минералов, обеспечивающая существование подходящих позиций. Такая беспорядочная химически изменчивая структура может быть устойчивой при высоких температурах, при понижении температуры положение редко остается таким же.

Как уже было показано, при снижении температуры беспорядок уступает место порядку и на фоне этой общей схемы отдельные атомы должны сыграть свою роль. Соседи, которых они в конечном счете обретут, могут оказаться не вполне в их вкусе — их подвижность может им помочь в этом, хотя движение становится все более затруднительным. Результат часто будет компромиссом между средствами и целью, возможно даже изменение тактики на ходу. От поведения этих твердых растворов, их сопротивления охлаждению окружающей среды, в значительной мере зависит, что за этим последует.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Bloss F. Donald. 1971. Crystallography and Crystal Chemistry. Holt, Reinhart and Wilson. Ch.8.
- Broeker W.S., Oversby V.M. 1971. Chemical Equilibria in the Earth. McGraw-Hill. Ch 8.
- Brown P.J., Forsyth J.B. 1973. The Crystal Structure of Solids. Edward Arnold Ltd.
- Fast J.D. 1970. Entropy. McMillan Student Editions. Ch. 2.
- McKie D., McKie C. 1974. Crystalline Solids. Nelson. Ch. 10.

А. ПРОСТЫЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

Поведение минералов в процессе их охлаждения от высоких температур в конечном счете определяется их кристаллическими структурами. В этой главе мы в общих чертах опишем главные особенности нескольких типов структур минералов, обращая особое внимание на химическую изменчивость, возможную при высоких температурах. Рассматривая лишь топологическую симметрию структурного каркаса минералов, т.е. максимальную симметрию, которой может достичь каркас при устранении всех искажений, и отвлекаясь от химического содержимого атомных позиций, мы приходим к описанию высокотемпературного состояния. Оно представляет собой основу, из которой можно вывести все связанные с ним структуры либо путем введения искажений в каркас, либо меняя природу и распределение слагающих ее атомов.

Атомы в кристаллической структуре размещены таким образом, что их пространственные соотношения приводят к регулярному повторению элементарной ячейки в трех измерениях. Все элементарные ячейки в общем одинаковы, и структура в целом может быть описана определением размера элементарной ячейки и координат слагающих ее атомов. Однако если нас интересует, каким образом атомы ассоциируются в структуре, то такое описание не принесет нам большой пользы, поэтому разработаны классификации, основанные на этих соотношениях.

Общее рассмотрение поведения минералов с точки зрения их кристаллических структур можно начать с простейших примеров, а именно с металлов и сплавов, перейдя затем к структурам с плотнейшей упаковкой и далее к силикатам с их большой формульной единицей и подчас очень сложной структурой. На всех стадиях необходимо точно определить главное в рассматриваемых структурах, и поэтому в дальнейшем изложении для наглядности будут широко использоваться схематические диаграммы.

В первой части этой главы мы рассмотрим те структуры минералов, которые удобно описать с точки зрения плотнейшей упаковки анионов, содержащей один или более интерстициальных катионов с достаточно строгими требованиями к координации. Большинство породообразующих минералов не относятся к этому типу и будут обсуждаться во второй части главы, посвященной более сложным структурам. Однако эти более простые структуры, которыми обладают многие из распространенных сульфидов и окислов, будут служить для ознакомления с различными аспектами

кристаллографии, кристаллохимии и поведения минералов при превращениях. Когда читатель освоится с этим материалом, можно будет перейти к поведению более сложных структур силикатов, где анионная упаковка может быть неправильной; представление о строго определенном координационном числе к этим случаям неприменимо.

Прежде чем обсуждать минералы, структуры которых основаны на плотнейшей упаковке атомов, следует рассмотреть некоторые свойства плотнейшей упаковки шаров. Исследования атомов как жестких инертных сфер, лишенных тенденции к образованию направленных связей, могут показаться оторванными от реальности упражнениями, но мы увидим, что структуры многих минералов могут быть описаны с этих позиций весьма точно.

3.1. Плотнейшая упаковка шаров

Сначала мы рассмотрим способы, какими можно упорядоченно уложить одинаковые сферические атомы или шары, чтобы они занимали как можно меньший объем. Существует только один способ, которым можно уложить такие сферы на плоскости, чтобы они занимали минимальную площадь; он показан на рис. 3.1. В этой двумерной плотнейшей упаковке

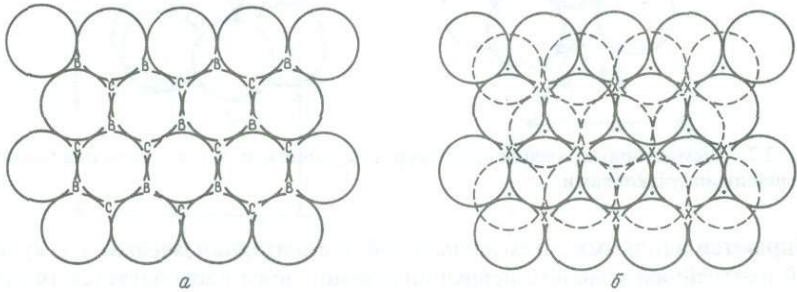


Рис. 3.1. *a* – плотнейшая упаковка одного слоя одинаковых шаров, где видны два набора пустот, обозначенные В и С; *б* – второй слой шаров над позициями В. Образуются два типа интерстициальных позиций: тетраэдрические, помеченные точками, и октаэдрические, помеченные крестиками.

центры атомов образуют гексагональную решетку, где каждый атом окружен шестью ближайшими соседями, т.е. координационное число равно шести. Очевидно, что эти шары не могут заполнить полностью все пространство, и между ними остаются пустоты, или интерстиции. На рис. 3.1, *a* эти интерстиции разделены на две группы – В и С.

Чтобы получить плотнейшим образом упакованный трехмерный пакет, надо уложить поверх этого первого слоя другой такой же слой таким образом, чтобы его атомы легли поверх одного набора интерстиций. Если атомы лежат поверх интерстиций группы В, получается пакет, показанный на рис. 3.1, *б*. Если положения атомов в первом слое обозначить как А-по-

зиции, то на рис. 3.1, б изображен АВ-пакет. В другом случае мог бы получиться АС-пакет, но он был бы физически неотличим от пакета АВ. Третий слой, однако, может быть уложен двумя весьма различными способами. Если атомы третьего слоя ложатся над атомами первого слоя, то последовательность пакета становится АВА, но если эти атомы располагаются над интерстициями С, то образуется пакет АВС. Продолжение этих последовательностей пакетов приводит к двум способам, какими могут быть плотнейшим образом упакованы сферические атомы, занимая наименьший объем. Мы увидим, что последовательность АВ АВ АВ АВ имеет гексагональную симметрию и называется гексагональной плотнейшей упаковкой, а последовательность А В С А В С обладает кубической симметрией и поэтому называется кубической плотнейшей упаковкой.

Симметрия этих двух структур понятна лучше, если они изображены так, как показано на рис. 3.2. В гексагональной плотнейшей упаковке слои

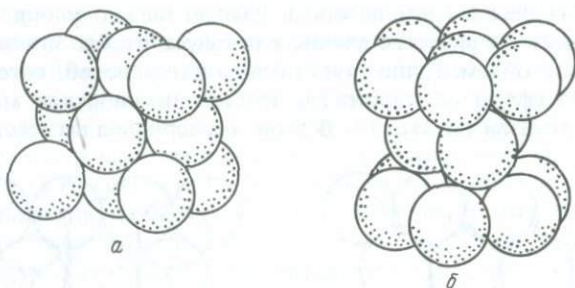


Рис. 3.2. Элементарные ячейки структур с кубической (а) и гексагональной (б) плотнейшими упаковками.

набираются вдоль оси c гексагональной элементарной ячейки, а в кубической плотнейшей упаковке перпендикулярно слоям располагается телесная диагональ кубической элементарной ячейки. Элементарные ячейки этих двух типов плотнейшей упаковки показаны на рис. 3.3.

Хотя многие металлы имеют структуры либо с кубической, либо с гексагональной плотнейшей упаковкой, нас интересуют главным образом минералы с анионными плотнейшими упаковками, в которых катионы занимают интерстиции.

3.1.1. Интерстициальные позиции в структурах с плотнейшей упаковкой. Существуют два типа интерстициальных позиций, получающихся при сложении двух слоев плотнейшей упаковки. Эти типы, следовательно, не зависят от последовательности слоев в пакете.

Если рассмотреть рис. 3.1, б, можно увидеть эти два типа интерстициальных позиций. Любой шар, лежащий в углублении, образованном тремя соприкасающимися шарами соседнего слоя, образует тетраэдрическую позицию (на рис. 3.1, б такие позиции обозначены точками). Центры этих четырех шаров расположены на нормалях к граням правильного тетраэдра, и любой интерстициальный атом, занимающий такую позицию, бу-

дет иметь тетраэдрическую координацию [4], имея ближайшими соседями шары плотнейшей упаковки. К каждому шару слоя плотнейшей упаковки примыкают две тетраэдрические позиции, одна сверху и одна снизу. Таким образом, число тетраэдрических позиций вдвое превышает число плотноупакованных атомов независимо от типа упаковки.

Интерстициальные позиции, образующиеся между тремя шарами в одном слое и тремя в прилегающем (на рис. 3.1, б помечены крестиками), называются октаэдрическими позициями, так как эти шесть шаров распо-

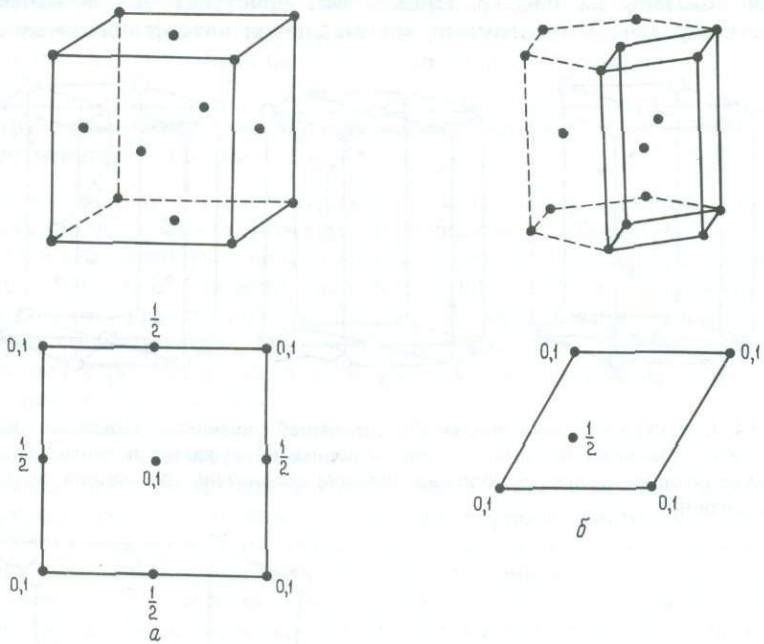


Рис. 3.3. Аксонометрические проекции и планы структур с кубической (а) и гексагональной (б) плотнейшими упаковками, на которых шары заменены черными кружками.

лагаются по углам правильного октаэдра. Поэтому любой атом, занимающий эту интерстициальную позицию, будет иметь шестерную координацию [6]. Число октаэдрических позиций равно числу шаров плотнейшей упаковки, и поэтому в пакете с любой последовательностью слоев число тетраэдрических позиций вдвое превышает число октаэдрических.

3.1.2. Размеры интерстициальных позиций. Размер интерстициальных позиций, очевидно, гораздо меньше размера шаров плотнейшей упаковки. Размер позиции обычно оценивается размером маленького шара, который может поместиться в позицию, касаясь, но не нарушая шаров плотнейшей упаковки. Если радиус шаров плотнейшей упаковки обозначить R , а интерстиции r , то из простых геометрических соображений следует, что для тетраэдрической позиции $r/R = 0,225$, а для октаэдрической $r/R = 0,414$.

Рассматривая ионные соединения как плотноупакованный пакет анионов с катионами, занимающими интерстициальные позиции, мы понимаем, что относительные размеры этих двух позиций будут накладывать ограничения на тип катионов, которые могут занимать интерстиции. Одним из критериев, определяющих координацию конкретного катиона в структуре с плотнейшей упаковкой, служит отношение радиусов.

3.1.3. Положения интерстициальных позиций в структурах с плотнейшей упаковкой. Элементарные ячейки двух типов структур с плотнейшей упаковкой показаны на рис. 3.3. Прежде чем приступить к рассмотрению структур с различными атомами, занимающими интерстициальные позиции,

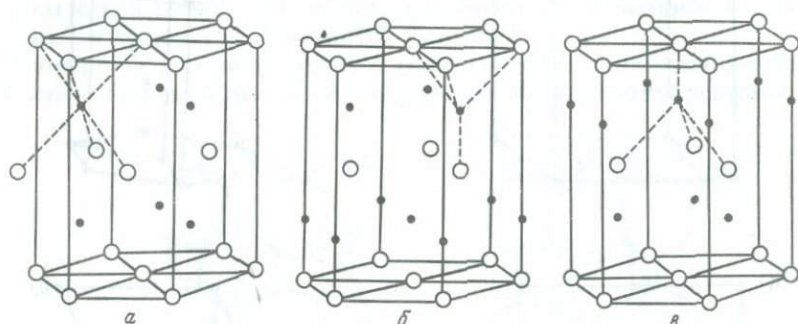
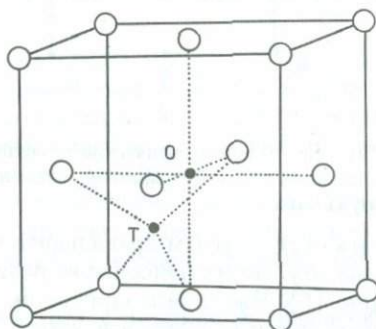


Рис. 3.4. Структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой. Показаны положения интерстициальных позиций: на рис. а черными кружками обозначены октаэдрические позиции, на рис. б таким же образом обозначены два набора тетраэдрических позиций.

Рис. 3.5. Структура с кубической плотнейшей упаковкой. О — октаэдрическая позиция $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, Т — тетраэдрическая позиция $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

О — октаэдрическая позиция $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, Т — тетраэдрическая позиция $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

Тetraэдрическая позиция $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.



ции, мы должны определить положение этих позиций в элементарной ячейке и установить число позиций каждого типа. На рис. 3.3, б видно, что в каждой элементарной ячейке структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой содержатся два атома (заметим, что каждый из атомов, расположенных в углах ячейки, принадлежит восьми соседним ячейкам). Следовательно, в этой элементарной ячейке должно быть всего четыре тетраэдрические позиции и две октаэдрические. Их положения, так же как и другие детали структуры, лучше всего видны на моделях, построенных

из шаров и спиц. На рис. 3.4 изображен большой участок этой структуры, на котором отмечено расположение интерстициальных позиций.

В кубической элементарной ячейке с кубической плотнейшей упаковкой имеются четыре плотноупакованных атома и, следовательно, восемь тетраэдрических и четыре октаэдрические интерстициальные позиции. Изображать все их на рисунке слишком громоздко, и поэтому на рис. 3.5 показано положение только одной позиции каждого типа.

Число интерстициальных позиций относительно числа атомов плотнейшей упаковки в этих структурах имеет значение, когда мы рассматриваем отношения катион/анион в структурах, где плотнейшая упаковка образована анионами, а интерстициальные позиции заняты катионами.

3.2. Структуры минералов, построенные на основе плотнейшей упаковки

Ясно, что если просто рассматривать геометрические возможности размещения второй группы атомов в интерстициальных позициях, то из наборов слоев плотнейших упаковок можно получить большое количество возможных структур. В описании таких структур роль плотноупакованных атомов играют более крупные анионы, а более мелкие катионы занимают интерстициальные позиции. Если мы ограничимся структурами, содержащими только один тип анионов, то будем иметь следующие возможности для распределения катионов:

- 1) заняты тетраэдрические позиции;
- 2) заняты октаэдрические позиции;
- 3) занята часть тетраэдрических и часть октаэдрических позиций.

В каждом случае число занятых позиций и природа занимающих их катионов могут меняться, и это может вызывать некоторые отклонения от идеальной плотнейшей упаковки в размещении анионов.

Мы опишем эти возможности по очереди и в каждом случае дадим примеры минералов, которые кристаллизуются с этими структурами. Премущественное внимание будет уделено высокотемпературному состоянию минералов.

3.2.1. Гексагональная структура с плотнейшей упаковкой и заполненными тетраэдрическими позициями. В наиболее важных из этих структур катионами заполнена половина тетраэдрических позиций, и поэтому отношение катион/анион равно 1:1. Типичный пример—гексагональная форма ZnS, называемая вюртцитом. Атомы серы образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы цинка занимают один набор тетраэдрических позиций, как показано на рис. 3.6.

Производная от этой структуры может быть образована заменой одной трети атомов цинка медью, а оставшихся двух третей—железом. Получается формула $\text{Cu}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{S}$, или, как принято писать, CuFe_2S_2 . Это минерал кубанит. Если атомы меди и железа распределены по занимаемым тетраэдрическим позициям беспорядочно, то элементарная ячейка остается такой же, как в структуре вюртцита. Если же атомы железа и меди каким-то образом упорядочены, размер элементарной ячейки необходи-

мо увеличить. Эта упорядоченная элементарная ячейка геометрически связана с вюртцитовой ячейкой и при описаниях в таком контексте обычно называется сверхъячейкой, а упорядоченная структура называется сверхструктурой. Явления порядок–беспорядок среди катионов внутри плотноупакованной анионной структуры, которая остается в основном статичной, очень широко распространены в этих структурах, особенно среди сульфидов; такие структуры будут описываться в ходе изложения.

Упорядоченное расположение атомов Cu и Fe в кубаните показано на рис. 3.7. Это пример довольно необычного расположения, когда в одной

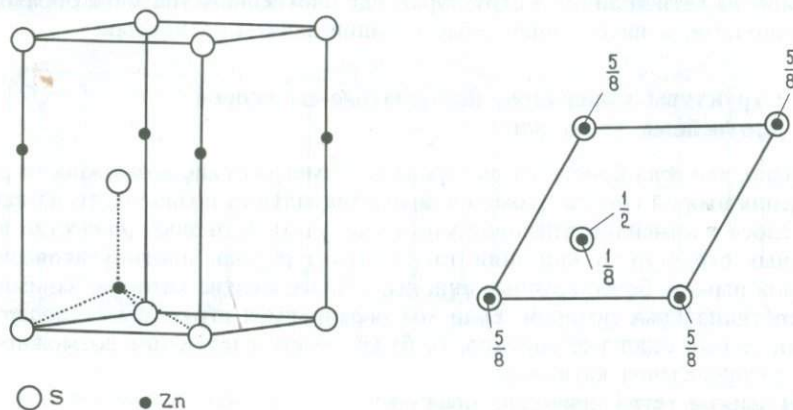


Рис. 3.6. Элементарная ячейка структуры вюртцита ZnS.

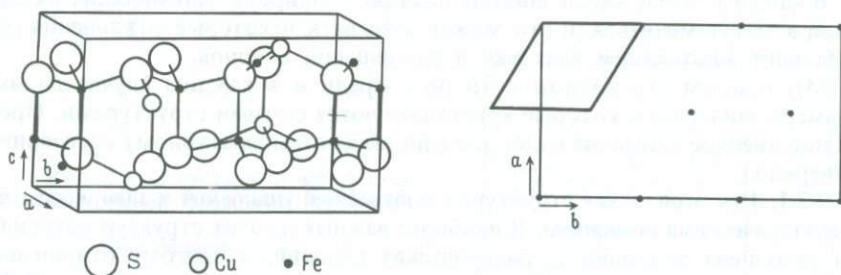


Рис. 3.7. Элементарная ячейка структуры кубанита CuFe_2S_3 . Показано ее соотношение с подъячейкой вюртцитового типа (жирные линии).

половине ячейки заняты один тип тетраэдрических позиций (у которых координационные тетраэдры катиона расположены вершиной вверх), а в другой половине той же элементарной ячейки заняты другой тип тетраэдрических позиций (где координационные тетраэдры расположены вершиной вниз). Атомы Cu расположены таким образом, что ближайшими к ним

катионами оказываются атомы Fe. В результате получается ромбическая элементарная ячейка, соотношение которой с неупорядоченной гексагональной ячейкой показано на рис. 3.7. Из сказанного ранее следует, что упорядоченное состояние должно существовать при более низких температурах, а разупорядоченное — при более высоких. В данном случае так и есть, хотя при еще более высоких температурах образуется модификация кубанита с кубической плотнейшей упаковкой атомов серы. Это еще одно достаточно распространенное свойство фазовых превращений в структурах

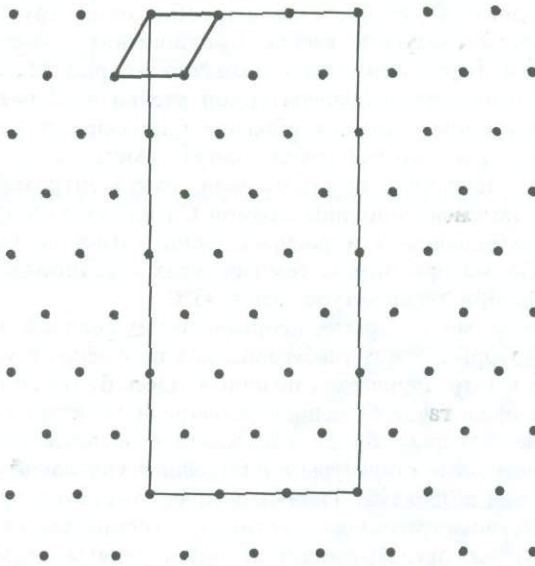


Рис. 3.8. Соотношение между элементарными ячейками высокого халькозина (разупорядоченная гексагональная) и низкого халькозина (упорядоченная псевдоромбическая).

с плотнейшей упаковкой — изменение последовательности упаковки в зависимости от температуры.

Таким образом, при обсуждении поведения минералов с плотнейшей упаковкой следует обращать внимание на два момента. Это, во-первых, возможность перехода от одного типа упаковки к другому, и, во-вторых, порядок — беспорядок катионов в интерстициальных позициях структур с плотнейшей упаковкой.

Более сложный пример беспорядочного распределения катионов внутри структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой анионов представляет халькозин Cu_2S . Если судить по стехиометрии, то должны быть заняты все тетраэдрические позиции, но фактически неупорядоченное распределение атомов Cu таково, что они статистически занимают три типа позиций. Одни располагаются в тетраэдрических позициях, другие смещены из центров

тетраэдров и находятся в тройной координации, будучи окружены тремя атомами серы, тогда как остальные смещены из центров тетраэдрических позиций еще дальше и лежат на ребрах тетраэдров, оказываясь, таким образом, в двойной координации. Мы не будем вдаваться в детали реального распределения, а будем рассматривать атомы меди просто как «неупорядоченные». Элементарная ячейка в этом высокотемпературном неупорядоченном состоянии определяется гексагональной плотнейшей упаковкой атомов серы. Ниже $\sim 100^\circ\text{C}$ атомы Cu теряют свою подвижность и фиксируются в структуре. Элементарная ячейка, следовательно, должна стать больше и опять будет представлять собой сверхструктуру по отношению к высокотемпературной ячейке. Соотношение элементарных ячеек высокой и низкой форм халькозина показано на рис. 3.8. Заметьте, что в этом примере объем низкотемпературной ячейки в 48 раз больше, чем у высокотемпературной, главным образом благодаря различным типам координации, которые атомы меди могут иметь в этой структуре.

Структуру, аналогичную халькозиновой, имеет штрмейерит CuAgS . Она получается заменой половины атомов Cu на Ag одновременно с незначительными изменениями в распределении катионов. Снова имеется упорядоченная форма при низких температурах и неупорядоченная гексагональная форма при температуре выше 93°C .

Хотя существует много других неорганических соединений со структурами, в основе которых лежит гексагональная плотнейшая упаковка анионов с катионами в тетраэдрических позициях, здесь будут описаны лишь те из них, которые представляют непосредственный минералогический интерес и поведение которых будет обсуждаться в последующих главах.

3.2.2. Гексагональные структуры с плотнейшей упаковкой и заполненными октаэдрическими позициями. Типичный пример — структура арсенида никеля NiAs . По стехиометрическому составу (с отношением катиона к аниону, равным 1:1) все октаэдрические позиции заняты атомами Ni. Эта структура показана на рис. 3.9. Во многих соединениях, которые обладают такой структурой, анионная плотнейшая упаковка несколько искажена, и интерстициальная позиция представлена искаженным октаэдром. В структуре типа NiAs кристаллизуются многие сульфиды, селениды и теллуриды переходных металлов. Наиболее минералогически важными являются FeS (троилит) и NiS (миллерит).

Наиболее интересная для нас особенность этой структуры заключается в том, что при более высоких температурах в ней могут проявляться значительные колебания состава за счет образования дефектных твердых растворов. Некоторые из октаэдрических позиций остаются вакантными, образуя область составов с общей формулой M_{1-x}S . В сульфидах железа Fe_{1-x}S такие растворы называются пирротинами, и их область составов доходит до Fe_7S_8 . При высоких температурах эти вакансии разупорядочены, и из того, что мы уже видели, можно заключить, что при более низких температурах они должны каким-либо образом упорядочиться. Так в действительности и происходит, хотя при попытках систематизировать эти вакансии в структуре могут возникнуть затруднения, когда отношение вакансий к катионам не выражается простой дробью.

Октаэдрические позиции в структуре NiAs расположены слоями, параллельными слоям анионов. Поскольку в этой структуре нас больше всего интересует поведение вакансий при охлаждении, мы рассмотрим только эти слои катионов и таким образом упростим описание структуры. Внутри катионных слоев атомы располагаются в гексагональной симметрии, и эти слои уложены вертикально, один над другим. В разупорядоченной дефектной $Fe_{1-x}S$ при высоких температурах вакантные позиции расположены случайным образом. При более низких температурах вакансии стремятся к максимальному отделению друг от друга, и на этой основе происходит их упорядочение.

Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим упорядоченную структуру с наибольшим дефицитом катионов состава Fe_7S_8 . Размещение катионных слоев показано на рис. 3.10. Заметьте, что вакансии приурочены к чередующимся слоям и упорядочены внутри самих этих слоев. Распределение вакансий в таком дефектном слое показано на рис. 3.10, а. Для достижения максимального разделения вакансий между слоями дефектные слои укладываются таким образом, чтобы вакансии не располагались одна над другой. Поэтому произвольная вакансия А в одном слое занимает положение В, С, D, А в последующих слоях, как показано на рис. 3.10, б. В результате возникает восьмислойный блок, который вчетверо больше блока неупорядоченной структуры NiAs (рис. 3.9). Так как этот блок вытянут вдоль оси с элементарной ячейки, он называется сверхструктурой 4с.

Упорядоченная по вакансиям структура Fe_7S_8 кратко описана в этом разделе по нескольким причинам. Во-первых, она представляет собой конечный член серии дефектных твердых растворов. Во-вторых, это состав, для которого проще всего выяснить критерий максимального разделения вакансий, и это, следовательно, ставит перед нами вопрос о том, что происходит в составах, промежуточных между Fe_7S_8 и FeS. Дефектный слой, изображенный на рис. 3.10, а, имеет отношение вакансий к катионам, равное 1:4, так что отношение вакансий к катионам, равное 1:8 для Fe_7S_8 , достигается легко. Но каковы возможности для такого состава, как $Fe_{10}S_{11}$, когда он охлаждается из разупорядоченного состояния? Этот вопрос является ключевым и должен ставиться всякий раз при исследовании поведения любого твердого раствора во время его охлаждения. Вообще говоря, любой состав $Fe_{1-x}S$ имеет несколько вариантов для организации своих вакансий по мере падения температуры. Во-первых, он может расположить вакансии наиболее упорядоченным для данного состава образом независимо от размера получающейся элементарной ячейки сверхструктуры. Ясно, что некоторые составы могут сформировать более удовлетворительные (т.е. более упорядоченные) растворы, чем другие. В другом крайнем случае поведения твердый раствор может, вероятно, распасться на участки, одни из которых будут иметь состав FeS, а другие — состав и структуру Fe_7S_8 в соответствующих пропорциях. Компромиссный раствор может оказаться разложенным на два промежуточных состава, которые способны достичь более высокой степени упорядоченности, чем первоначальный состав гомогенного твердого раствора.

Эти возможности можно подытожить, рассматривая состав $Fe_{10}S_{11}$:

- 1) $Fe_{10}S_{11}$ (неупорядоченный) — $Fe_{10}S_{11}$ (максимально упорядоченный);
- 2) $Fe_{10}S_{11}$ (неупорядоченный) — $3FeS + Fe_7S_8$ (упорядоченный);
- 3) $2Fe_{10}S_{11}$ (неупорядоченный) — $Fe_9S_{10} + Fe_{11}S_{12}$ (оба максимально упорядоченные).

Который из этих процессов будет происходить, зависит как от термодинамики (т.е. от того, какой из конечных продуктов имеет минимальную свободную энергию), так и от кинетики (т.е. от того, какой из процессов протекает легче). Если поведение сульфидов железа рассматривать более детально, можно видеть, что на конечный результат влияют оба фактора вместе и что большое количество исследований как с синтетическими, так и с природными пирротинами еще не разрешило этих вопросов. Здесь, однако, пример с пирротинном показывает, с какими вопросами мы столкнемся при описании поведения твердых растворов.

Сульфид никеля NiS при высоких температурах также образует твердый раствор $Ni_{1-x}S$, но при охлаждении он претерпевает более простые изменения, чем $Fe_{1-x}S$. Все составы вида $Ni_{1-x}S$ при низких температурах разлагаются с образованием NiS (миллерит) + Ni_3S_4 (полидимит).

Так как $Fe_{1-x}S$ и $Ni_{1-x}S$ изоструктурны, при высоких температурах они образуют полный твердый раствор $(Fe, Ni)_{1-x}S$ с переменными количествами Fe и Ni . Он часто упоминается в системе $Fe-Ni-S$, и понимание его поведения очень важно, так как обычно считают, что его образование предшествовало формированию высокотемпературных железоникелевых сульфидных руд, таких, как на месторождении Садбери, Онтарио.

3.2.3. Кубическая структура с плотнейшей упаковкой и заполненными тетраэдрическими позициями. Наиболее важные в минералогическом отношении структуры этого типа имеют в своей основе структуру сфалерита. Сфалерит (цинковая обманка) — кубическая форма ZnS ; он состоит из атомов серы в кубической плотнейшей упаковке, атомы цинка занимают половину тетраэдрических позиций (рис. 3.11).

Производные из этой структуры получаются замещением атомов Zn другими катионами. Например, если половину атомов цинка заменить железом, а другую половину — медью, то получится минерал халькопирит. Если атомы меди и железа в этой структуре упорядочены, то размер элементарной ячейки следует удвоить. Это было уже показано на рис. 2.4. Другой минерал, структуру которого можно вывести из структуры сфалерита, станин Cu_2FeSnS_4 , имеет ячейку, сходную с халькопиритовой.

Твердые растворы в этом структурном типе могут образовываться как путем изменения доли каждого катиона (например, $CuFeS_2 - CuFe_2S_3$) без изменения отношения катион/анион, так и за счет заполнения вакантных тетраэдрических позиций катионами того или другого типа (например, $Cu_{1+x}Fe_{1-x}S_2$). Наиболее значительные примеры таких твердых растворов дают медно-железистые сульфиды. На высокотемпературной фазовой диаграмме системы $Cu-Fe-S$ (рис. 3.12) показана область существования этих твердых растворов. Самый богатый катионами состав — кубическая форма Cu_2S , дигенит, в котором заняты все тетраэдрические позиции.

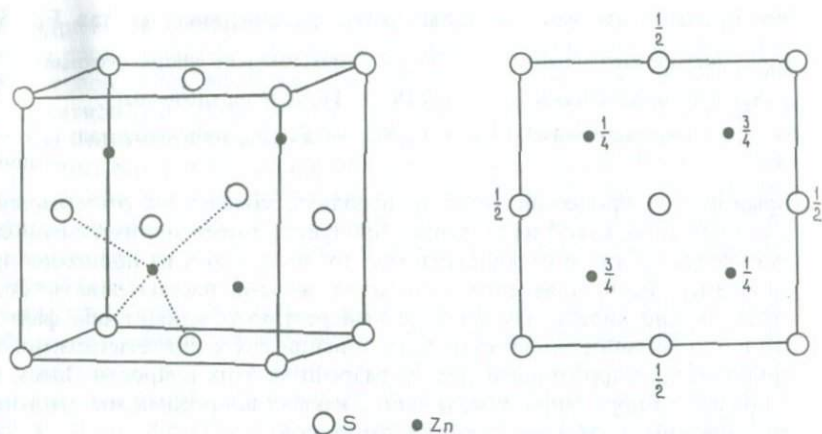


Рис. 3.11. Элементарная ячейка структуры цинковой обманки ZnS.

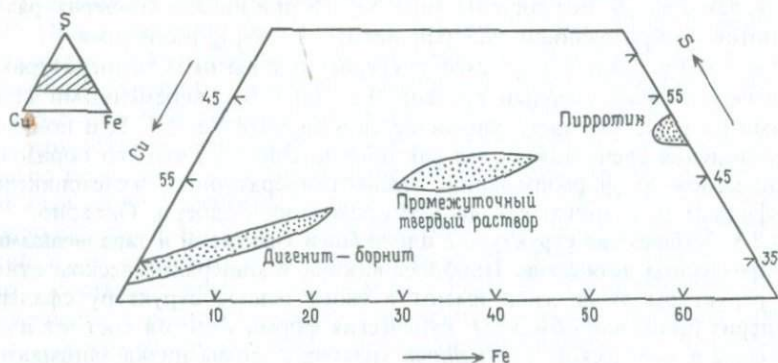


Рис. 3.12. Высокотемпературные твердые растворы в системе Cu-Fe-S при температуре около 600°C. Дигенит-борнитовый и промежуточный твердые растворы построены на основе кубической плотнейшей упаковки атомов серы. В пирротинном твердом растворе атомы серы образуют гексагональную плотнейшую упаковку.

В большинстве полей твердых растворов разупорядоченность охватывает как атомы меди и железа, так и вакантные позиции, и, следовательно, при любом процессе упорядочения можно различать несколько «степеней» порядка. Например, вакансии могут быть уже упорядочены, а катионы между собой все еще разупорядочены. Более того, степень упорядочения катионов будет опять-таки зависеть от их соотношений, и для некоторых составов полностью упорядоченное состояние будет невозможным. В связи с этим возникает вопрос о возможности многих процессов и об оценке факторов, благоприятствующих тому или другому из них.

3.2.4. Структуры с кубической плотнейшей упаковкой и заполненными октаэдрическими позициями. Типичным примером такой структуры служит структура хлорида натрия NaCl, представляющая собой кубическую плотнейшую упаковку атомов хлора, все октаэдрические позиции заняты атомами натрия. Она показана на рис. 3.13.

Структура эта очень широко распространена: в ней кристаллизуются большинство галогенидов щелочных металлов, окислы, сульфиды редкозе-

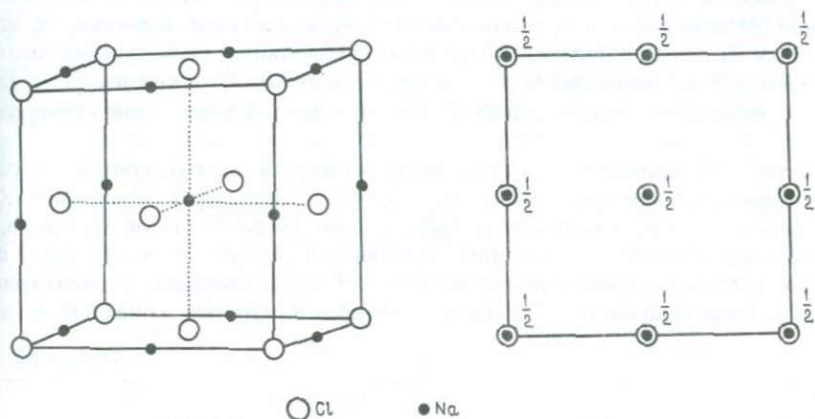


Рис. 3.13. Элементарная ячейка структуры хлористого натрия NaCl.

мельных элементов (например, MgO, CaS), а также окислы переходных металлов первого ряда. Однако геометрическая простота этой структуры наряду с ограниченными условиями образования минералов, которым она свойственна, делают ее малоинтересной при изучении поведения минера-

3.2.5. Структуры с кубической плотнейшей упаковкой и частично заполненными тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. В группе структур окислов с общей формулой AB_2O_4 , называемых шпинелями, катионы занимают оба типа интерстициальных позиций. Треть катионов занимает тетраэдрические позиции, а остальные две трети — октаэдрические позиции. Такое расположение приводит к элементарной ячейке шпинелевой структуры, размеры которой вдвое больше, чем у кислородной подъячейки, представляющей собой простую ячейку кубической плотнейшей упаковки. В ячейке шпинелевой структуры имеется, следовательно, восемь таких кислородных подъячеек, т. е. 32 атома кислорода с 64 тетраэдрическими и 32 октаэдрическими позициями в идеальном случае. Из отношения катионов к анионам можно видеть, что восемь тетраэдрических и шестнадцать октаэдрических позиций должны быть заполнены.

Из-за большого числа атомов в этой элементарной ячейке иллюстрация этой структуры не будет особенно наглядной, в идеале модель структуры может быть использована для пространственной привязки позиций.

Структура шпинели исключительно эластична в смысле диапазона размеров катионов, которые она может принять, а также замещения двухвалентных катионов трехвалентными, электрическая нейтральность может быть обеспечена такими комбинациями, как A^{4+} и B^{2+} или A^{6+} и B^{+} .

Этот тип структур свойствен минералу шпинели $MgAl_2O_4$. Здесь двухвалентные ионы занимают тетраэдрические позиции, а трехвалентные — октаэдрические. Это — нормальная (N) шпинелевая структура, она часто обозначается $A(B_2)O_4$. Когда восемь тетраэдрических позиций занимают трехвалентные ионы, а остальные восемь трехвалентных и восемь двухвалентных катионов занимают октаэдрические позиции, структура называется обратной (I) шпинелевой и обозначается $B(AB)O_4$. Катионы распределены в октаэдрических позициях случайно даже при комнатной температуре.

В табл. 3.1 приведены составы, размеры ячейки и структурный тип распространенных минералов-окислов, имеющих шпинелевую структуру. Колебания в размерах ячейки обусловлены различием радиусов катионов, и в этом отношении шпинели подразделяются на группы, в пределах которых катионы имеют близкие радиусы, и, следовательно, элементарные ячейки характеризуются близкими размерами. Чистые конечные члены

Таблица 3.1

Минерал	Формула	Параметр ячейки (Å)	Структура
Шпинель	$MgAl_2O_4$	8,09	Нормальная
Герцинит	$FeAl_2O_4$	8,14	»
Ганит	$ZnAl_2O_4$	8,08	»
Галаксит	$MnAl_2O_4$	8,28	»
Магнезиоферрит	$Fe^{3+}(Mg, Fe^{3+})O_4$	8,37	Обратная
Магнетит	$Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$	8,39	»
Франклинит	$ZnFe_2O_4$	8,43	Нормальная
Якобсит	$Fe^{3+}(Mn, Fe^{3+})O_4$	8,50	Обратная
Магнезиохромит	$MgCr_2O_4$	8,32	Нормальная
Хромит	$Fe^{2+}Cr_2O_4$	8,37	»
Ульвошпинель	$Fe^{2+}(Ti, Fe^{2+})O_4$	8,54	Обратная

этих групп редко встречаются в природе, они образуют твердые растворы широкого диапазона. Многие шпинелевые твердые растворы, кристаллизовавшиеся при высоких температурах, по-видимому, остаются твердыми растворами вплоть до комнатной температуры даже при очень медленном охлаждении, но это может быть связано с низкими скоростями диффузии катионов. Низкотемпературное поведение таких твердых растворов недостаточно изучено, так как любые микроструктуры, возникающие при медленных процессах, оказываются слишком мелкомасштабными, чтобы их

можно было наблюдать с помощью оптического микроскопа. На электронно-микроскопическом уровне выполнено лишь очень немного исследований.

Учитывая ионные радиусы взаимно замещающихся ионов и отсюда размеры ячейки конечных членов, можно заключить, что твердые растворы между членами одной и той же группы могут существовать вплоть до низких температур. Однако твердые растворы между членами различных групп должны быть более ограниченными, особенно при пониженных температурах. Таким образом, хотя известно, что при 1000°C между MgAl_2O_4 и MgCr_2O_4 существует непрерывный твердый раствор, можно предугадать, что этого не будет при 20°C . Если при низких температурах промежуточные составы оказываются на вид гомогенными фазами, это может означать, что либо негомогенность очень мелкомасштабна и поэто-

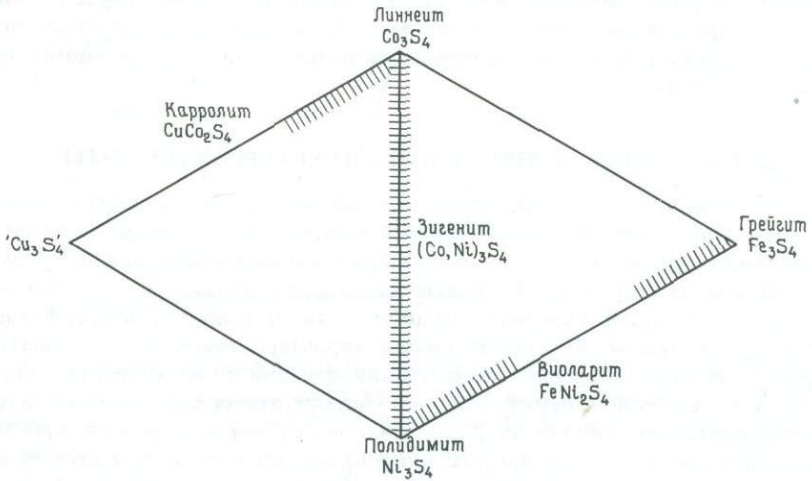


Рис. 3.14. Область существования возможного твердого раствора в Fe-Co-Ni-Cu-шишнелях, показанная заштрихованными участками.

му не видна, либо вялость процессов распада твердого раствора препятствует достижению ощутимых результатов.

О таком поведении известно очень мало. Принимая во внимание, что большинство обычных составов шпинелей, образовавшихся в изверженных породах, относятся к типу $(\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} (\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2^{3+}\text{O}_4$, понимание процессов, которые могут происходить в таких сложных твердых растворах, может дать полезную информацию о термической истории этих изверженных пород. В дальнейшем мы вернемся к этой теме.

Относительно распределения катионов в шпинелях следует сделать важное замечание, связанное с использованием ионных радиусов. В MgCr_2O_4 , например, большие ионы Mg^{2+} занимают тетраэдрическую позицию, тогда как меньшие ионы Al^{3+} находятся в октаэдрических пози-

циях. Эта ситуация обратна той, которую можно было предполагать. Дело в том, что ион Cr^{3+} обладает большим преимуществом в занятии октаэдрических позиций в структуре благодаря эффекту кристаллического поля, который преобладает над эффектом ионного радиуса и соотношений радиусов. Обсуждение эффекта кристаллического поля выходит за рамки этой книги, и читателя можно отослать к работе Бернса (1970).

В шпинелевой структуре кристаллизуется также много сульфидных минералов, которые называются тиошпинелями. Составы большинства природных тиошпинелей попадают в поле Fe-Co-Ni-Cu-S. Составы конечных членов отвечают минералам грейгиту Fe_3S_4 , линнеиту Co_3S_4 и полидимиту Ni_3S_4 . Соединение Cu_3S_4 неизвестно, так как окисленное состояние Cu^{3+} очень нестабильно. Обычными промежуточными составами являются карролит CuCo_2S_4 , виоларит NiFe_2S_4 и зигенит $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$. Область твердых растворов в пределах этого поля составов изучена плохо. Рис. 3.14 представляет собой схематическую диаграмму возможных полей твердых растворов в тиошпинелях, основанную на встречающихся природных составах.

Б. БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ: СИЛИКАТЫ

Соединения, содержащие кремний и кислород, т.е. силикаты, слагают главную массу земной коры и верхней мантии. Их структуры состоят из атомов кислорода, иногда они могут приблизиться к плотнейшей упаковке, а иногда далеки от нее. В практических целях, однако, модель, основанная на плотнейшей упаковке, неудобна для описания и классификации структур силикатов. Фундаментальной характеристикой всех силикатных структур является четверная координация кремния по отношению к кислороду. Атом кремния и окружающие его четыре атома кислорода образуют прочно связанную группу SiO_4^{4-} , обычно изображаемую в виде простого тетраэдра (рис. 3.15), вершины которого приходятся на центры атомов кислорода, а атом кремния расположен в центре тетраэдра. Структуры силикатов удобнее всего описывать с точки зрения расположения этих тетраэдров.

Благодаря своему размеру Al^{3+} может замещать Si^{4+} в тетраэдре, при этом во многих структурах силикатов наблюдается более или менее случайное распределение этих элементов во всей структуре. Таким образом, получающийся тетраэдр с Al^{3+} имеет формулу AlO_4^{5-} , и обычно размер этого тетраэдра увеличивается. Когда в силикатной структуре происходит такое замещение, для сохранения электрической нейтральности должно происходить также компенсирующее замещение и в катионной части (т.е. парное замещение).

Хотя в некоторых силикатах имеются изолированные тетраэдры, в подавляющем большинстве силикатов группы SiO_4 связаны друг с другом общими вершинными атомами. Силикатные минералы обычно классифицируются на основе того, каким образом эти тетраэдры связаны. Это расположение связанных между собой тетраэдров образует главный струк-

турный мотив, или скелет, который скреплен при помощи связей с катионами, занимающими промежутки между тетраэдрами. Гибкость в заполнении этих катионных позиций зависит от расположения тетраэдров, и это может приводить к широкому развитию твердых растворов, особенно при высоких температурах.

Приступая к рассмотрению поведения силикатных минералов при превращении, необходимо ввести несколько новых понятий. Поскольку далее невозможно обсуждать поведение с позиций простой анионной плотнейшей упаковки, при знакомстве с каждой группой минералов полезно обсудить возможности возникновения твердых растворов и полиморфизма, исходя из главных особенностей структуры. Рассматривая, например, структуру полевого шпата, мы обнаружим, что трехмерный каркас из связанных между собой тетраэдров имеет значительные ограничения относи-

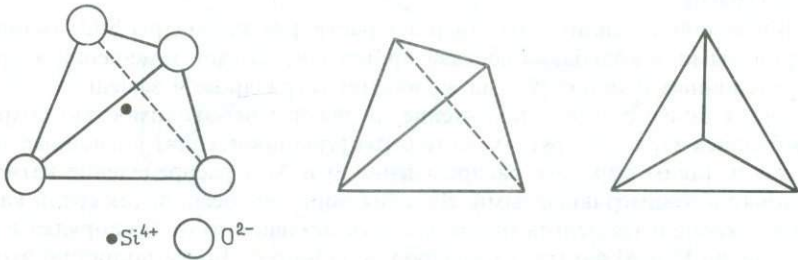


Рис. 3.15. Традиционное изображение тетраэдра SiO_4^{4-} .

тельно возможности принимать различные замещающие катионы. Практически в него могут входить лишь крупные катионы, такие, как Ca, Na и K. Можно сказать, что эта структура прогрессивно расширяется или сжимается при внедрении в нее катионов различного размера. В этом случае поведение структуры в целом должно быть однородным.

С другой стороны, отсутствие трехмерной связи в структуре пироксена означает, что цепочки тетраэдров могут изменяться как целые элементы путем сокращения их длины в результате либо снижения температуры, либо замещения связующих катионов катионами меньшего размера. Кроме того, эластичность структуры в направлении, поперечном по отношению к направлению цепей, означает, что в позициях между цепями кремнекислородных тетраэдров могут удобно располагаться ионы широкого диапазона от Al до Na. Это, конечно, будет проявляться в необычайно широком диапазоне возможных замещений, наблюдаемых в группе пироксенов. Подобного рода замечания можно сделать о каждой группе минералов, и эти простые соображения особенно полезны в плане изучения их поведения.

В отличие от некоторых примеров, приведенных в первой части этой главы, в силикатах переходы порядок – беспорядок, вообще говоря, не приводят к образованию сверхструктур в упорядоченных формах. В железосодержащих сульфидах разупорядочение катионов приводило к полной эквива-

лентности тетраэдрических позиций и отсюда к более высокой симметрии с элементарной ячейкой меньшего размера. Упорядочение катионов в тетраэдрических позициях означало, что эти позиции переставали быть эквивалентными, и в результате в упорядоченной форме появлялась сверхструктура. В большинстве силикатов катионы располагаются в структурных позициях, имеющих геометрию определенных многогранников. Обычно существуют две или более таких неэквивалентных позиций, и неупорядоченность катионов возникает каждый раз, когда определенный катион занимает больше одного типа позиций. Таким образом, позиции сохраняют свою индивидуальную геометрию независимо от химизма их содержимого, и превращения порядок–беспорядок не изменяют размеров элементарной ячейки. Изменения симметрии структуры носят гораздо более тонкий характер и будут обсуждаться вместе с соответствующими структурами.

В простейших силикатных твердых растворах тетраэдры SiO_4 остаются нетронутыми, а колебания состава происходят за счет замещений в пределах катионных позиций. Когда же внутри тетраэдров Si замещается на Al, создается более сложное положение. В связи с необходимостью сохранения баланса заряда в другом месте структуры происходят катионные замещения, и, таким образом, распределение Si и Al и распределение катионов становятся взаимозависимыми. Явления порядок–беспорядок среди катионов в таком случае нельзя рассматривать независимо от беспорядка в распределении Si и Al внутри тетраэдров, и наоборот. Более подробно это будет обсуждаться в разделе о полевых шпатах.

Теперь мы опишем более распространенные силикатные минералы с позиций классификации, основанной на расположении тетраэдров, в каждом случае указывая на катионные позиции и их возможное содержимое при высоких температурах. Особое внимание опять будет уделяться вероятному поведению силикатных твердых растворов при охлаждении.

3.3. Силикаты с изолированными группами

Простейший из возможных структурных мотивов–такой, в котором изолированные группы SiO_4^{4-} связаны между собой только через лежащие между ними катионы. Минералы этой группы включают оливины, гранаты, группу циркона, силикаты глинозема, сфен и топаз; но здесь будут обсуждаться только первые два минерала.

3.3.1. Оливины. Расположение тетраэдров SiO_4 показано на рис. 3.16. В этой проекции вдоль оси элементарной ячейки тетраэдры поочередно направлены вершинами вверх и вниз. Имеются два неэквивалентных набора катионных позиций, связывающих тетраэдры; половина из них расположена между основаниями тетраэдров (они на рис. 3.16 помечены звездочками)–это позиции M1, а половина–между вершиной и основанием–это позиции M2. Несмотря на то что в позиции каждого типа катионы находятся в шестерной координации по отношению к атомам кислорода, геометрически эти позиции весьма различны.

При повышении температуры размеры позиций M1 и M2 значительно увеличиваются, но кремнекислородные тетраэдры остаются практически неизменными. Это, возможно, связано с более сильными связями Si—O по сравнению со связями других катионов с кислородом.

В большинстве природных оливинов катионные позиции заняты Fe^{2+} , Mg^{2+} или Ca^{2+} . Эти составы можно изобразить на оливиновой трапеции (рис. 3.17) с конечными членами форстерит Mg_2SiO_4 , фаялит Fe_2SiO_4 , монтичеллит CaMgSiO_4 и кирштейнит CaFeSiO_4 . Это разделение на две серии твердых растворов происходит потому, что ион Ca^{2+} (ионный радиус 0,99 Å) значительно, более чем на 15%, крупнее иона Mg^{2+} (0,66 Å) или ио-

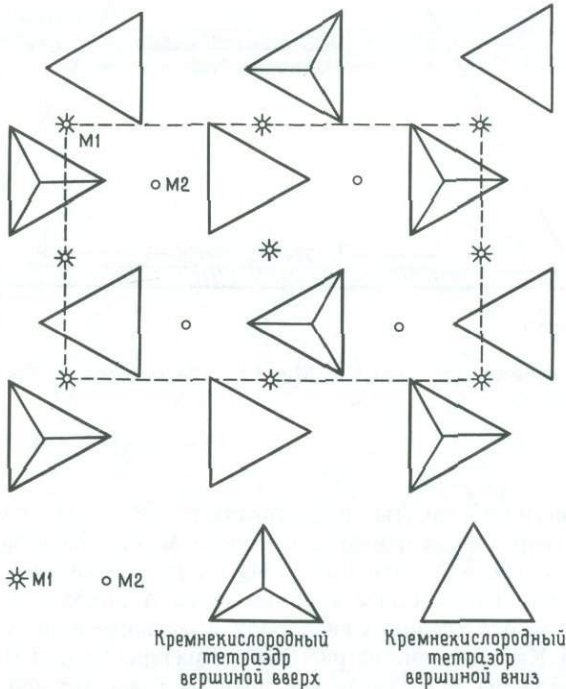


Рис. 3.16. Структура оливина; показано положение октаэдрических позиций M1 и M2 между изолированными тетраэдрами SiO_4^{4-} .

на Fe^{2+} (0,74 Å). Помещение в эту структуру более крупного иона Ca^{2+} вызывает напряжение и искажение тетраэдров SiO_2 . Структура эта не может допустить избыточного искажения, связанного со случайным заполнением катионных позиций настолько различными по размеру ионами, и поэтому даже при высоких температурах между Fe-Mg-оливинами и Ca-содержащими оливинами твердые растворы образуются лишь в очень ограниченном интервале. В Ca-содержащих оливинах ионы Ca^{2+} занимают позиции M2, тогда как Mg^{2+} и Fe^{2+} случайным образом рас-

пределены по позициям М1. Насколько известно, ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} остаются разупорядоченными вплоть до комнатных температур.

Твердый раствор между форстеритом Mg_2SiO_4 и фаялитом часто упоминается как идеальный в том отношении, что здесь, по-видимому, не наблюдается признаков упорядочения или распада твердого раствора. Недавно было обнаружено, что у ионов Fe^{2+} существует некоторая предпочтительность занимать позиции М1, и поэтому распределение Fe^{2+} и Mg^{2+} не может быть полностью случайным при более низких температурах. Это упорядочение, однако, проявляется в очень слабой степени.

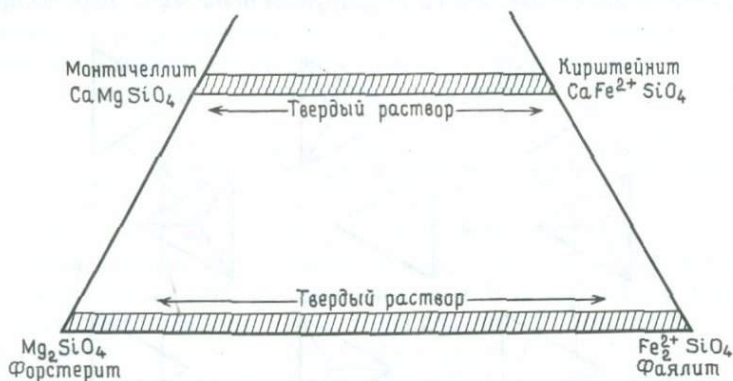


Рис. 3.17. Оливиновая трапеция Ca-Mg- Fe^{2+} , на которой изображены две серии твердых растворов.

3.3.2. Гранаты. Гранаты представляют собой многокомпонентный твердый раствор, общая формула которого может быть записана в виде $A_3^{2+}B_3^{3+}Si_3O_{12}$, где A^{2+} — это Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} или Mn^{2+} , а B^{3+} — это Al^{3+} , Fe^{3+} или Cr^{3+} . Более крупные ионы А находятся в восьмерной координации по отношению к кислороду, а меньшие ионы В — в шестерной координации. Как показано на рис. 3.18, тетраэдры SiO_4 связаны между собой через октаэдры VO_6 , тогда как позиции с восьмерной координацией распределены между этими многогранниками. Кубическая элементарная ячейка довольно велика и сложна, но нас здесь интересует главным образом область твердых растворов гранатов.

Главные разновидности природных гранатов обычно подразделяются на две группы, в первой из которых $A = Ca$, а во второй $A \neq Ca$, $B = Al$. Конечные члены групп и размеры их элементарных ячеек (в ангстремах) перечислены ниже:

Пироп	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	11,46	Уваровит	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	12,02
Альмандин	$Fe_3^{3+}Al_2(SiO_4)_3$	11,53	Гроссуляр	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	11,85
Слессартия	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	11,62	Андрадит	$Ca_3Fe_2^{3+}(SiO_4)_3$	12,05

Несмотря на сложность структуры и разнообразие катионного состава, можно обнаружить линейную зависимость между размерами элементарной ячейки и радиусами катионов А и В. Следовательно, сравнение размеров ячейки конечных членов дает некоторые указания относительно возможности образования между ними твердых растворов. В качестве первого приближения логично предположить, что внутри каждой из двух серий твердые растворы развиты широко, но между ними смесимость ограничена.

Дальнейший ход рассуждений относительно идеальности возможных твердых растворов связан с рассмотрением природы катионных позиций в гранате. В оливине взаимобмен Fe^{2+} и Mg^{2+} в позициях с шестерной координацией происходит сравнительно легко и с небольшим отклонением от идеальности, т. е. с этим замещением связан лишь незначительный энергетический эффект. Однако в гранатах размер иона Mg^{2+} немного мало-

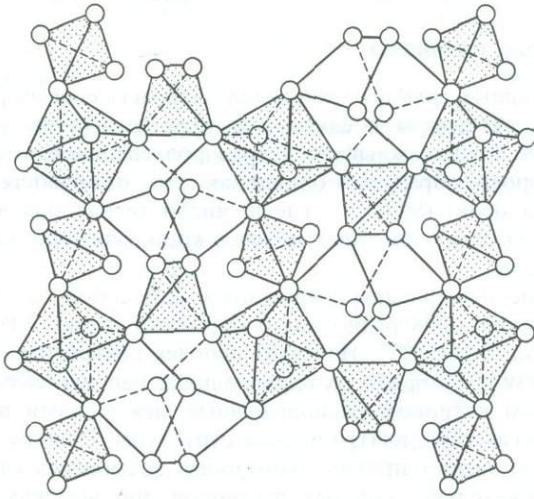


Рис. 3.18. Элементарная ячейка структуры граната. Показаны связи между тетраэдрами SiO_4 и октаэдрами BO_6 . Позиции с восьмерной координацией оставлены незаштрихованными.

ват для позиций с восьмерной координацией, и это обстоятельство проявляется в нестабильности пирропа при низких давлениях. Таким образом, можно ожидать, что замещение $\text{Fe}-\text{Mg}$ в гранате, вероятно, сопровождается несколько большей энергией обмена, чем в оливине.

Наоборот, большой размер восьмерной позиции в гранате по сравнению с оливином делают возможным вхождение Ca^{2+} при высоких температурах в железомagneзиальные гранаты. Хотя восьмерная позиция тоже маловата для Ca^{2+} , это замещение вызывает в структуре граната меньшие напряжения, чем в оливинах. Существуют некоторые более простые

критерии, которые можно использовать для прогноза возможного поведения высокотемпературного твердого раствора при охлаждении.

Поскольку гранаты с общим составом $(\text{Fe, Mg, Ca})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, образовавшиеся в результате процессов метаморфизма при температурах свыше 700°C , в поляризованном свете выглядят однородными, принято считать, что они являются совершенными растворами. Однако, как уже упоминалось, не исключено, что процессы диффузии настолько замедленны и масштабы процессов, протекающих при охлаждении, настолько малы, что для их наблюдения требуется более тонкая аппаратура, например электронный микроскоп.

Таким образом, гранаты служат еще одним примером широкого развития твердых растворов при высоких температурах. Рассмотрев природу катионов и структурных позиций в гранате, можно ожидать, что при падении температуры диапазон существования таких твердых растворов будет ограниченным.

3.4. Цепочечные силикаты

В двух обширных группах минералов — пироксенах и амфиболах — кремнекислородные тетраэдры соединяются друг с другом, образуя бесконечные цепочки. Если каждый из тетраэдров соединен с другими двумя атомами кислорода, образуется одинарная цепь, показанная на рис. 3.19, а. Формула такой цепи: $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{2n-}$, где n — число тетраэдров в цепи. Структуры, построенные из одиночных цепочек кремнекислородных тетраэдров, имеют пироксены.

В двойной цепи тетраэдры соединены между собой то двумя, то тремя атомами кислорода поочередно, как изображено на рис. 3.19, б, и формула приобретает вид $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$. Из таких цепочек построены амфиболы. Как в пироксенах, так и в амфиболах параллельные цепочки связаны между собой посредством катионов, расположенных между ними и обеспечивающих электростатическую нейтральность структуры. Обе группы минералов характеризуются очень широким диапазоном возможных катионных замещений и, следовательно, твердых растворов при высоких температурах.

3.4.1. Пироксены. Главные черты структуры пироксена показаны на рис. 3.20, на котором кремнекислородные цепи видны в проекции с их торцов. С тем, что каждая цепь имеет переднюю (вершины тетраэдров) и заднюю (их основания) стороны, связано образование между ними двух типов пространств. Пространства между основаниями соседних тетраэдров имеют большие размеры, называемые позициями М2, меньшие полости между вершинами называются позициями М1.

Вариации химического состава пироксенов обусловлены набором катионов, которые могут занимать эти два типа катионных позиций. Структурные вариации связаны с тем, что сами цепочки могут укорачиваться и удлиняться за счет вращения отдельных тетраэдров. Это показано на рис. 3.21. Более того, соседние цепочки могут испытывать продольное смещение относительно друг друга, а также в разной степени скручиваться.

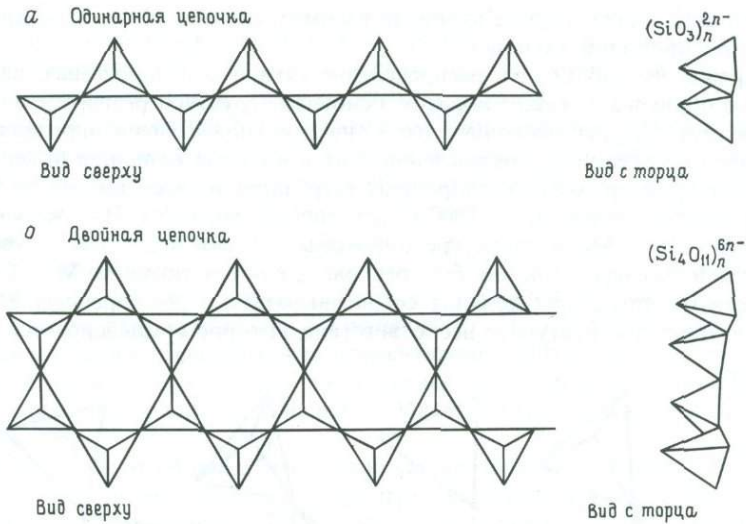


Рис. 3.19. *a*—структура силиката с одинарными цепочками, образованными из соединенных двумя вершинами тетраэдров; *б*—структура силиката с двойными цепочками, в которой тетраэдры, соединенные двумя и тремя вершинами, чередуются.

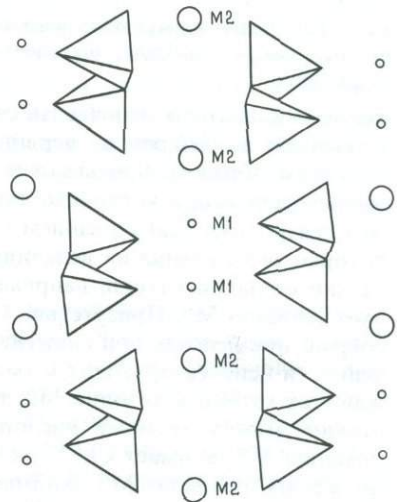


Рис. 3.20. Структура пироксена с одинарными силикатными цепочками, изображенными с торца. Показано приблизительное положение позиций M1 и M2.

Химические и структурные вариации взаимосвязаны, и тип цепочки определяется природой катионов.

Прежде чем обсуждать распределение катионов в пироксенах, целесообразно обрисовать, каким образом основная структура реагирует на изменения температуры, поскольку это в значительной степени определяет поведение пироксенов при охлаждении. Как и в случае оливинов и, вероятно, гранатов, размер кремнекислородных тетраэдров на всем интервале температур от комнатных до $\sim 1000^\circ\text{C}$ остается неизменным. Что же касается позиций M1 и M2 в структуре пироксена, то они значительно увеличиваются в размере; обычно быстрее расширяются позиции M2. Так как «инертные» тетраэдры должны согласовываться с расширением M-позиций, возникает структурное несоответствие, которое компенсируется растя-

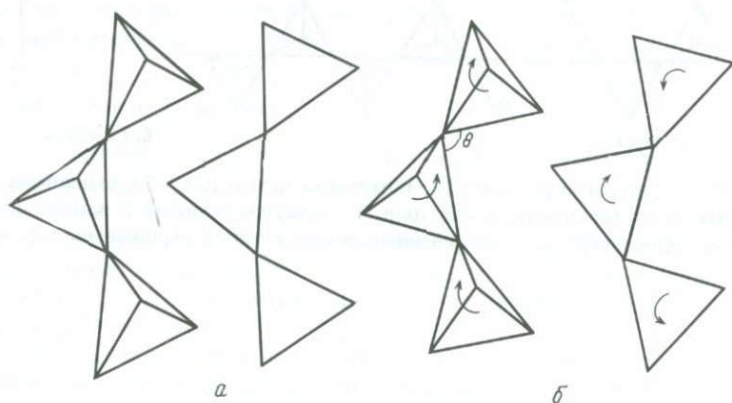


Рис. 3.21. Пара одинарных цепочек пироксена, вид сбоку: *а*—цепочки сравнительно прямые, как в диопсиде; *б*—цепочки искривлены за счет вращения отдельных тетраэдров.

жением силикатных цепочек (за счет увеличения угла θ на рис. 3.21) или отклонением тетраэдров от первоначальной плоскости.

Таким образом, при высоких температурах цепочки становятся более выпрямленными, а катионные позиции—более крупными, чем при низких. Эта связь между скручиванием цепочек и размером позиций налагает некоторые ограничения на величину возможного скручивания, когда сравнительно большой катион, например Ca^{2+} или Na^+ , занимает более крупную позицию M2. Присутствие Ca^{2+} является значительной помехой для сокращения цепочек при снижении температуры. Увеличение степени скрученности цепочек приводит к уменьшению числа атомов кислорода, окружающих катион в позиции M2, так как поворот тетраэдров изменяет расстояние между атомами кислорода и центром позиции M2. Так, когда позицию M2 занимает Ca^{2+} , он окружен восемью атомами кислорода. Если же эту позицию M2 занимает меньший ион Fe^{2+} , координационное число даже при высоких температурах снижается до шести. В позиции M1 катион всегда окружен шестью атомами кислорода.

Структуру, схематически изображенную на рис. 3.20 с практически прямыми цепочками (рис. 3.21), можно принять за типовую структуру, из которой скручиванием или перемещением цепочек выводятся структуры других пироксенов. Таковую типовую структуру имеет диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с ионами Ca^{2+} в позиции М2 с восьмерной координацией и Mg в позиции М1 с шестерной координацией. Диопсид обладает моноклинной элементарной ячейкой, и пироксены, производные этой структуры, образующиеся с помощью катионных замещений и скручивания цепочек, известны как клинопироксены. В пироксенах, содержащих в обеих позициях М1 и М2 катионы малого размера, при низких температурах возможна дальнейшая, более радикальная реорганизация. Взаимное расположение цепочек может изменяться за счет продольного смещения их относительно друг друга. Выведенная таким образом новая элементарная ячейка является ромбической и по оси *a* приблизительно вдвое превышает ячейку диопсида. Пироксены такого типа, например гиперстен $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, известны как ортопироксены.

Обрисовав этот общий структурный мотив, мы теперь можем обсудить вариации в химизме пироксенов. Общую формулу можно записать как XYZ_2O_6 , где X обозначает Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg и Li в позиции М2, Y обозначает Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Al, Cr^{3+} и Ti^{4+} в позиции М1. Z обозначает Si и Al в тетраэдрах. Хотя Mn^{2+} и Li в некоторых пироксенах играют важную роль, они все же редки и здесь рассматриваться не будут. Составы некоторых из наиболее распространенных пироксенов обычно делятся на две группы: лежащие в пределах «пироксеновой трапеции» (рис. 3.22) и омфацитовые пироксены (рис. 3.23).

Большинство пироксенов изверженных пород имеют составы, грубо укладываемые в пределы трапеции, и между конечными членами со сходной структурой при высоких температурах широко развиты твердые растворы. Для Ca-клинопироксенов конечными членами являются диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, между которыми возможен полный ряд твердых растворов. В обоих конечных членах Ca находится в восьмерной координации в позиции М2, тогда как Mg и Fe распределяются по позициям М1. В авгитовом твердом растворе вхождение Al^{3+} в кремнекислородные тетраэдры открывает доступ в позиции М1 как для двухвалентных, так и для трехвалентных катионов. При этом происходит парное замещение типа



приводящее к тому, что Al присутствует одновременно и в тетраэдрах, и в позициях М1. Колебания химического состава авгитов могут быть очень велики как по соотношению Mg^{2+} и Fe^{2+} , так и благодаря присутствию значительных количеств других катионов, например Ti. Серия пижонита при высоких температурах очень близка к авгитовой, но вследствие недостаточного количества ионов Ca в позициях М2 при низких температурах структура пижонита претерпевает искажение, выраженное в скручивании цепочек. Тем не менее эта структура продолжает оставаться моноклинной.

В ортопироксенах конечные члены энстатит MgSiO_3 и ферросилит

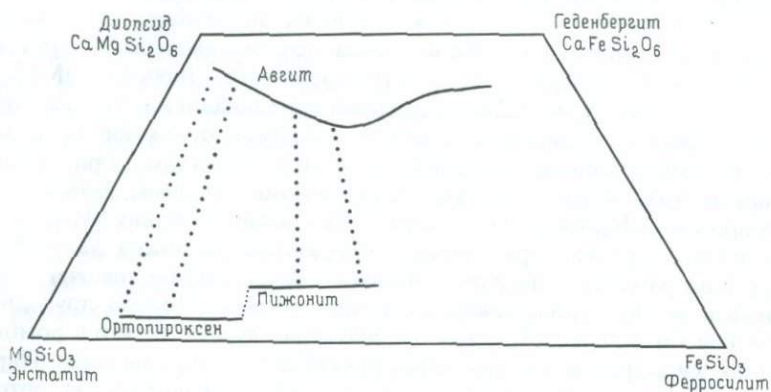


Рис. 3.22. Пироксеновая трапеция. Сплошные линии – тренды кристаллизации богатого и бедного Са пироксенов из толетовой магмы. Точечные соединительные линии показывают составы соосаждающихся фаз.

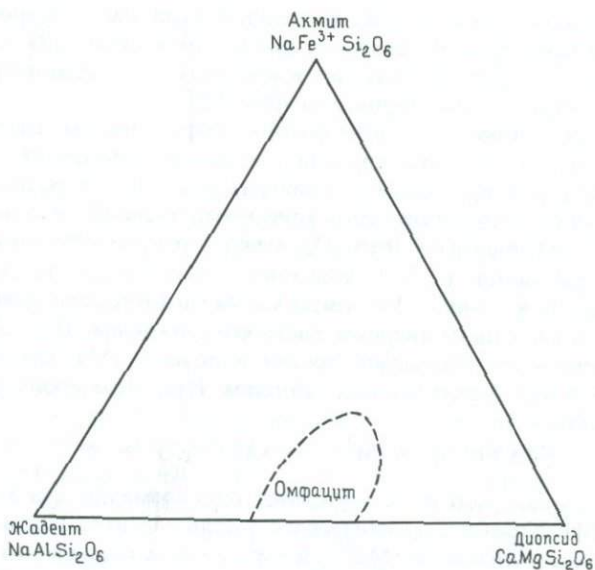


Рис. 3.23. Поле омфациита в системе акмит – жадеит – диопсид.

FeSiO_3 имеют Mg и Fe^{2+} в обеих позициях M1 и M2. Между ними существует полный ряд твердых растворов, но при понижении температуры Mg и Fe^{2+} разделяются, причем Fe^{2+} отчетливо предпочитает более крупную позицию M2.

Только на основании размеров иона Ca по сравнению с Mg и Fe^{2+} можно заключить, что область существования твердых растворов между богатыми и бедными кальцием пироксенами при понижении температуры должна сокращаться, что и происходит, хотя положение осложняется тем, что одновременно сами цепочки претерпевают структурные изменения. Поскольку эти структурные изменения обусловлены катионным составом, а область существования твердого раствора по мере того, как структуры конечных членов все больше отличаются друг от друга, становится еще более ограниченной, при охлаждении наблюдается сложная серия структурных превращений и реакций распада.

Пироксены, образующиеся на ранних стадиях кристаллизации базальтовой магмы, обычно представлены богатыми Mg авритами и ортопироксенами. В ходе дальнейшей кристаллизации пироксены обогащаются железом, и вместо ортопироксенов начинают кристаллизоваться пижониты. На рис. 3.22 изменение состава сосуществующих пироксенов показано точечными линиями. В следующей главе мы более подробно опишем поведение таких пироксенов при охлаждении в области субсолидуса и покажем, как с помощью изучения микроструктуры низкотемпературного состояния может быть понята последовательность процессов и отсюда термическая история этих минералов.

Конечными членами омфацитовой серии являются диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (рис. 3.23). Образование промежуточных составов должно сопровождаться парным замещением, и состав получающихся твердых растворов ограничен центральной частью области между конечными членами. В неупорядоченном состоянии ионы Ca и Na случайным образом размещены по позициям M2, а Mg и Al — по позициям M1. При охлаждении намечается тенденция к упорядочению этих катионных пар в соответствующих позициях, в результате чего вновь возникают микроструктуры, расшифровка которых позволяет говорить об условиях метаморфизма, преобладавших во время образования омфацитов.

3.4.2. Амфиболы. По своей структуре и поведению амфиболы имеют много общего с пироксенами, хотя влияние сдвоенных цепочек кремнекислородных тетраэдров (рис. 3.19, б) приводит к увеличению числа различных катионных позиций и, следовательно, к усложнению соотношений между различными минералами этой группы. На рис. 3.24 показаны главные черты структуры амфибола, которая изображена в той же ориентировке, что и структура пироксена на рис. 3.20, т.е. в проекции с торца.

Так же как и в пироксенах, катионные позиции в структуре амфиболов можно охарактеризовать их положением по отношению к вершинам и основаниям кремнекислородных тетраэдров в двойных цепочках. Полости между основаниями тетраэдров соседних цепочек называются позициями M4 (сравните с позициями M2 в пироксенах), а меньшие позиции между вершинами противоположных тетраэдров обозначаются как M1, M2 и M3

(сравните с позициями М1 в пироксенах). Эти три катионные позиции различным образом ориентированы по отношению к цепочкам и не являются кристаллографически эквивалентными. Как и в пироксенах, если позиция М4 занята таким крупным катионом, как Ca^{2+} , она окружена восемью атомами кислорода, а если ее занимает меньший катион, например Fe^{2+} , то эта позиция имеет шестерную координацию. Позиции М1, М2 и М3 являются октаэдрическими, т. е. имеют шестерную координацию.

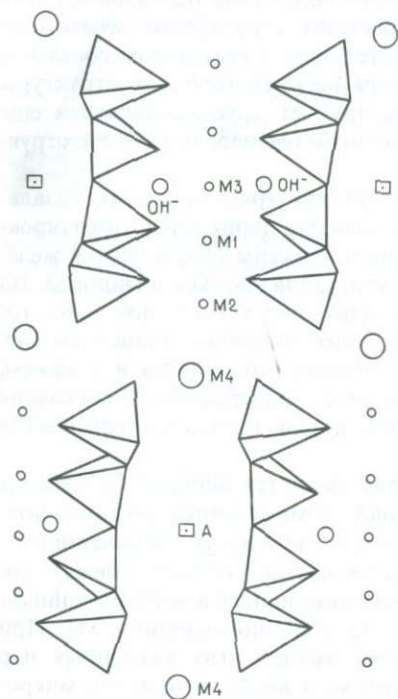


Рис. 3.24. Структура амфибола с двойными силикатными цепочками, изображенными с торцов. Показаны приблизительные положения катионных позиций и OH^- .

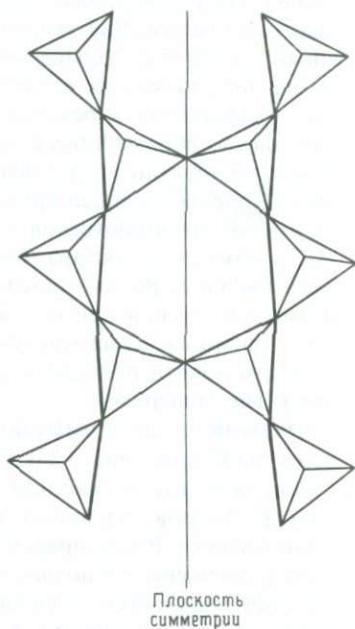


Рис. 3.25. Сохранение плоскости симметрии между парами цепочек при их искривлении.

Сдвоенность цепочек порождает катионную позицию третьего типа, которая располагается между кольцами, образованными противоположными основаниями тетраэдров в цепочках. Это большая позиция, обозначаемая как А; она может быть вакантной, а в некоторых амфиболах частично или полностью заполненной Na и (или) Ca. В центрах гексагональных колец, на уровне вершин тетраэдров, располагаются анионы $(\text{OH})^-$ или F^- .

Как и в пироксенах, колебания в химизме и структуре амфиболов обусловлены заполнением катионных позиций и способностью цепочек тетраэдров удлиняться и сокращаться под влиянием температурных изменений.

При растяжениях и сокращениях кремнекислородные тетраэдры опять остаются неизменными, а изменения объема происходят за счет катионных позиций. Следствием этого является широкое развитие при высоких температурах твердых растворов даже с участием катионов различного размера. Сокращение размера катионных позиций при охлаждении вызывает сужение области существования твердых растворов, приводя к реакциям их распада. Последние сопровождаются постепенным сокращением длины цепочек, которое ограничивается размером катионов. Так, если позиция М4 занята небольшим катионом типа Mg^{2+} , то структурные изменения при охлаждении, включающие сжатие позиции М4, возможны; в богатых же Са амфиболах такое сжатие невозможно.

Различие между клиноамфиболами и ортоамфиболами аналогично таковому в пироксенах. Схематическая структура, изображенная на рис. 3.24, с практически прямыми цепочками — это структура клиноамфиболов. Таковую структуру имеет тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ с ионами Са в позиции

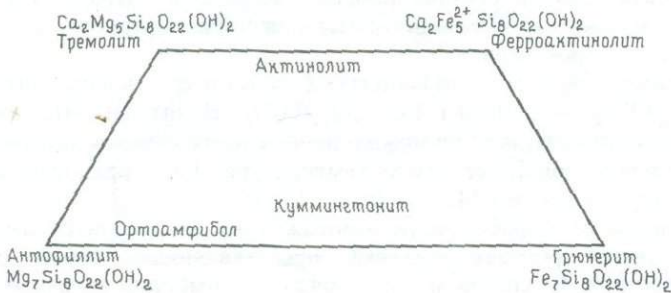


Рис. 3.26. Амфиболовая трапеция.

М4 и ионами Mg, распределенными по позициям М1, М2 и М3. С помощью катионных замещений и скручивания цепочек из нее могут быть получены структуры других амфиболов. Сокращение и удлинение двойных цепочек в амфиболах должны сохранять плоскость симметрии между парными цепочками, как показано на рис. 3.25. Ортоамфиболы образуются при низких температурах путем более основательной перестройки двойных цепочек, которая становится возможной при малом размере катионов. В этом случае цепочки изменяют взаимное расположение за счет продольных смещений относительно друг друга.

Химизм амфиболов можно описать общей формулой $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH, F)_2$. W представляет содержимое большой позиции А, которая может быть либо вакантной, либо содержать переменные количества Na и Са. X — содержимое позиции М4, которое в большинстве обычных амфиболов представлено Са, Na, Fe^{2+} или Mg. Y представляет Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} или Al в позициях М1, М2 и М3, а Z — Si и Al в тетраэдрах. Замещение Si и Al, по-видимому, ограничивается соотношением Al_2Si_6 . Разнообразие катионов и парных замещений приводит к очень сложному химизму, и имеется много различных способов классифицировать амфиболы.

Здесь мы не будем пытаться описывать такие классификации, которые можно найти в обычном учебнике по минералогии, но параллели между амфиболами и пироксенами удобно проиллюстрировать с помощью амфиболовой трапеции (рис. 3.26), которую можно сравнить с пироксеновой трапецией (рис. 3.22).

Между двумя Са-содержащими клиноамфиболами тремолитом $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ и ферроактинолитом $\text{Ca}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, где Са занимает позиции М4, а $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ – позиции М1, М2 и М3, существуют непрерывные твердые растворы. Актинолит – твердый раствор в этом диапазоне составов, в котором наблюдается незначительное замещение $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ на Са в позициях М4. При высоких температурах область этого твердого раствора расширяется в сторону бедных Са куммингтонитов. При понижении температуры эта область сокращается. При еще более низких температурах куммингтониты испытывают структурную перестройку, вызванную сжатием позиции М4 вокруг маленького катиона. В актинолитах такого состава большее количество атомов Са препятствует такому сжатию. Куммингтониты можно рассматривать как аналоги пижонитовых пироксенов.

В бескальциевых амфиболах конечные члены – антофиллит $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ и грюнерит $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. В антофиллите, имеющем ромбическую симметрию, возможна значительная степень замещения Mg на Fe^{2+} , причем при более низких температурах Fe^{2+} предпочитает занимать большую позицию М2 (см. разд. 7.3.1).

Важнейшим из амфиболов, не изображенных на рассматриваемой трапеции, является роговая обманка, представляющая собой сложный твердый раствор. Ее состав можно описать с помощью конечных членов, выведенных из тремолита путем парных замещений. Во-первых, в позиции А может входить Na, уравновешенный замещением Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах, в результате чего получается $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$. Во-вторых, замещение Mg трехвалентным ионом, таким, как Al, в позициях М1, М2 и М3, опять уравновешиваемое замещением Si на Al в тетраэдрах, приводит к формуле $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$. Сочетание обоих замещений, т.е. MgSi_2 на NaAl_3 , дает состав $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, который можно считать конечным членом серии роговой обманки. Составы большинства роговых обманок лежат между ним и тремолитом, куда еще добавляется замещение Mg на Fe^{2+} .

При охлаждении таких сложных твердых растворов общий характер поведения близок к таковому пироксенов. Структурные изменения в цепочках зависят от размера катионов в позиции М4, а процессы распада твердых растворов происходят главным образом между богатыми и бедными кальцием членами. В других по составу сериях отсутствие смешимости при низких температурах может охватывать все катионные позиции, кроме М4. Например, замещения (Fe, Mg) на Al в позициях М2, Al на Si в тетраэдрических позициях, а также чередование Na и вакансий в позициях А могут быть причиной неидеальности при низких температурах, приводя или к несмесимости, или к упорядочению.

3.5. Слоистые силикаты

В слоистых силикатах каждый тетраэдр тремя своими вершинами соединен с тремя другими тетраэдрами, образуя непрерывный двумерный лист (рис. 3.27). Формула такого листа $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2n-}$. Эти листы затем складываются в слои, и, различным образом складывая эти слои и связывая их друг с другом с помощью разных катионов, можно получить разнообразные структуры. Хотя мы не будем детально обсуждать слоистые силикаты, в общих чертах природу этих структур можно показать, рассмотрев минералы группы слюд и взяв в качестве примера мусковит.

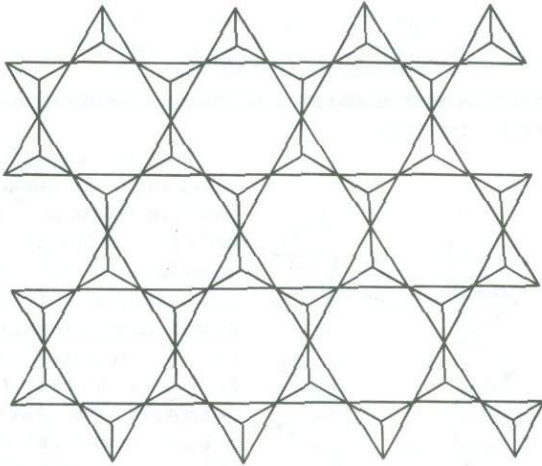


Рис. 3.27. Структура листового силиката, образованная тетраэдрами, соединенными между собой тремя вершинами.

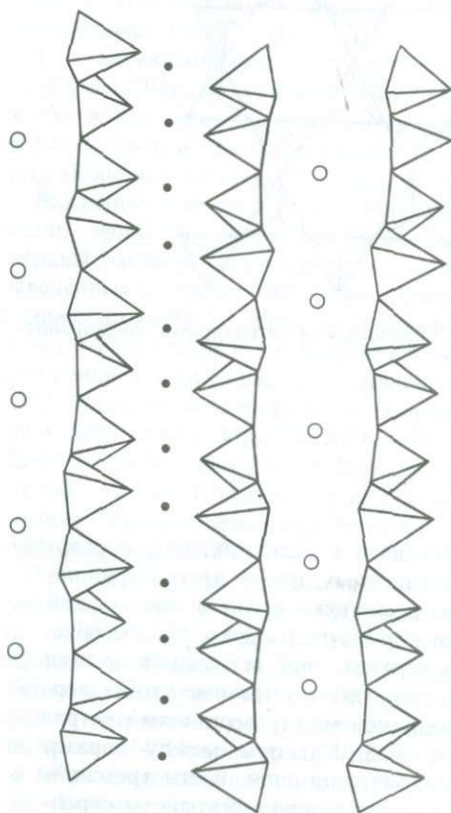
Структуру мусковита можно представить в виде сэндвича, образованного двумя слоями тетраэдров, обращенных друг к другу вершинами и взаимно связанных катионами, расположенными в восьмерной координации вершинными атомами кислорода тетраэдров. Чтобы обеспечить октаэдрическую координацию, верхний лист тетраэдров должен быть сдвинут по отношению к нижнему таким образом, чтобы вершины тетраэдров одного листа приходились между вершинами тетраэдров другого, как показано на рис. 3.28. Катионы между парами тетраэдрических слоев образуют октаэдрический слой, и эти трехслойные (тетраэдрический – октаэдрический – тетраэдрический) пакеты скрепляются между собой вторым набором катионов.

Общая формула слюд $\text{W}_0 - 1\text{Y}_2 - 3(\text{Z}_4\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$, где W – катионы,

лежащие между трехслойными пакетами, Y – катионы, образующие октаэдрический слой, а Z – Si или Al тетраэдров. В нижеследующей таблице показаны идеализированные составы конечных членов нескольких слюд, расписанные по составу позиций W, Y и Z.

Название	W	Y	Z
Мусковит	K	Al ₂	AlSi ₃
Парагонит	Na	Al ₂	AlSi ₃
Маргарит	Ca	Al ₂	Al ₂ Si ₂
Флогопит	K	Mg ₃	AlSi ₃
Аннит	K	Fe ₃ ²⁺	AlSi ₃
Лепидолит	K	Li ₂ Al	Si ₄

Более сложные замещения приводят к широкому разнообразию минералов близкого структурного типа.



Поскольку внешняя симметрия слюдяного сэндвича гексагональная или близкая к таковой, дальнейшие структурные вариации возможны за счет изменения способа укладки этих сэндвичей. Вращение прилегающих слоев с шагом 60° относительно друг друга не влияет на соотношения между поверхностями двух пакетов, но создает несколько вариантов последовательности укладки, или политипов. В большинстве мусковитов сэндвичи повторяются через два (рис. 3.28), но в других – через один или через три. Более того, возможно также неупорядоченное расположение сэндвичей, встречающееся в низкотемпературных осадочных слюдах. Этот беспорядок укладки, в сочетании с широким диапазоном возможных катионных замещений, создает много проблем для идентификации и классификации слюд.

Рис. 3.28. Структура мусковита со слоями кремнекислородных тетраэдров, видимыми с ребра.

3.6. Каркасные силикаты

В каркасных силикатах все тетраэдры соединены друг с другом общими вершинными атомами кислорода, образуя жесткую трехмерную структуру. Если Si не замещается другими ионами, весь каркас имеет состав SiO_2 и для соединения с интерстициальными катионами не остается свободных связей. Разнообразные формы кремнезема SiO_2 – каркасные структуры, в которых тетраэдры соединены различным образом. Полевые шпаты, образующие наиболее важную группу минералов в земной коре, также обладают каркасными структурами. В них 25–50% тетраэдрических позиций заняты Al^{3+} вместо Si^{4+} , что требует присутствия интерстициальных катионов в каркасе для сохранения баланса заряда.

3.6.1. Минералы кремнезема. Минералы кварц, тридимит, кристобалит и коэзит являются полиморфными модификациями SiO_2 , поля устойчивости которых показаны на рис. 1.1. Мы остановимся на соотношениях ме-

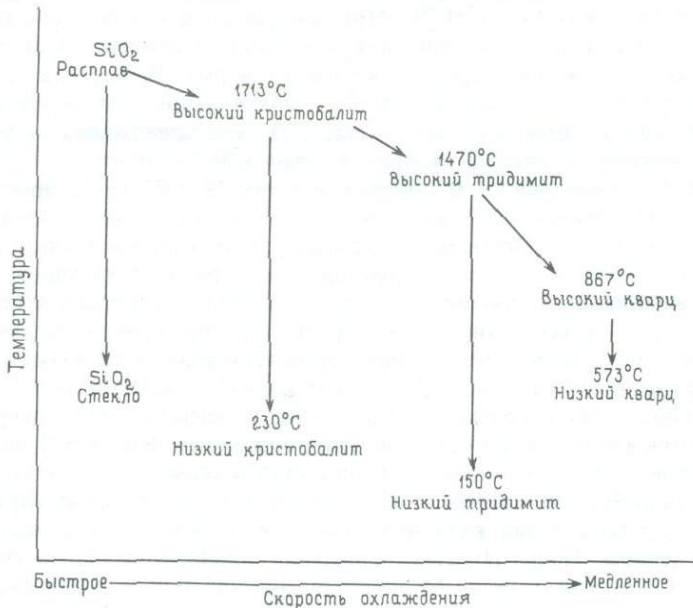


Рис. 3.29. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая превращения кремнезема в зависимости от скорости охлаждения.

жду кварцем, тридимитом и кристобалитом, каждый из которых имеет как высокую, так и низкую форму. При переходах высокий–низкий происходят лишь слабые искажения структуры, без разрыва связей Si–O. При переходах же между тремя минеральными видами происходит сильная перестройка каркаса, сопровождаемая разрывами связей Si–O. Заметьте, что на рис. 1.1 отсутствуют низкие формы тридимита и кристобалита.

Это — существенное обстоятельство, которое будет более подробно обсуждаться в последующей главе.

Характер соединения между собой кремнекислородных тетраэдров в кварце, тридимите и кристобалите существенно различен, причем в более высокотемпературных формах он более открытый. Высокотемпературная форма (высокий кристобалит) стабильна только при температуре выше 1470°C . Ниже этой температуры должен происходить переход в высокий тридимит, но поскольку этот переход требует значительной реорганизации тетраэдров, он протекает очень вяло. При достаточно быстром охлаждении тридимит не образуется, и высокотемпературная форма остается метастабильной вплоть до низких температур. Приблизительно около 230°C высокий кристобалит переходит в низкую форму. Этот переход требует сравнительно небольших изменений в структуре и происходит очень быстро.

Очень похожую характеристику можно дать поведению тридимита, стабильного между 1470 и 867°C . При невозможности перехода в кварц ниже этой температуры тридимитовая структура сохраняется и около 150°C испытывает искажение, переходя в низкую форму. Важно знать, что оба этих превращения из высокой формы в низкую происходят в пределах поля устойчивости другой фазы (см. рис. 1.1). Эти превращения кремнезема схематически показаны на диаграмме (рис. 3.29).

3.6.2. Полевые шпаты. В полевых шпатах 25–50% тетраэдров каркаса содержат Al^{3+} вместо Si^{4+} , и интерстиции в каркасе заняты ионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} или Ba^{2+} . Основной конструкции этого каркаса являются кольца из четырех тетраэдров с чередующимися парами тетраэдров, направленных вершинами в противоположные стороны. Эти кольца затем соединены в слои, образующие структуру типа изображенной на рис. 3.30, *a*. Рис. 3.30, *b* показывает способ соединения этих колец в плоскости, перпендикулярной плоскости рис. 3.30, *a*. Этот каркас можно наглядно представить в виде таких цепочек, напоминающих коленчатый вал, которые протягиваются вдоль оси *a* и соединяются с соседними цепочками вершинами тетраэдров. Туннели между соединенными цепочками служат в этой структуре позициями для катионов. На каждые четыре тетраэдра приходится одна интерстициальная катионная позиция, и эти позиции всегда полностью заняты. Таким образом, идеальная общая формула полевых шпатов MT_4O_8 . Когда позиция М представлена Na^+ или K^+ , один из атомов Т является Al, а если $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ или Ba^{2+} , то в позиции Т имеются два атома Al. Исходя из этого, получают конечные члены полевошпатовой серии.

Наиболее важными полевыми шпатами являются содержащие K, Na или Ca; три конечных члена при высоких температурах — санидин KAlSi_3O_8 , альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Область твердых растворов между этими конечными членами при высоких температурах показана на рис. 3.31. Влияние высоких температур на основной каркас проявляется в расширении цепочек — коленчатых валов, делая возможным существование непрерывного твердого раствора между Na- и K-конечными членами, так же как и между Na- и Ca-конечными членами. Между K

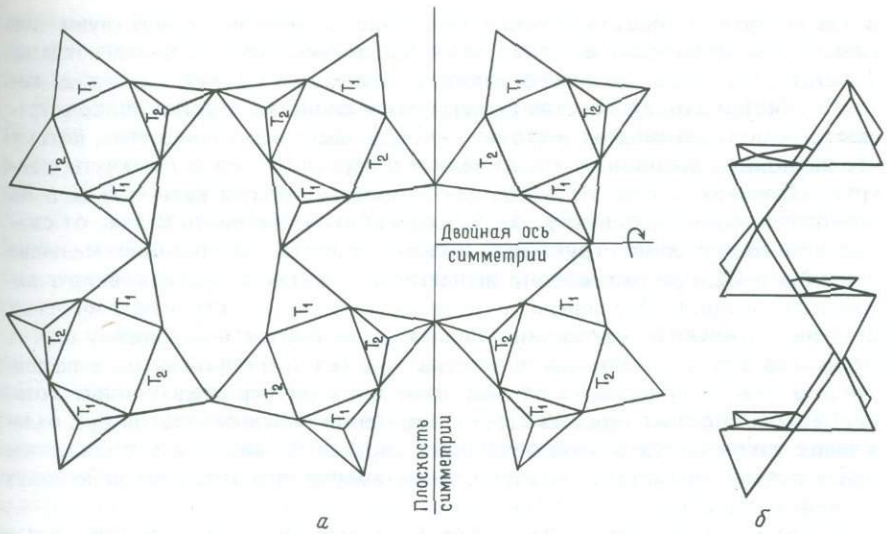


Рис. 3.30. *a*—идеализированная каркасная структура полевых шпатов из тетраэдров SiO_4 ; *b*—проекция полевошпатовой структуры, перпендикулярная к *a*, на которой видны цепочки тетраэдров, напоминающие коленчатый вал.

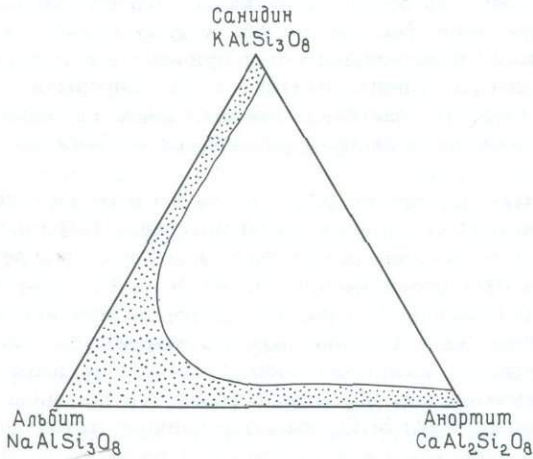


Рис. 3.31. Область существования высокотемпературных твердых растворов в полевых шпатах.

и Са возможно лишь частичное смешение, и поэтому существуют две главные серии полевых шпатов, щелочные полевые шпаты и плагиоклазы. Заметьте, что ионы *меньшего* размера, такие, как Fe, Mg, Cr и т. д., которые обычно входят в состав цепочечных и слоистых силикатов, не встречаются в полевых шпатах в сколько-нибудь заметных количествах, потому что катионные позиции слишком велики и каркас не может сомкнуться вокруг маленьких ионов. Из входящих в полевые шпаты катионов К и Ва благодаря своим большим размерам способны удерживать каркас от сжатия при охлаждении структуры; полевые шпаты, содержащие меньшие ионы Na и Са, при охлаждении испытывают сжатие структуры вокруг катионных позиций. Механизм, с помощью которого структура полевых шпатов реагирует на нагревание и охлаждение, близок к механизму других силикатов в том отношении, что тетраэдры остаются жесткими, а расширение и сжатие происходят за счет изменения размеров катионных позиций. Таким образом, одна из сторон поведения полевых шпатов при охлаждении заключается в этой тенденции каркаса искажаться с появлением более низкой симметрии за счет сжатия вокруг сравнительно небольших катионов Na и Са.

Второй аспект поведения полевых шпатов при охлаждении связан с областью существования твердого раствора между конечными членами по мере сокращения размеров катионных позиций. Основываясь только на ионных радиусах, мы не могли бы рассчитывать, что твердый раствор между К- и Na-конечными членами будет сохраняться до низких температур. То обстоятельство, что каркас структуры богатых Na полевых шпатов сжимается вокруг иона Na, еще больше сужает область, где Na-полевые шпаты при падении температуры могут принимать в твердый раствор ион К большего размера. Таким образом, часть непрерывного при высоких температурах твердого раствора, приходящаяся на щелочные полевые шпаты, при низких температурах разлагается на богатый Na и богатый К участки.

Если полагать, что ионные радиусы Na и Са очень близки, то можно было бы ожидать, что составы во всем интервале твердого раствора плагиоклазов будут одинаково реагировать на понижение температуры, по крайней мере в отношении распределения Na и Са. При таких условиях можно было бы ожидать, что разупорядоченное при высоких температурах распределение Na и Са при низких температурах сменится так или иначе упорядоченным распределением. Однако в плагиоклазах ситуация серьезно осложняется тем обстоятельством, что конечные члены альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анорит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ имеют различное отношение Al/Si, и, следовательно, это отношение в ряду твердого раствора будет переменным. Для сохранения баланса заряда местами в структуре должны существовать связи Na — Si и Са — Al. Ионы Na и Са не могут свободно перемещаться по тетраэдрическому каркасу, так как их поведение тесно связано с поведением атомов Si и Al в тетраэдрах. В наших предыдущих примерах силикатных структур мы не затрагивали изменений внутри тетраэдров и рассматривали каркасную структуру как относительно инертный скелет, способный реагировать на охлаждение только небольшими изгибами и ис-

кажениями. В полевых шпатах Si и Al в тетраэдрах играют активную роль при охлаждении, и для исследования возможных распределений Si и Al мы должны снова вернуться к рассмотрению структуры.

Поведение Si и Al в полевых шпатах управляется двумя факторами. Первый, известный как принцип разобшения алюминия, заключается в том, что каждый тетраэдр, содержащий Al, стремится быть окруженным тетраэдрами, содержащими Si, так что в каркасе не возникает связей типа Al — O — Al. Другими словами, ионы Al и Si стремятся к упорядочению. Второй фактор состоит в том, что любая миграция атомов Al и Si в структуре, которая могла бы привести к такому упорядочению, исключительно сильно заторможена.

Чтобы представить себе, хотя бы в общих чертах, сложные процессы, протекающие в полевых шпатах в связи с изменением распределения Al и Si, необходимо рассмотреть структуру основного каркаса, показанную на рис. 3.30, а. Топологическая симметрия (т. е. наивысшая симметрия, какой может достигать каркас, если снять влияние искажений и химического содержания) приводит к появлению двух наборов тетраэдров. Те, что обозначены на рис. 3.30, а как T_1 , равнозначны между собой так же, как и обозначенные как T_2 . В этих идеализированных условиях каркас имеет моноклинную элементарную ячейку и может рассматриваться как структурный тип, из которого можно вывести структуру более низкотемпературных полевых шпатов.

Чтобы более четко проиллюстрировать эти два типа тетраэдров, можно нарисовать схематическую диаграмму, на которой обозначены лишь центры тетраэдров, т. е. атомы Si или Al, в такой проекции, которая изображает частично перспективный вид напоминающих коленчатые валы цепочек тетраэдров. На рис. 3.32. изображена одна такая цепочка с типами тетраэдров моноклинной структуры, обозначенными T_1 и T_2 . Такую моноклинную структуру имеет высокотемпературный санидин $KAlSi_3O_8$. Если ионы Si и Al остаются разупорядоченными, структура сохраняется моноклинной и тенденция к сжатию не наблюдается, так как ион K достаточно велик, чтобы препятствовать сжатию каркаса при охлаждении. Если же происходит упорядочение Si и Al, как это бывает при падении температуры, то структура не может оставаться моноклинной и симметрия должна понизиться. Это связано с тем, что при отношении Al/Si, равном 1:3, и при наличии только двух типов тетраэдрических позиций T_1 и T_2 упорядочение не может иметь места. Любое предпочтительное вхождение Al в один из типов позиций (скажем, T_1) ведет к тому, что эти позиции перестанут быть эквивалентными. Изменение симметрии, вызванное упорядочением Si и Al, за счет искажения каркаса понижает симметрию до триклинной и приводит к расщеплению этих двух типов позиций на четыре, одна из которых занята Al, а три другие — Si (рис. 3.33). Полностью упорядоченная форма $KAlSi_3O_8$ называется микроклином. Миграция Al и Si в процессе упорядочения в $KAlSi_3O_8$ происходит очень медленно, и местные искажения структуры, возникающие при упорядочении и переходе в триклинную симметрию, создают серьезные помехи, в результате чего даже за геологическое время полное упорядочение может не быть заверше-

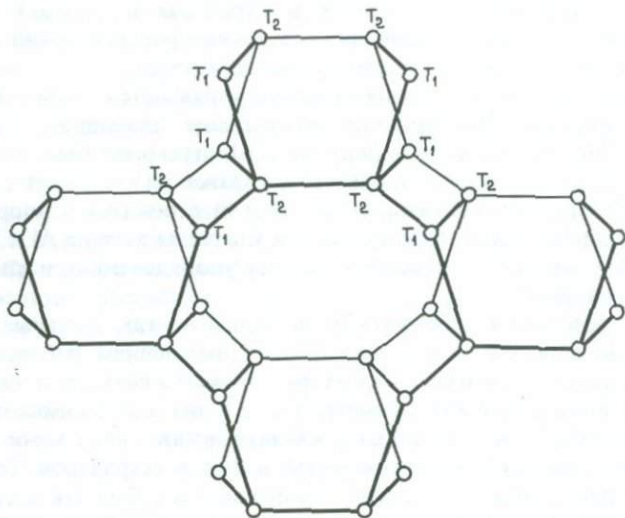


Рис. 3.32. Полуперспективное изображение структуры полевого шпата, на котором видно расположение тетраэдров. Показаны только центры тетраэдров, обозначенные, как на рис. 3.30, *a*, T_1 и T_2 .

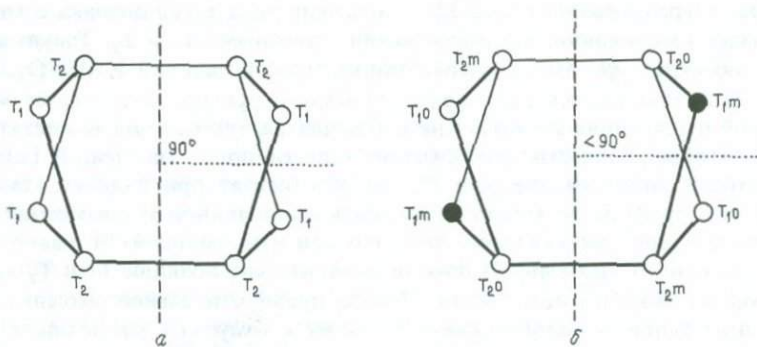


Рис. 3.33. *a* – неискаженная структура моноклинного полевого шпата, когда оба тетраэдра T_1 и T_2 одинаково заполнены Al и Si; *б* – упорядоченная структура полевого шпата, где Al занимает позиции T_{1m} , приводя к искажению симметрии до триклинной.

но. Адуляр и ортоклаз—две формы $KAlSi_3O_8$, представляющие промежуточные состояния процесса упорядочения. Дальнейшее описание поведения $KAlSi_3O_8$ будет дано в гл. 7.

Другой конечный член щелочных полевых шпатов, $NaAlSi_3O_8$, мы начнем рассматривать с высокотемпературной моноклинной структуры, близкой к сандину (рис. 3.32). Прежде чем успеет произойти какое-либо упорядочение Si и Al, каркас сжимается вокруг маленьких ионов Na и в результате возникает триклинная структура, похожая на изображенную на рис. 3.33, б, несмотря на то что каркас разупорядочен. В этой триклинной структуре атомы Si и Al способны к упорядочению независимо от помех, которые создаются местными искажениями, т. е. упорядочение здесь уже не вызывает дальнейшего изменения симметрии, и потому этот переход, хотя все еще и очень вялый вследствие медленной миграции Si и Al, по мере падения температуры протекает довольно монотонно.

Таким образом, бросая самый общий взгляд на поведение полевых шпатов, мы можем различать три процесса, происходящие при охлаждении: во-первых, сжатие структуры в области состава $NaAlSi_3O_8$; во-вторых, обособление богатых Na и богатых K участков в результате сокращения области существования твердого раствора; наконец, упорядочение Al и Si, которое представляет особенно трудную проблему для составов, где каркас не успел сжаться до триклинной симметрии. В щелочных полевых шпатах отношение Al/Si постоянное—оно равно 1:3, а так как Na и K одновалентны, то нет серьезных причин, мешающих рассматривать поведение этих катионов отдельно от поведения Al и Si. Другими словами, Na и K способны мигрировать через каркас структуры, не нарушая при этом баланса заряда. Иная картина наблюдается для плагиоклазов, поведение которых при низких температурах более сложное. Общие принципы, управляющие их поведением, можно понять, рассмотрев упорядочение Si и Al в двух конечных членах—анортите $CaAl_2Si_2O_8$ и альбите $NaAlSi_3O_8$.

В анортите, в отличие от щелочных полевых шпатов, атомы Al и Si остаются полностью упорядоченными вплоть до самой точки плавления, потому что при отношении Al/Si, равном 2:2, возможна простая схема упорядочения, где чередуются тетраэдры, содержащие атомы Al и Si (рис. 3.34). Это вызывает увеличение вдвое размера элементарной ячейки. Упорядоченное распределение Al и Si приводит к устойчивости триклинной элементарной ячейке во всем диапазоне температур, хотя при более низких температурах продолжается дальнейшее сжатие каркаса вокруг небольшого атома Ca, еще более понижающее симметрию триклинной структуры. Главное, что следует здесь отметить относительно структуры анортита,—это схема упорядочения при отношении Al/Si, равном 2:2. Мы уже видели, что в альбите, где отношение Al/Si равно 1:3, существует иная схема упорядочения.

Рассматривая вероятное поведение плагиоклазов промежуточных составов, мы уже указывали, что миграция атомов Na и Ca в структуре не может происходить независимо от распределения Al и Si. Следовательно, поведение разупорядоченного плагиоклаза промежуточного состава зави-

сит от того, каким образом атомы Al и Si реагируют на охлаждение. Принимая, что они будут стремиться каким-то образом упорядочиться, можно предполагать два возможных пути: либо каждый промежуточный состав будет иметь свою собственную схему упорядочения Al и Si, подчиняющуюся принципу разобщения алюминия, либо будут возникать отдельные участки то с альбитовой, то с анортитовой схемой упорядочения. В действительности ни одна из этих возможностей не реализуется по следующим причинам. Схемы упорядочения в альбите и анортите коренным образом различаются, и за счет подстановки Si вместо Al переход от одной к другой невозможен. Таким образом, в промежуточных составах не существует полностью упорядоченных структур. Альтернативное же предположение о распаде на участки альбита и анортита должно допускать значительную миграцию атомов Al и Si через структуру, а это исключительно

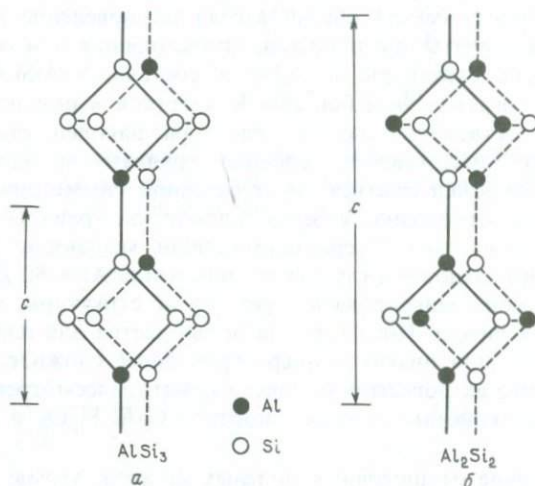


Рис. 3.34. *a*—совершенная упорядоченность по Al и Si в микроклине и низком альбите с Al:Si = 1:3; *б*—совершенная упорядоченность по Al и Si в анортите с Al:Si = 2:2. Обратите внимание на удвоение оси *c* в упорядоченном анортите.

медленный процесс. Таким образом, даже если бы разложение на альбит + анортит и было наилучшим решением проблемы упорядочения в плагиоклазах промежуточного состава, скорость этого разложения была бы слишком медленной, чтобы ее можно было бы заметить даже при очень медленном охлаждении, характерном для геологических процессов.

Сложность микроструктур, наблюдаемых в промежуточных плагиоклазах, связана с различными путями, которые разные составы находят или пытаются найти, чтобы разрешить эту проблему. Поскольку эти процессы регулируются кинетикой, важным фактором в определении пути перехода является история остывания.

В начале этого обзора полевых шпатов мы показали, что благодаря близким размерам ионов Na и Ca можно ожидать, что при охлаждении может происходить скорее упорядочение, чем распад. Само по себе упорядочение Na и Ca вело бы к образованию гомогенных промежуточных плагиоклазов. Упорядочение же Al и Si способствует распаду на альбито- и анортитоподобные участки, поскольку для промежуточных составов возможных схем упорядочения нет. Таким образом, упорядочение Na и Al и упорядочение Al и Si действуют в противоположных направлениях. Однако необходимость сохранения баланса заряда ставит эти процессы в зависимость один от другого. Конечным результатом такой ситуации будет компромиссная ситуация: получающаяся структура отражает некое взаимодействие между упорядочением Na и Ca, с одной стороны, и упорядочением Al и Si — с другой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Bathey M.H.* 1975. *Mineralogy for Students*. Longmans.
Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1971. *An introduction to the rock forming minerals*. Longmans.
Ernst W.G. 1969. *Earth Materials*. Prentice-Hall. Chs. 1-4.
Papike J.J., Cameron M. 1976. *Crystal chemistry of minerals of geophysical interest*. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. Vol. 14, No. 1.

4.1. Стабильность и равновесие

В двух предшествующих главах мы описывали состояние минералов, находящихся при высоких температурах, и предполагали, что при более низких температурах устойчивее может стать иное состояние. Иначе говоря, при более высоких температурах некая конфигурация атомов может быть термодинамически предпочтительной, т.е. иметь наибольшую термодинамическую вероятность, тогда как при снижении температуры термодинамически наиболее вероятной может быть иная конфигурация. Мы связывали эту термодинамическую вероятность со свободной энергией F , которая имеет минимальное значение при максимальной вероятности. Рассуждая таким образом, можно видеть, что при любом превращении минерала свободная энергия будет стремиться к минимальному значению.

При любой данной температуре наиболее стабильным будет состояние с наиболее низкой свободной энергией, и в первую очередь нас интересует стабильность какого-либо конкретного состава или структуры минерала. Мы уже отмечали, что многие природные минералы не являются термодинамически стабильными: изменения, понижающие свободную энергию минерала, возможны, но замедленная кинетика таких изменений может фактически сохранять нестабильные структуры.

Существуют два типа нестабильности, один из которых — это истинная нестабильность, а другой обычно описывают как метастабильность. Мы можем проиллюстрировать это простой механической аналогией с камнем, катящимся со склона холма (рис. 4.1). На вершине холма камень находится в неустойчивом состоянии, и небольшое изменение его положения снижает его свободную энергию (в данном случае потенциальную энергию). На дне первого углубления он достигает минимума свободной энергии, но все же он обладает большей энергией, чем имел бы у подножия холма. Это и считается метастабильным состоянием. Заметьте, что для достижения своего наиболее стабильного состояния камень должен сначала пройти через промежуточное, менее стабильное и более высокоэнергетическое состояние; оно действует как барьер до тех пор, пока не будет сообщена некоторая избыточная энергия (энергия активации). Для изменения нестабильного состояния на вершине холма такого барьера нет.

Изменение свободной энергии минерала, подвергающегося превращению, представлено в виде схемы на рис. 4.2, где «координата реакции» — любая переменная, характеризующая ход превращения. Такая ситуация

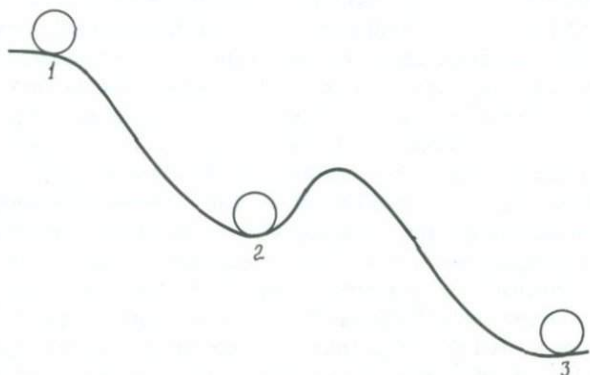


Рис. 4.1. Механическая аналогия, иллюстрирующая нестабильное (1), метастабильное (2) и стабильное (3) состояния.

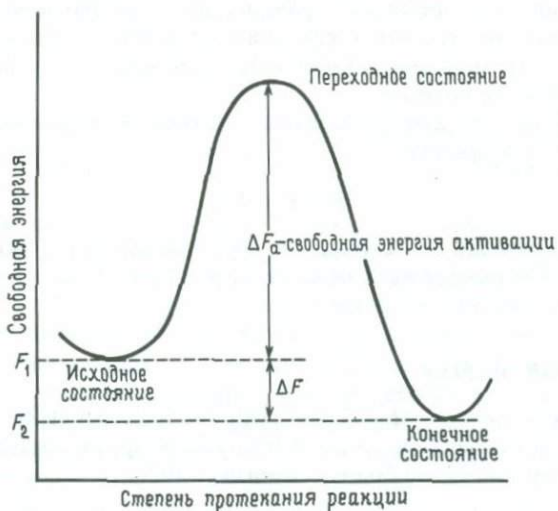


Рис. 4.2. Изменение свободной энергии минерала, испытывающего переход из начального состояния в конечное.

может наблюдаться, например, при переходе из высокотемпературного состояния в низкотемпературное, происходящем при температуре более низкой, чем температура перехода T_c . Высокотемпературное состояние является, следовательно, метастабильным, с более высокой свободной энергией F_1 по сравнению с энергией F_2 низкотемпературного состояния. Их разность $\Delta F (= F_2 - F_1)$ отрицательна и выражает движущую силу этого перехода. Однако изменение из состояния 1 в состояние 2 сталкивается с энергетическим барьером (ΔF_a), так что пока минерал не сможет временно приобрести избыточную энергию, необходимую для преодоления этого барьера, он будет оставаться в первоначальном метастабильном состоянии. Наименьшее приращение свободной энергии (ΔF_a), позволяющее преодолеть этот барьер, является свободной энергией активации перехода.

Энергия активации для таких превращений обычно обеспечивается тепловыми флуктуациями, так что скорости переходов оказываются в сильной зависимости от температуры. Следовательно, при низких температурах большинство переходов будет происходить с пренебрежимо малой скоростью, и в большинстве минеральных превращений, требующих диффузии атомов на дистанции более чем несколько межатомных расстояний, скорости переходов становятся заметными лишь когда температура приближается к значению, равному половине температуры плавления.

Рассматривая превращения, мы установили, что свободная энергия стремится к минимальному значению. Это можно выразить и по-другому, сказав, что минерал стремится к равновесию. При равновесии свободная энергия минимальна, так что к ситуации в первом углублении на рис. 4.1 мы применяем термин «метастабильное равновесие», а у подножия холма — «стабильное равновесие».

В разд. 2.3 было введено определение свободной энергии через внутреннюю энергию и энтропию:

$$F = E - TS.$$

В следующем разделе это выражение будет исследовано более детально, так как это самое важное выражение, которое будет использовано при знакомстве с превращениями минералов.

4.2. Свободная энергия

Свободная энергия $F = E - TS$, обычно называемая свободной энергией Гельмгольца, используется тогда, когда объем фазы не меняется. Более общий характер имеет свободная энергия Гиббса

$$G = E + PV - TS.$$

Это можно переписать в виде $G = H - TS$, где $H (= E + PV)$ — энтальпия. В твердых телах при атмосферном давлении член PV пренебрежимо мал по сравнению с другими термодинамическими величинами E и TS . Следовательно, в большинстве случаев этот член можно игнорировать. Однако, когда речь пойдет о свободной энергии, будет иметься в виду свободная

энергия Гиббса G , и наше условие равновесия будет состоять в минимуме G .

При абсолютном нуле член TS исчезает и $G = H$. Следовательно, при абсолютном нуле наиболее стабильной будет фаза с самой низкой внутренней энергией. При температурах выше нуля и энтропийный член, и внутренняя энергия возрастают. Член TS , однако, увеличивается быстрее внутренней энергии, так что при всех температурах выше абсолютного нуля dG/dT величина отрицательная. Изменение свободной энергии в зависимости от температуры для одной фазы — кривая типа показанной на рис. 4.3.

Простейший тип фазового перехода, с которым мы имеем дело, — полиморфное превращение минерала. Если происходит переход из одного состояния в другое, то кривые G для каждой фазы должны пересекаться при

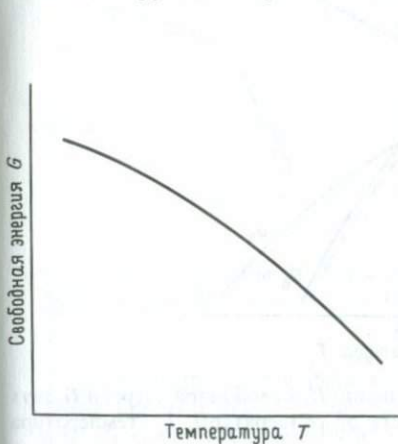


Рис. 4.3. Общая форма зависимости свободной энергии отдельной фазы от температуры.

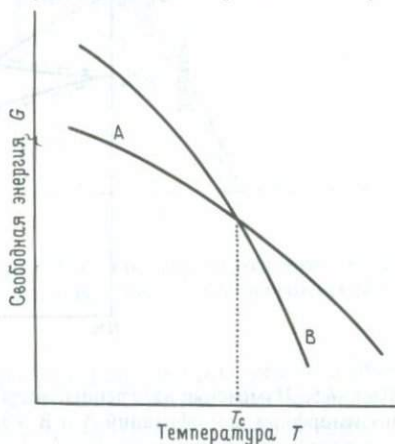


Рис. 4.4. GT -кривые двух полиморфных модификаций минерала А и В. T_c — температура перехода $A \rightleftharpoons B$.

некоторой температуре T_c — температуре превращения. Это показано на рис. 4.4. При температурах выше T_c фаза В имеет более низкую свободную энергию и потому более стабильна, а при температурах ниже T_c более стабильна фаза А. В идеале, при охлаждении фаза В должна переходить в фазу А при температуре превращения T_c . Такое превращение сопровождается резким изменением внутренней энергии, что можно видеть из следующего: при температуре превращения свободные энергии этих двух фаз равны. Следовательно (пренебрегая членом PV), получаем

$$E_1 - T_c S_1 = E_2 - T_c S_2.$$

Отсюда

$$\Delta E - T_c \Delta S = 0.$$

и

$$\Delta E = T_c \Delta S.$$

Это изменение внутренней энергии при температуре превращения представляет собой скрытую теплоту превращения.

Наклон кривой G определяется $dG/dT = -S$. Для пересечения кривых необходимо, чтобы высокотемпературная структура имела при повышении

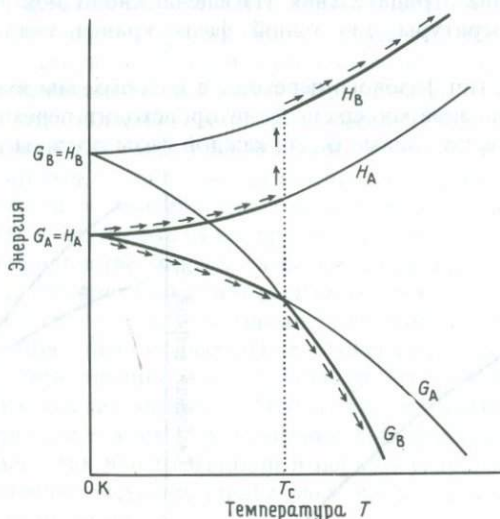


Рис. 4.5. Изменение внутренней энергии (энтальпии) H и свободной энергии G двух полиморфных модификаций А и В в зависимости от температуры. T_c — температура полиморфного превращения.

температуры более высокую энтропию и чтобы в ситуации, показанной на рис. 4.4, это изменение энтропии было непрерывным. Изменение внутренней энергии при переходе в условиях повышения температуры также, следовательно, должно быть положительным. Это суммировано на рис. 4.5.

4.3. Обратимые и необратимые изменения

В отношении двух фаз, показанных на рис. 4.4, термодинамика требует, чтобы при охлаждении фаза В превращалась в фазу А при температуре T_c . В твердых телах подвижность атомов слишком мала, чтобы кинетика могла удовлетворять требованиям термодинамики, и это обуславливает заметное отклонение от идеального поведения. Обычно для реализации перехода необходимо некоторое переохлаждение, ΔT . В некоторых случаях ΔT может составлять доли градуса, в других — достигать нескольких сотен градусов, в зависимости от структурных изменений, сопутствующих превращению. Идеальное и наблюдаемое поведение противопоставлены на рис. 4.6.

Если превращение происходит при температуре превращения T_c , оно считается обратимым в том смысле, что один и тот же путь может быть проделан как при нагревании, так и при охлаждении (рис. 4.6, *a*). Если же требуется значительное переохлаждение, переход является необратимым, и при охлаждении и нагревании будет происходить при разных температурах. Для превращений, с замедленностью которых связано отклонение от термодинамически идеального поведения, температура перехода опреде-

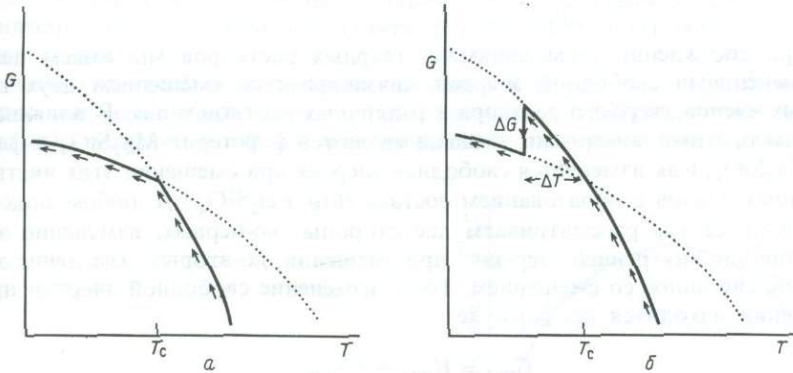


Рис. 4.6. *a* – обратимый переход фазы В в фазу А в равновесных условиях. *б* – путь перехода фазы В в фазу А в необратимых условиях, вызванных переохлаждением ΔT .

ляется прежде всего кинетикой. Температура, при которой реально происходит переход, будет зависеть от скорости охлаждения (или нагревания). Это обстоятельство мы будем детально обсуждать в следующей главе, поскольку оно дает ключ к пониманию термической истории минералов путем изучения их превращений.

Влияние температуры переохлаждения ΔT заключается в создании движущей силы для превращения, ΔG . По мере увеличения ΔT движущая сила также возрастает, так что можно было бы ожидать, что при более низких температурах преобразование будет происходить быстрее. Однако подвижность атомов очень быстро понижается с падением температуры, и увеличению ΔG противостоит растущая замедленность перехода. Для переходов, происходящих при повышении температуры, необходимая степень перегрева может быть значительно меньше, так как повышение температуры увеличивает подвижность атомов и таким образом благоприятствует переходу.

Это отклонение от идеального поведения, описанное для простых полиморфных переходов, характерно для всех минералогически интересных процессов. Следует обратить внимание на механизм, с помощью которого происходит переход; почти во всех случаях, какие были описаны, реальное поведение минерала оказывается необратимым. Такие превращения считаются происходящими в неравновесных условиях, так как в этих процессах свободная энергия не является минимальной.

В предыдущих главах мы выяснили, что наиболее характерный признак структур минералов при высоких температурах — наличие твердых растворов. Объектом нашего внимания в первую очередь будет поведение таких твердых растворов при охлаждении, и в следующем разделе мы представим простую термодинамическую модель, описывающую твердые растворы и их поведение при охлаждении.

4.4. Твердые растворы

При обсуждении термодинамики твердых растворов мы имеем дело с изменениями свободной энергии, связанными со смешением двух конечных членов твердого раствора в различных соотношениях. В оливинах, например, этими конечными членами являются форстерит Mg_2SiO_4 и фаялит Fe_2SiO_4 . Как изменяется свободная энергия при смешении этих чистых конечных членов с образованием состава $(Mg, Fe)_2SiO_4$? В любом подобном вопросе мы рассматриваем две стороны: во-первых, изменение энтальпии или внутренней энергии¹ при смешении; во-вторых, изменение энтропии, связанное со смешением. Тогда изменение свободной энергии при смешении находится по формуле

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}.$$

В совершенных твердых растворах оба минерала, являющихся конечными членами, будут иметь одинаковую структуру и очень близкие размеры элементарных ячеек, так что взаимозамена пары атомов вызывает небольшие напряжения в структуре. Такими парами могут быть Fe и Mg в оливинах или Ca и Mg в пироксенах. Обозначим пару взаимозаменяемых атомов А и В. В твердом растворе А и В распределены по позициям в кристалле случайным образом. Простая термодинамическая модель, которую мы сейчас рассмотрим, позволит нам предсказывать поведение твердого раствора при охлаждении.

4.4.1. Свободная энергия твердых растворов. Рассмотрим прежде всего изменение энтропии при смешении А и В. Примем, что имеется всего N позиций, по которым надо распределить всего N атомов. Если число атомов А равно xN , то число атомов В равно $(1-x)N$, где x может быть любым числом от 0 до 1. Количество способов, которыми xN атомов А и $(1-x)N$ атомов В могут быть размещены среди N позиций, и представляет собой меру конфигурационной энтропии смешения (ΔS):

$$\text{число перестановок} = \frac{N!}{(xN)![(1-x)N]!},$$

¹ Для твердого тела при атмосферном давлении нет существенной разницы между свободной энергией Гиббса G и свободной энергией Гельмгольца F или между энтальпией H и внутренней энергией E , поскольку член PV пренебрежимо мал. Поэтому мы будем говорить об изменении внутренней энергии при смешении, но обозначать ее H , чтобы всегда можно было использовать свободную энергию Гиббса G .

а конфигурационная энтропия $(\Delta S) = k \log_e \omega = k \log_e \frac{N!}{(xN)! [(1-x)N]!}$.

С помощью теоремы Стирлинга ($\log_e N! = N \log_e N - N$) это выражение можно упростить:

конфигурационная энтропия $(\Delta S) = -Nk \{x \log_e x + (1-x) \log_e (1-x)\}$.

Если мы берем моль атомных позиций, то N представляет собой число Авогадро, и мы можем подставить $R = Nk = 1,98$ кал/(К·моль) (газовая постоянная).

Заметьте, что S положительна, так как x и $(1-x)$ — дроби. Полученное выше значение S представляет собой изменение конфигурационной энтропии при смешении А и В, так как величины S для чистых конечных членов

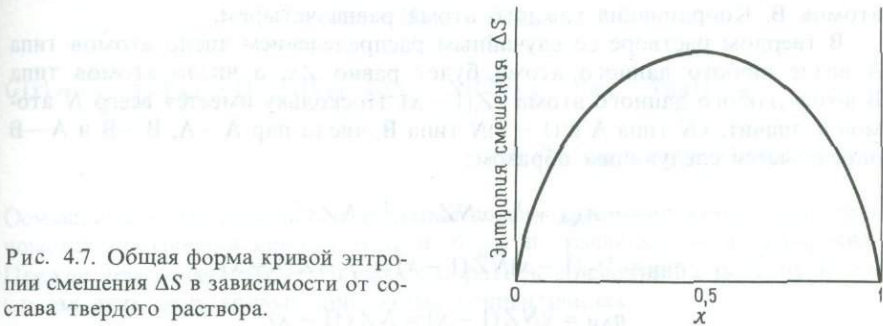


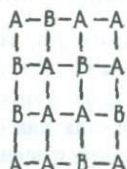
Рис. 4.7. Общая форма кривой энтропии смешения ΔS в зависимости от состава твердого раствора.

равны единицам. В таком случае это выражение является мерой избыточной энтропии, появившейся в результате смешения, и оно всегда положительно. Член $-TS_{\text{mix}}$ в уравнении свободной энергии, следовательно, отрицателен. Кривая энтропии смешения в зависимости от состава приведена на рис. 4.7. Она симметрична относительно точки $x = 0,5$, где энтропия смешения максимальна.

Теперь мы рассмотрим изменение внутренней энергии или энтальпии нашего минерала при смешении двух атомов конечных членов А и В. Воспользуемся моделью, в которой принимается, что внутренняя энергия промежуточного состава, содержащего атомы А и В, возникает целиком за счет взаимодействия между ближайшими соседними парами и что это взаимодействие не зависит от того, какого типа другие ближайшие соседи окружают данный атом. Строго говоря, это — довольно грубое приближение, но нашим целям оно послужит.

Для этой модели ближайшего окружения можно выделить три типа энергий взаимодействия: V_{AA} — энергия взаимодействия ближайших соседних атомов А, или А—А-связи; V_{BB} — энергия взаимодействия между ближайшими атомами В; V_{AB} — энергия взаимодействия ближайших соседей

А и В. Для оценки внутренней энергии смешения нам необходимо знать количество пар каждого типа. Сюда входит знание количества имеющихся А и В и общего числа ближайших соседей вокруг любого отдельного атома. Снова примем, что при общем числе N позиций имеется xN атомов А и $(1-x)N$ атомов В и что число ближайших соседних атомов вокруг каждого атома равно Z . В качестве простого примера рассмотрим двумерное расположение А и В:



В этом случае $N = 16$, $x = 0,625$, так что имеется десять атомов А и шесть атомов В. Координация каждого атома равна четырем.

В твердом растворе со случайным распределением число атомов типа А возле любого данного атома будет равно Zx , а число атомов типа В возле любого данного атома $-Z(1-x)$. Поскольку имеется всего N атомов и, значит, xN типа А и $(1-x)N$ типа В, число пар А—А, В—В и А—В определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}
 n_{AA} &= \frac{1}{2} xNZx = \frac{1}{2} NZx^2, \\
 n_{BB} &= \frac{1}{2} (1-x)NZ(1-x) = \frac{1}{2} NZ(1-x)^2, \\
 n_{AB} &= xNZ(1-x) = NZx(1-x).
 \end{aligned}$$

В формуле для n_{AA} коэффициент $\frac{1}{2}$ появляется по той причине, что мы считаем для каждого отдельного атома А число ближайших соседей, которые тоже представляют собой А, т.е. каждая связь А—А оказывается посчитанной дважды, так что мы должны NZx^2 разделить на 2. То же самое относится и к парам ВВ.

Если принять, что энергия смешения является суммой всех энергий взаимодействия между ближайшими соседями, то

$$\begin{aligned}
 \text{общая энергия} &= \frac{ZN}{2} [x^2V_{AA} + (1-x)^2V_{BB} + 2x(1-x)V_{AB}] = \\
 &= \frac{ZN}{2} [xV_{AA} + (1-x)V_{BB} + x(1-x)(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})].
 \end{aligned}$$

В этом выражении первые два члена $\frac{1}{2} NZxV_{AA}$ и $\frac{1}{2} NZ(1-x)V_{BB}$ дают энергии чистых конечных членов до смешения. Таким образом знак третьего члена $\frac{1}{2} NZx(1-x)(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})$ определяет, будет энергия твердого раствора выше или ниже энергии отдельных компонентов. Член $(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})$ отражает три возможных варианта поведения атомов

А и В в твердом растворе: аналогичные атомы притягивают друг друга, разнородные атомы притягивают друг друга, оба типа атомов одинаково притягивают друг друга.

Случай 1 имеет место, когда $2V_{AB} > V_{AA} + V_{BB}$; другими словами, замена связей А—А и В—В связями А—В увеличивает внутреннюю энергию твердого раствора, и H_{mix} положительна. В случае 2 имеем $2V_{AB} < V_{AA} + V_{BB}$: это указывает на тенденцию к образованию упорядоченного соединения с наибольшим числом связей А—В, и H_{mix} отрицательна. Если $2V_{AB} = V_{AA} + V_{BB}$, то $H_{\text{mix}} = 0$ и твердый раствор называется идеальным, а его внутренняя энергия не зависит от распределения атомов.

Комбинирование уравнений изменения энтропии при смешении и изменения внутренней энергии при смешении дает сетку изменений свободной энергии в пределах этой модели. Поскольку изменение свободной энергии зависит от состава x , можно записать:

$$G(x) = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}},$$

$$G(x) = \frac{ZN}{2} [xV_{AA} + (1-x)V_{BB} + x(1-x)(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})] - RT[x \log_e x + (1-x) \log_e (1-x)].$$

Осмысливать это довольно нескладное на вид уравнение лучше всего при помощи построения кривых H_{mix} и TS_{mix} и графического их сложения. Прежде чем делать это, есть смысл обратить внимание на разницу в наклонах этих двух кривых при малых концентрациях:

$$\frac{dH_{\text{mix}}}{dx} \propto 1 - 2x,$$

$$\frac{dS_{\text{mix}}}{dx} \propto \log_e (1-x) - \log_e x.$$

Для значений x вблизи 0 и 1 наклон S_{mix} значительно больше, чем наклон H_{mix} , так что изменение свободной энергии определяется энтропийными членами и постоянно снижается малыми концентрациями второго компонента твердого раствора. Это объясняет, почему так трудно получать соединения, являющиеся чистыми конечными членами, не загрязненные другими атомами: небольшое количество примесей понижает свободную энергию, делая минерал более стабильным.

На рис. 4.8 показаны эти две кривые H_{mix} и $-TS_{\text{mix}}$ и суммарная кривая $G(x)$ для трех случаев $H_{\text{mix}} = 0$, $H_{\text{mix}} < 0$ и $H_{\text{mix}} > 0$. В первых двух случаях свободная энергия твердого раствора всегда ниже, чем свободная энергия конечных членов по отдельности, и этот твердый раствор останется гомогенным. В случае 2 твердый раствор не будет идеальным, так как между атомами А и В существует притяжение. Если притяжение очень сильное, может образоваться упорядоченное соединение, в структуре кото-

рого атомы А и В будут чередоваться. Для такого случая используемая здесь модель непригодна, так как первоначально была принята идеальная энтропия смешения. Если А и В каким-то образом упорядочиваются, энтропия очень быстро понижается, и плавная кривая, наподобие изображенной на рис. 4.7, становится неприемлемой. К тем случаям, когда происходит упорядочение, мы вернемся в следующем разделе, а сейчас обратимся к важному случаю, когда $H_{\text{mix}} > 0$ и, следовательно, разнородные атомы имеют тенденцию ко взаимному отталкиванию.

Как показано на рис. 4.8, в, кривая $G(x)$ не всегда отрицательна. Для некоторой области составов свободная энергия твердого раствора оказы-

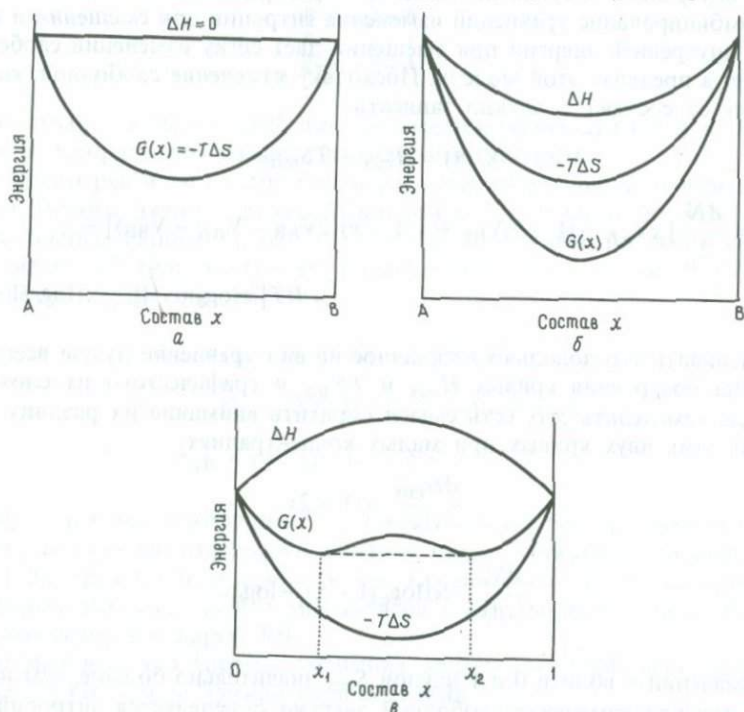


Рис. 4.8. Кривые зависимости ΔH , $-T\Delta S$ и $G(x)$ от состава в трех различных случаях: а—когда $2V_{AB} = V_{AA} + V_{BB}$, т.е. $\Delta H = 0$; б—когда $2V_{AB} < V_{AA} + V_{BB}$, т.е. $\Delta H < 0$; в—когда $2V_{AB} > V_{AA} + V_{BB}$, т.е. $\Delta H > 0$. *Примечание:* ΔH и H_{mix} в этом случае эквивалентны.

вается выше, чем для других, и такие составы будут иметь тенденцию к распаду. Рассмотрим рис. 4.8, в. Для значений x от 0 до x_1 твердый раствор остается гомогенным, поскольку кривая G обращена вогнутостью вверх; то же справедливо для составов от x_2 до 1. Однако для значений x , лежащих между x_1 и x_2 , свободная энергия понизится, если первоначально гомогенный твердый раствор распадается на участки с составами x_1 и x_2 .

Касательная к кривой G , проведенная через эти два состава, определяет возможный минимум свободной энергии для любого валового состава между x_1 и x_2 . Это очень существенный общий вывод, и, чтобы его пояснить, снова обратимся к рис. 4.9. Для состава x_0 свободная энергия гомогенного твердого раствора будет G_0 . Общая касательная к двум минимумам кривой G определяет минимальную свободную энергию для составов, промежуточных между этими минимумами. Таким образом, для состава x_0 минимальная свободная энергия будет G_1 . Чтобы достичь значения

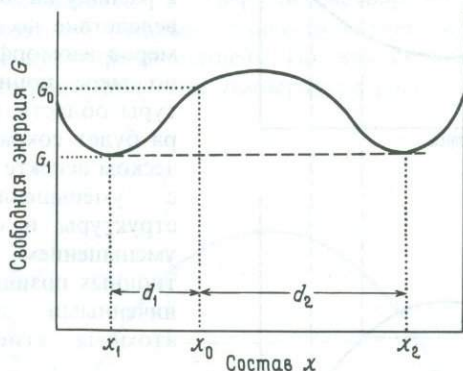


Рис. 4.9. Вид кривой $G-x$ твердого раствора при определенной температуре для случая $H_{\text{mix}} > 0$.

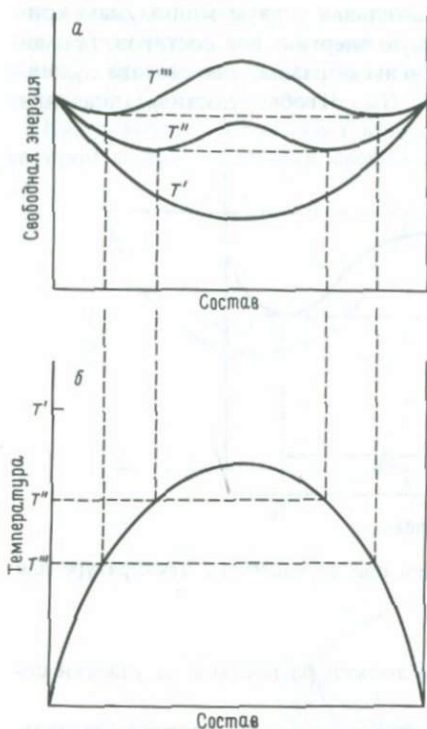
свободной энергии G_1 , твердый раствор должен распасться на участки состава x_1 и x_2 .

Пропорции двух фаз x_1 и x_2 , образовавшихся в этом процессе распада, зависят от состава x_0 . Для расчета можно использовать простое правило рычага. Из рис. 4.9:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\text{количество фазы состава } x_2}{\text{количество фазы состава } x_1}.$$

4.4.2. Влияние температуры на кривую $G(x)$. Из диаграммы на рис. 4.9 можно было вывести наиболее стабильные составы фаз, присутствующих при данной температуре. Влияние изменения температуры проявляется в изменении вида кривой $-TS_{\text{mix}}$, а следовательно, и кривой $G(x)$. При высоких температурах преобладает энтропийный член и кривая $G(x)$ на всем протяжении будет выпуклой книзу, т.е. при всех составах будет стабильным гомогенный твердый раствор. По мере падения температуры энтропийный член уменьшается и TS_{mix} превышает H_{mix} только в разбавленных растворах (где $x \approx 0$ или 1). Таким образом, появляется область промежуточных составов, где существует тенденция к несмесимости. При дальнейшем падении температуры несмесимость охватывает все больший

интервал составов, и лишь очень разбавленные растворы остаются устойчивыми как единая фаза. На рис. 4.10, а построены кривые $G(x)$ для трех температур $T' > T'' > T'''$.



Эта модель иллюстрирует общий принцип, обсуждавшийся в предыдущей главе. Если стабильный при высоких температурах твердый раствор при низких температурах стремится к распаду на две фазы (скажем, вследствие несоответствия размеров изоморфных атомов), то по мере понижения температуры область твердого раствора будет сокращаться. В физическом аспекте это связывалось с уменьшением колебаний структуры и соответственным уменьшением размеров катионных позиций и более ограниченными допусками для атомных замещений. Данная

Рис. 4.10. а — кривые $G-x$ твердого раствора с $H_{\text{mix}} > 0$ при высоких температурах (T'), средних температурах (T'') и низких температурах (T'''); б — фазовая диаграмма системы, описанной на диаграмме а.

модель выражает это в простых понятиях термодинамики.

Мы вернемся к кривым $G(x)$ в следующей главе, где будем обсуждать реальный механизм, с помощью которого гомогенный твердый раствор распадается на две фазы различного состава. Затем мы познакомимся с другой диаграммой, которая прямо выводится из кривых $G(x)$ и более непосредственно используется при описании температурной зависимости твердых растворов.

4.5. Фазовая диаграмма

Относительное положение кривых свободной энергии при различных температурах определяет диапазон составов в однофазной и двухфазной областях при этих температурах. Как показано на рис. 4.10, б, точки, ограничивающие двухфазную область при любой температуре, могут быть непосредственно спроецированы с кривой G для этой температуры, и геометрическое место таких точек называется фазовой диаграммой. Погранич-

ная кривая на этой диаграмме, ограничивающая двухфазную область, называется сольвусом.

Нарисованная таким способом фазовая диаграмма отражает идеальную ситуацию, при которой фазовые изменения могут совершаться бесконечно долго, так что данный материал всегда достигнет конечного условия или равновесного состояния. Поэтому она называется равновесной фазовой диаграммой. Для иллюстрации идеального течения процесса в системе с простым сольвусом рассмотрим изменения, происходящие в гомогенном материале состава C_0 при охлаждении его от температуры выше сольвуса (рис. 4.11). При температуре T_1 твердый раствор состава C_0 находится в равновесии с бесконечно малым количеством твердого раствора состава C_1 (как показано пунктирной линией). Так как свободные энергии этих двух твердых растворов при этой температуре равны, то движущая сила

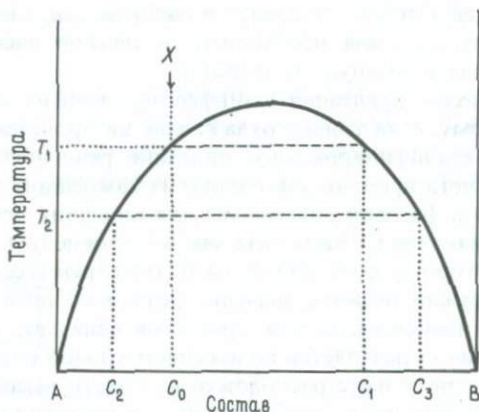


Рис. 4.11. Фазовая диаграмма с простым сольвусом.

для изменения состава C_0 отсутствует. При несколько более низкой температуре T_2 из первоначального состава выделится некоторое количество материала состава C_3 , что обеднит первоначальный состав в отношении компонента В (C_2). По мере дальнейшего охлаждения эти две фазы непрерывно регулируют свои составы, реагируя друг с другом; составы двух сосуществующих твердых растворов при любой данной температуре показаны горизонтальными пунктирными линиями (они называются коннодами). При самых низких температурах конечная фазовая смесь будет состоять из участков почти чистых А и В, и доля каждого из них будет определяться правилом рычага.

Это — идеальная ситуация. Практически в твердых телах она достигается очень редко. Если изучить описанный выше процесс, то можно выяснить причину этого. Во-первых, при температуре T_2 образуется небольшое количество второй фазы состава C_3 . Здесь возникают две проблемы. Так как состав этой второй фазы существенно отличается от первоначального

твердого раствора, параметры ее ячейки также, вероятно, будут отличаться, даже если эти структуры в основном близки. Этому способствует разница соответствующих ионных радиусов, которая может считаться причиной распада. Образование в матрице фазы-хозяина маленького участка с иными параметрами ячейки вызывает напряжение на поверхности раздела между этими двумя участками. Это напряжение будет стремиться подавить образование новой фазы. Чтобы противодействовать этому, необходимо увеличить движущую силу распада путем увеличения степени переохлаждения. Это уже означает, что мы отходим от равновесной фазовой диаграммы, и температуры, при которых процессы реально происходят, будут отличаться от предусмотренных фазовой диаграммой. Другая проблема заключается в том, что для образования второй фазы состава C_3 требуется диффузия значительных количеств компонента В в то место, где произошла нуклеация новой фазы. Диффузия в твердых телах вообще очень медленна, а во многих минералах в особенности, так что для достижения равновесных составов необходимо в течение очень длительного времени поддерживать нужную температуру.

Оба этих процесса — нуклеация и диффузия — зависят от температуры и времени, и поэтому, если только охлаждение не продолжается бесконечно долго, любое квалифицированное описание реального поведения системы потребует учета времени как одного из важнейших параметров. По этой причине польза фазовой диаграммы для описания реального поведения минералов ограничена. Ее польза заключается в том, что описывается состояние, к которому фаза или фазы будут стремиться в идеале. Это важно, если нам нужно оценить значение реального поведения.

Температурная зависимость этих процессов означает, что степень достижения равновесия определяется положением кривой сольвуса на температурной шкале. Если сольвус расположен в области высоких температур, вероятность по крайней мере приближения к равновесию гораздо выше, чем при низкотемпературном сольвусе, где диффузия может быть практически заморожена. Сольвус приходится на низкие температуры тогда, когда член H_{mix} имеет малую положительную величину, что в свою очередь возможно при довольно близких размерах изоморфных ионов. В таком случае твердые растворы при комнатных температурах будут сохраняться в метастабильном состоянии неопределенно долго. Аппаратура с очень высоким разрешением, каким является электронный микроскоп, часто обнаруживает признаки тонкомасштабного распада в минералах, которые кажутся гомогенными твердыми растворами.

Прежде чем приступить к более детальному рассмотрению реальных процессов, мы исследуем некоторые дополнительные свойства равновесных фазовых диаграмм.

4.5.1. Твердые растворы с простым сольвусом. Простой сольвус типа показанного на рис. 4.11 присущ системам, где два конечных члена имеют одинаковую структуру и твердый раствор образуется путем замещения катионов в позициях одного и того же типа. В этом случае мы сделали допущение, что кривая состав — H_{mix} симметрична, т. е. что энтальпия смешения, связанная с атомами А, окруженными В, такая же, как и для В, окру-

женных атомами А. Иначе говоря член взаимодействия $V_{AB} = V_{BA}$. Это определяет симметричный сольвус.

Примером бинарной системы с довольно симметричным сольвусом может служить система касситерит SnO_2 –рутил TiO_2 . Оба минерала

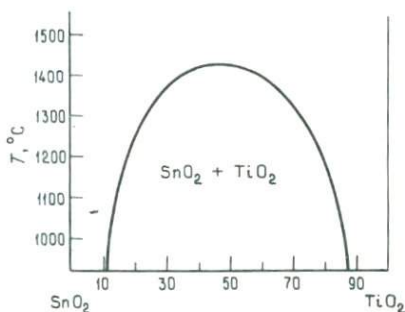


Рис. 4.12. Фазовая диаграмма субсолидуса в двойной системе SnO_2 – TiO_2 .

имеют близкую структуру, и замещение $\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$ происходит в катионных позициях с октаэдрической координацией. Близкие ионные радиусы (0,71 Å для Sn^{4+} и 0,68 Å для Ti^{4+}) допускают образование полного твердого раствора при температурах свыше $\sim 1430^\circ\text{C}$ (рис. 4.12).

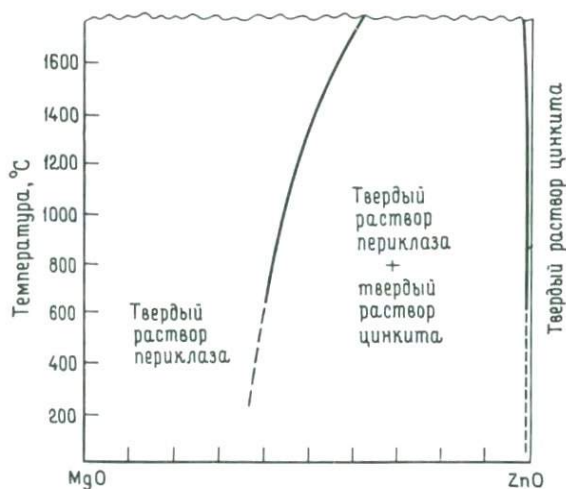


Рис. 4.13. Фазовая диаграмма субсолидуса в двойной системе MgO – ZnO .

Считая, что образование симметричного сольвуса [рис. 4.10,б] зависит от работы простой модели взаимодействия ближайших соседей, можно ожидать, что во многих системах будут наблюдаться некоторые отклонения. Замещающие друг друга катионы никогда не бывают идентичными, и различие в их электроотрицательности или в структурах конечных чле-

нов отразится на энтальпии смешения, которая не будет симметричной функцией состава, т.е. $V_{AB} \neq V_{BA}$. Сольвус тогда будет несимметричным.

Близкий к крайнему пример дает система периклаз MgO —цинкит ZnO , показанная на рис. 4.13. В то время как Zn достаточно легко может входить в структуру периклаза типа $NaCl$, для Mg в структуре цинкита вюртцитового типа возможно лишь ограниченное вхождение. Это вызывает резкую асимметрию сольвуса MgO — ZnO .

В большинстве интересующих нас бинарных минеральных систем один или оба конечных члена при охлаждении подвергаются полиморфным превращениям, при этом в фазовую диаграмму вносится дальнейшее усложнение, что и будет обсуждаться в следующем разделе.

4.5.2. Случай, когда один конечный член испытывает полиморфное превращение. До сих пор мы имели дело с простейшими системами, где два конечных члена A и B имеют очень близкие структуры и степень смесимости между ними одинаково уменьшается с температурой. В качестве примера более сложной ситуации рассмотрим случай, когда один из конечных членов (скажем, A) при некоторой температуре T_c испытывает полиморфное превращение в другую структуру. Высокотемпературную форму, существующую выше T_c , обозначим A_a , а низкотемпературную, образующуюся ниже T_c , как A_b . При высоких температурах имеется полный твердый раствор между A_a и другим конечным членом B , точно так же, как и в предыдущем примере. Изменение в структуре A (от A_a к A_b) имеет два последствия: во-первых, для составов между A_b и B нельзя больше провести единой кривой G , а во-вторых, степень смесимости между A_b и B , вероятно, будет меньше, чем между A_a и B , даже при близких температурах из-за различия структур этих конечных членов.

Данную ситуацию можно проиллюстрировать с помощью схематических кривых G . Имеются две кривых, одна для твердого раствора A_a — B , а другая для твердого раствора A_b . Примем, что твердый раствор A_a — B , полный при высоких температурах, при более низких температурах ограничен сольвусом, поскольку область смесимости между A_b и B сильно сократилась. При температурах выше T_c (рис. 4.14, а) кривая G твердого раствора A_a — B для всех составов располагается ниже кривой твердого раствора A_b — B , т.е. твердый раствор A_a — B на всем диапазоне составов стабилен. Обратите внимание на разный вид двух кривых, отражающих диапазоны твердого раствора.

По мере падения температуры относительное положение этих кривых меняется таким образом, что при температуре T_1 , которая ниже T_c , кривая A_b — B для некоторых составов оказывается ниже кривой A_a — B (рис. 4.14, б). Однофазные или двухфазные смеси с минимальной свободной энергией для каждого состава можно определить, проведя касательную к обеим кривым. На рис. 4.14, б эта касательная фиксирует два состава x_a и x_b , между которыми стабильна двухфазная смесь. Составы, которые богаче компонентом A , чем x_a , и составы, которые богаче компонентом B , чем x_b , стабильны как однофазные. С помощью такого же построения, какое было показано в предыдущем разделе, можно связать эти G -кривые с фазовой диаграммой при температуре T_1 , как показано на рис. 4.15.

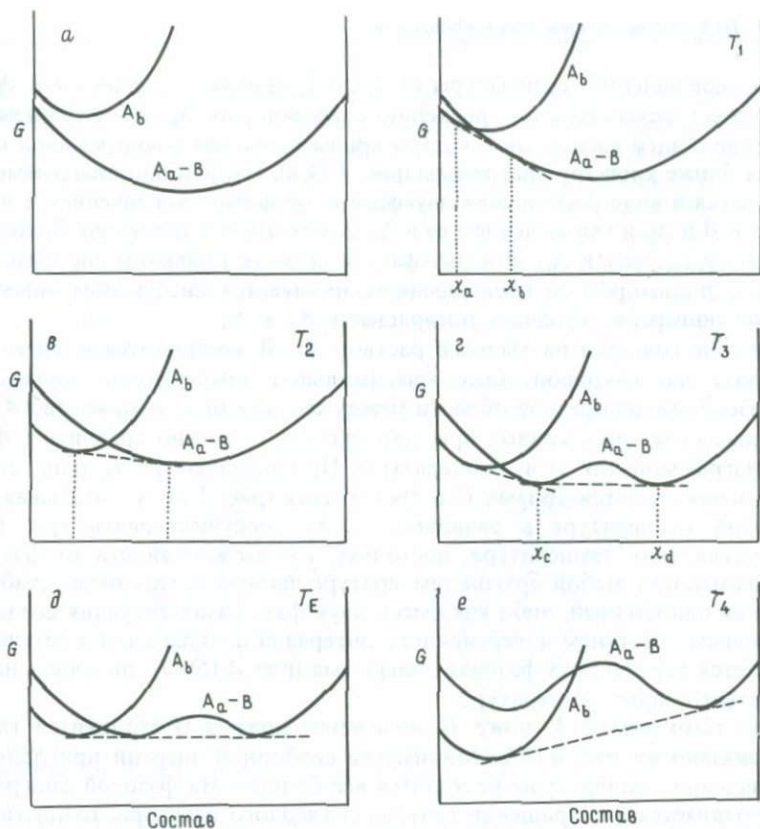
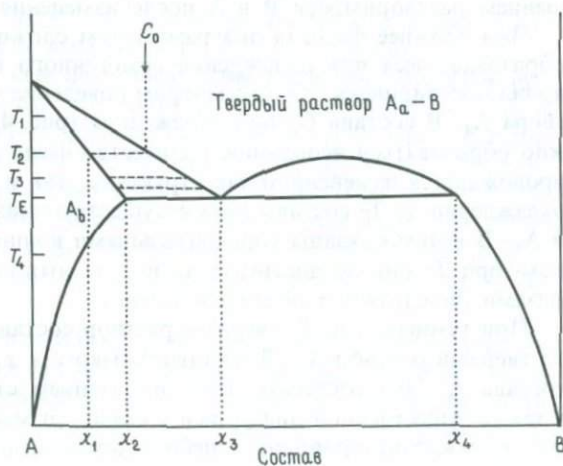


Рис. 4.14. Серия кривых свободная энергия–состав для двух фаз: A_b и твердого раствора A_a-B при нескольких температурах $T_1 \rightarrow T_4$, на основе которых составлена фазовая диаграмма, изображенная на рис. 4.15.

Рис. 4.15. Равновесная фазовая диаграмма, где один из конечных членов испытывает полиморфное превращение. Место пересечения инверсионного интервала с сольвусом представляет собой эвтектидную точку (при температуре T_E).



По мере падения температуры от T_1 до T_2 кривая G для составов A_b – B продолжает опускаться по сравнению с кривой для A_a – B . Это вызывает вращение общей касательной к двум кривым, причем точки касания сдвигаются ближе к центру диаграммы (рис. 4.14, в). На фазовой диаграмме это отражается в виде расширения двухфазной области с увеличением растворимости B в A_b и уменьшением ее в A_a . Заметьте, что B все еще более растворимо в A_a , чем в A_b . Эта двухфазная область бинарной системы, связанная с полиморфным превращением, называется интервалом инверсии; термин «инверсия» означает превращение A_a в A_b .

Влияние сольвуса на твердый раствор A_a – B заключается в изменении кривизны его G -кривой ниже максимальной температуры сольвуса и в образовании двухфазной области между составами x_c и x_d на рис. 4.14, г. Изображенные здесь кривые при температуре T_3 можно сравнить с фазовой диаграммой для этой температуры. При температуре T_E одна общая касательная касается кривых G в трех точках (рис. 4.14, д), показывая, что при этой температуре в равновесии могут сосуществовать три фазы. Это – уникальная температура, поскольку, как можно видеть из фазовой диаграммы, при любой другой температуре данный состав будет стабилен либо как однофазный, либо как смесь двух фаз. Такая ситуация создается суммарным действием инверсионного интервала и сольвуса, и в результате получается характерная фазовая диаграмма (рис. 4.15). T_E получила название эвтектидной температуры.

При температуре T_4 ниже T_E положение кривых G становится таким, как показано на рис. 4.14, е. Минимумы свободной энергии при дальнейшем падении температуры расходятся все больше. На фазовой диаграмме это проявляется в сокращении интервала твердого раствора, точно так же как и при простом сольвусе.

Заметьте, что влияние полиморфного превращения на компонент A выразилось в появлении на фазовой диаграмме инверсионного интервала и в образовании заметно асимметричного сольвуса в связи с резким уменьшением растворимости B в A после изменения структуры.

Чем сложнее фазовая диаграмма, тем сложнее будут микроструктуры, образовавшиеся при охлаждении гомогенного твердого раствора. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим поведение гомогенного твердого раствора A_a – B состава C_0 при охлаждении (рис. 4.15). В идеале при T_2 должно образоваться небольшое количество фазы A_b – B состава x_1 . Это сопровождается изменением как структуры, так и состава. При дальнейшем охлаждении до T_E составы двух сосуществующих твердых растворов A_b – B и A_a – B взаимосвязаны горизонтальными коннодами (пунктирные линии), пока при T_E они не достигнут x_2 и x_3 ; соотношение между этими двумя фазами определяется правилом рычага.

При температуре T_E твердый раствор состава x_3 начинает разлагаться на твердый раствор A_b – B состава близкого к x_2 и твердый раствор A_a – B состава x_4 . Это сопровождается изменением структуры в одной из фаз, а также существенной диффузией в связи с изменением химизма. Дальнейшее охлаждение приводит к небольшим изменениям состава фаз.

Микроструктуры, наблюдающиеся при такой последовательности превращений, будут зависеть от природы структурных изменений в А, но еще больше от диапазона сохранения равновесия в процессе охлаждения. Рис. 4.16 показывает в общем виде последовательность микроструктур, которые могут образоваться в такой системе при охлаждении. Фаза A_b изображена в виде ориентированных пластинок распада в матрице твердого раствора $A_a - B$ просто в качестве иллюстрации. Морфология таких структур распада зависит от участвующих структур и будет обсуждаться в следующей главе. Этот рисунок, впрочем, действительно отражает двухстадийное образование фазы $A_b - B$.

По мере усложнения равновесной фазовой диаграммы возрастает также и вероятность отклонений от равновесия благодаря большому числу

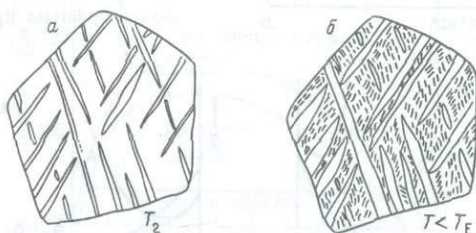


Рис. 4.16. Общая форма равновесной микроструктуры, возникшей при охлаждении фазы состава C_0 (рис. 4.15). Пластины A_b образуются в твердом растворе, который при температуре T_E разлагается на сростания A_b и В.

происходящих превращений. Чтобы предсказать характер микроструктур, возникающих, когда система ведет себя не в соответствии с предписаниями термодинамики, необходимо изучить природу и возможные механизмы каждого превращения, с которым можно столкнуться при охлаждении, а также оценить влияние на конечный результат различных скоростей охлаждения. Как мы увидим позже, образовавшаяся микроструктура может мало напоминать ту, которая выводится из фазовой диаграммы.

4.5.3. Случай, когда оба конечных члена испытывают полиморфное превращение. Когда полиморфные превращения испытывают оба конечных члена, инверсионные интервалы появляются на обоих концах фазовой диаграммы, как показано на рис. 4.17. Чтобы проиллюстрировать влияние охлаждения на свободные энергии фаз, нужны три кривые $G(x)$: одна для высокотемпературного твердого раствора $A_a - B_a$ и еще две для более низкотемпературных фаз A_b и B_b . На фазовой диаграмме (рис. 4.18, а-з) показаны относительные положения этих кривых при температурах T_1 , T_2 , T_E и T_4 .

При температуре T_1 кривая $G(x)$ для высокотемпературного твердого раствора располагается ниже кривых остальных двух фаз для всех составов. При T_2 построение общей касательной выявляет пять различных областей составов. Пределы составов одно- и двухфазных полей показаны на рис. 4.18, б. При T_E все три фазы находятся в равновесии, и при этой эвтек-

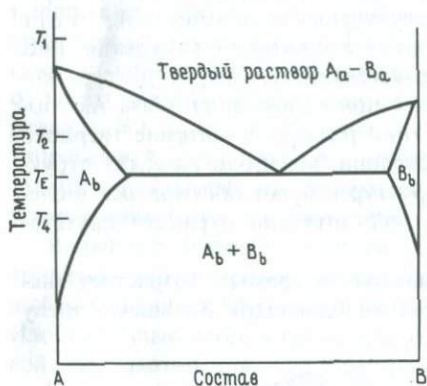


Рис. 4.17. Эвтектидная фазовая диаграмма, на которой оба конечных члена А и В подвергаются полиморфным превращениям.

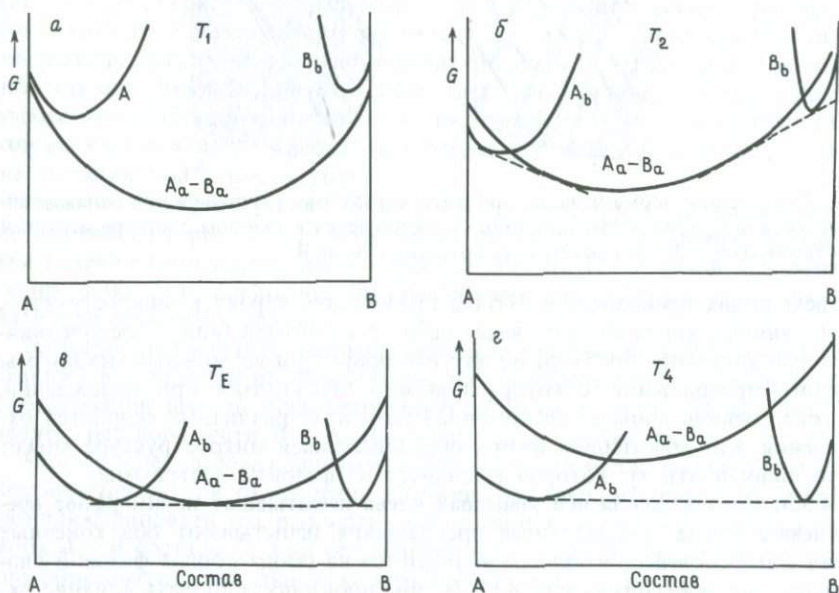


Рис. 4.18. Серия кривых свободная энергия—состав при температурах T_1 , T_2 , T_E и T_4 , соответствующих равновесной фазовой диаграмме, изображенной на рис. 4.17.

тоидной температуре составы этих трех фаз также уникальны. При более низкой температуре T_4 наиболее стабильной ассоциацией на большей части интервала составов является двухфазная смесь A_β и B_β , а состав каждой из этих фаз определяется общей касательной, показанной на рис. 4.18, г пунктиром.

Пример: фазовая диаграмма щелочных полевых шпатов. Щелочные по-

левые шпаты дают минералогический пример фазовой диаграммы, в которой оба конечных члена испытывают при охлаждении полиморфные превращения. При высоких температурах оба конечных члена, моноклинный альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и санидин KAlSi_3O_8 , изоструктурны и между ними существует непрерывный твердый раствор (рис. 4.19). Как мы описывали в предыдущей главе, на поведение щелочных полевых шпатов при охлаждении оказывают влияние два фактора. Во-первых, сжатие Si-Al-каркаса вокруг небольших атомов Na в богатых Na полевых шпатах приводит

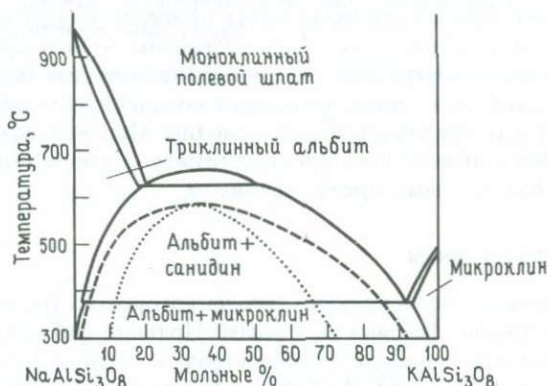


Рис. 4.19. Равновесная фазовая диаграмма субсолидуса щелочных полевых шпатов.

к образованию триклинной структуры. В чисто Na-полевом шпате это превращение происходит при высокой температуре (около 1100°C). По мере замещения Na^+ на K^+ в моноклинной структуре эта температура снижается. Вторым фактором является упорядочение Al и Si в тетраэдрических позициях. В Na-полевых шпатах это упорядочение происходит в триклинной структуре. В K-полевых шпатах нет такого структурного сжатия, как в Na-полевых шпатах, благодаря большому размеру иона K^+ , и упорядочение Si и Al происходит в моноклинной структуре. Упорядочение Si и Al приводит к снижению симметрии K-полевых шпатов до триклинной. Это происходит при температуре около 500°C .

На фазовой диаграмме показаны оба этих полиморфных превращения конечных членов и связанные с ними инверсионные интервалы. Обратите внимание, что, как только богатый Na полевой шпат сжимается до триклинной симметрии, интервал его твердого раствора с K-полевым шпатом сильно сужается. В триклинных Na-полевых шпатах катионные позиции щелочного иона уменьшаются в размере, сильно мешая широкому замещению более крупными ионами K^+ .

Распределение фаз, или микроструктура, возникающая при охлаждении высокотемпературного твердого раствора, зависит прежде всего от валового состава, а во-вторых, от степени достижения равновесия при охлаждении, т.е. от скорости охлаждения. Из фазовой диаграммы можно видеть,

что в равновесных условиях для состава X сначала происходит разделение атомов калия и натрия с образованием двухфазных прорастаний. При более низкой температуре богатые Na участки приобретают триклинную симметрию — микроструктура, возникшая при этом переходе, будет описана позже. Наконец, богатые K участки также стремятся перейти в триклинную форму в связи с тенденцией атомов Al и Si упорядочиться в каркасе. Конечная микроструктура отражает пространственные и временные соотношения между этими процессами.

Когда учитывается влияние на микроструктуру скорости охлаждения, возможные неравновесные процессы могут привести к образованию очень сложных структур, которые могут быть разгаданы только при знании как равновесной фазовой диаграммы, так и механизмов действовавших процессов. Такие структуры, однако, потенциально могут быть исключительно полезны как индикаторы геологических условий. Мы вернемся к этой теме после обсуждения соответствующих механизмов и типов микроструктур, образующихся при фазовых превращениях.

4.6. Правило фаз Гиббса

Здесь уместно упомянуть правило фаз, на которое часто ссылаются при обычном рассмотрении фазовых диаграмм. Правило фаз связывает число компонентов системы¹, число имеющихся фаз¹ и число переменных, определяющих состояние системы. В наших примерах мы имели дело с двухкомпонентными системами, т.е. с компонентами A и B, а единственным переменным была температура. При постоянном давлении правило фаз записывается как

$$P + F = C + 1,$$

где P — число фаз, F — число переменных (или степеней свободы) и C — число компонентов.

Из этого правила можно видеть, что существует только единственная температура, при которой могут сосуществовать три фазы: $3 + 0 = 2 + 1$. В этом случае система не имеет степеней свободы, так, как, если температура изменится, F станет равным 1 и число фаз сократится до двух. Эта инвариантная температура — эвтектоидная температура, показанная на фазовой диаграмме (рис. 4.17).

Соответствие правилу фаз обычно считается критерием равновесия, а отклонение от правила фаз показывает, что одна или больше из имеющихся фаз являются неравновесными. Например, на фазовой диаграмме

¹ Термины «фазы» и «компоненты» определяются следующим образом. Гетерогенная система состоит из двух или более гомогенных частей, имеющих различные физические или химические свойства. Эти гомогенные участки называются «фазами», и каждая фаза отделяется от других некоторой поверхностью раздела. Числом «компонентов» системы считается наименьшее число независимых переменных составляющих, которое может быть использовано для выражения состава каждой фазы.

(рис. 4.17) ниже T_E стабильно сосуществовать могут только две фазы. Если вследствие замедленной кинетики часть твердого раствора A_a-B_a сохранится ниже этой температуры, то число фаз будет равно трем — ситуация, запрещенная правилом фаз. Правило фаз можно, следовательно, использовать для проверки правильности фазовых диаграмм, построенных по экспериментальным данным, а также для того, чтобы с одного взгляда сказать, является ли наблюдаемая ассоциация фаз равновесной.

4.7. Кривые свободная энергия — состав и отклонения от равновесного поведения

G -кривые очень полезны как ключ для понимания поведения системы, не находящейся в равновесии. В качестве простой иллюстрации этого положения рассмотрим рис. 4.20, по существу повторяющий рис. 4.18, г. Стабильная равновесная ассоциация — двухфазная смесь A_b состава x_1 и B_b состава x_2 . Ясно, что фаза A_a-B_a со структурой высокотемпературного

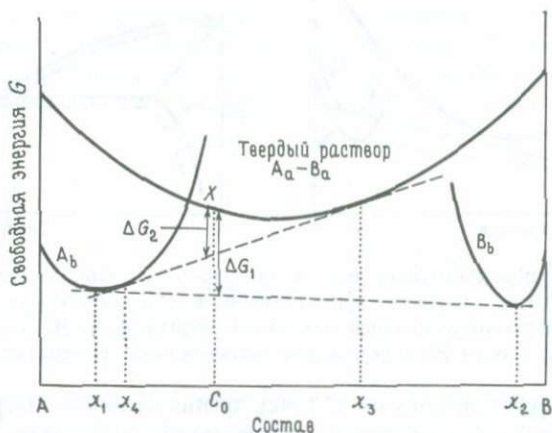


Рис. 4.20. Кривые свободная энергия — состав для фаз при температуре T_4 (рис. 4.17). Твердый раствор состава X может понизить свою свободную энергию либо на величину ΔG_1 за счет разложения на $A_b + B_b$, либо на величину ΔG_2 за счет распада только одной из фаз — конечных членов A_b .

твердого раствора с составом C_0 (на рис. 4.20 помечена X) нестабильна по отношению к этой паре. Если же такой высокотемпературный твердый раствор вследствие, например, очень быстрого охлаждения сохраняется до температуры ниже T_4 и затем выдерживается при этой температуре, возможны два варианта поведения.

Наиболее стабильный вариант заключается в разложении на составы x_1 и x_2 . Это потребует значительного перераспределения атомов в связи с большим различием составов, а также структурных изменений, необходимых для образования двух новых фаз. Понижение свободной энергии

для этого процесса показано в виде ΔG_1 . Другой вариант поведения, сопровождающийся меньшим понижением свободной энергии, но зато меньшим перераспределением атомов (меньшая разница в составах и структурные изменения только в одной из фаз), заключается в разложении C_0 на A_b состава x_4 и твердый раствор A_a-B_a состава x_3 . Эти составы определяются общей касательной к этим двум фазам. Понижение свободной энергии для этого процесса показано в виде ΔG_2 .

В отношении этого второго процесса следует сделать важное замечание: хотя понижение свободной энергии здесь меньше, кинетика, по-видимому, более благоприятна, чем для равновесного процесса, так как амплитуда необходимых изменений меньше. Это вопрос, который будет повторяться вновь и вновь, и его нельзя решить, рассматривая только рав-

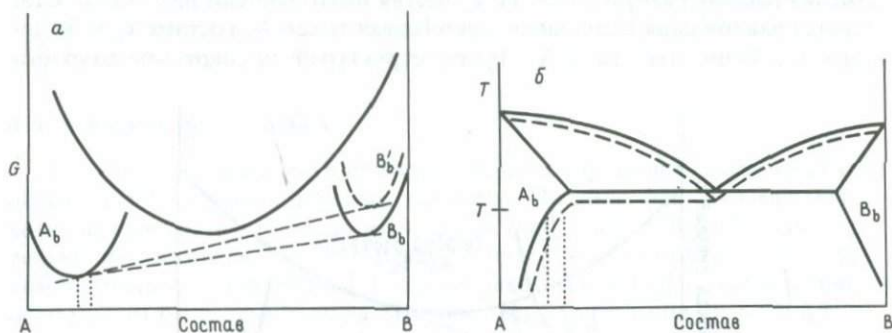


Рис. 4.21. *a*—кривые свободная энергия—состав, показывающие изменение свободной энергии фазы B_b в случае ее существования в виде тонких частичек; *б*—влияние на фазовую диаграмму возросшей свободной энергии фазы B_b , показывающее изменение растворимости B_b и понижение эвтектидной температуры.

новесную фазовую диаграмму. С точки зрения фазовой диаграммы второй процесс представляет собой расширение двухфазного поля $A_b-A_aB_a$ ниже T_E , т.е. ниже температуры, при которой стабилен твердый раствор A_a-B_a .

На практике имеется много причин для отклонения от идеального поведения системы, и в таких случаях для иллюстрации мы будем пользоваться кривыми G . Важно, следовательно, не упускать из виду сделанные здесь замечания и исследовать возможность неравновесного поведения с помощью диаграмм, подобных рис. 4.18.

В качестве второго примера применения кривых свободная энергия—состав к метастабильным системам рассмотрим ситуацию, напоминающую таковую на рис. 4.20 с той разницей, что фаза B_b при выделении из высокотемпературного твердого раствора образует очень тонкие частицы. Влияние этих тонких частиц заключается в привнесении существенного вклада поверхностной энергии в свободную энергию фазы B_b . На рис. 4.21, *a* это схематически показано пунктирной линией. Увеличение общей свободной энергии B_b означает, что положение общей касательной изме-

няется и точка касания на кривой A_B сдвигается вправо. Как можно видеть из рис. 4.21, б, это оказывает двойное влияние на фазовую диаграмму. Во-первых, фаза B_B , будучи в виде тонких частиц, больше растворима в фазе A_B (поскольку фазовая граница сдвигается вправо), а во-вторых, эвтектидная температура T_E понижается.

Несмотря на то что эти эффекты могут показаться незначительными, они иллюстрируют некоторые важные моменты, а именно, что морфология образующихся фаз имеет отношение к термодинамике и что менее стабильные фазы (такие, как тонкие частицы) более растворимы, чем более стабильные фазы. Мы вернемся к этому при более детальном обсуждении процессов превращения.

4.8. Превращения порядок–беспорядок

При нашем построении кривых свободная энергия–состав для твердых растворов мы рассмотрели три случая: когда H_{mix} положительна, когда H_{mix} равна нулю и когда H_{mix} отрицательна. Обсуждавшиеся до сих пор кривые G отвечают первому условию (H_{mix} положительна), т. е. два компонента А и В при охлаждении стремятся разделиться. Второе условие соответствует совершенному твердому раствору, который при охлаждении остается разупорядоченным. Последнее условие (H_{mix} отрицательное) озна-

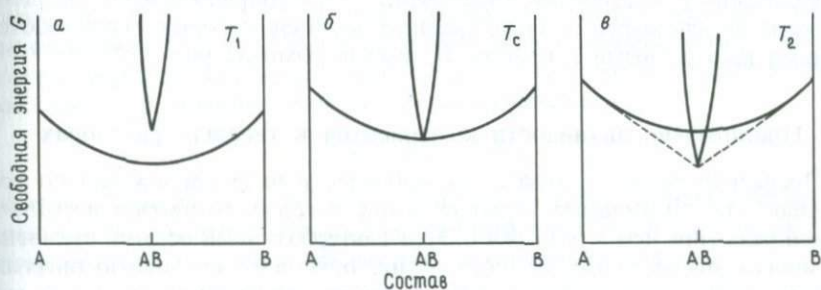


Рис. 4.22. Серия кривых свободная энергия–состав для твердого раствора и упорядоченного соединения АВ при температурах T_1 , T_c и T_2 , соответствующих фазовой диаграмме, изображенной на рис. 4.23.

чает тенденцию А и В притягиваться друг к другу и становится ближайшими соседями. Как мы упоминали в разд. 4.4.1, случай, когда H_{mix} имеет большую отрицательную величину, приводит к образованию упорядоченного соединения между конечными членами, и модель, которой мы пользовались при выводе кривых G , становится неприменимой. Упорядочение атомов А и В в структуре сильно уменьшает энтропийный член, и первоначальное допущение об идеальной энтропии смешения теряет силу.

Виды упорядоченных структур, которые могут быть получены из твердого раствора, зависят как от структуры, так и от состава высокотемпературной формы. Вообще говоря, если вновь рассмотреть нашу двухкомпо-

нентную систему А—В и принять, что полностью упорядоченное соединение АВ образуется при низких температурах, то можно начертить серию кривых G как для разупорядоченного твердого раствора, так и для упорядоченного соединения. Эти кривые для трех температур схематически показаны на рис. 4.22. Рис. 4.22, *а* показывает ситуацию выше температуры упорядочения, рис. 4.22, *б*—при температуре упорядочения, а рис. 4.22, *в*—ниже температуры упорядочения. На полученной в результа-



Рис. 4.23. Равновесная фазовая диаграмма системы, описанной на рис. 4.21.

те фазовой диаграмме (рис. 4.23) можно видеть узкое однофазное поле упорядоченного соединения, отделенное от разупорядоченного твердого раствора двухфазными полями, границы составов которых определяются общими касательными к кривым G , показанным на рис. 4.22.

4.9. Приложение: активности компонентов в твердых растворах

Последний раздел к этой главе добавлен в виде приложения по той причине, что он излагает термодинамику твердых растворов несколько в иной редакции, чем в разд. 4.4.1. Этот альтернативный подход, принятый во многих руководствах по петрологии, описывает свободную энергию смешения двух компонентов А и В с точки зрения их индивидуальных молярных вкладов свободной энергии.

Выраженная через молярные доли А и В (X_A и X_B) конфигурационная энтропия, связанная со смешением А и В, определяется следующим образом:

$$S = -R(X_A \log_e X_A + X_B \log_e X_B)$$

согласно уравнению (5.1), поскольку

$$X_B = 1 - X_A.$$

Для идеального твердого раствора, следовательно, свободная энергия смешения

$$\Delta G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} = RT(X_A \log_e X_A + X_B \log_e X_B),$$

поскольку

$$H_{\text{mix}} = 0.$$

Это можно записать в виде

$$\Delta G_{\text{mix}} = X_A RT \log_e X_A + X_B RT \log_e X_B.$$

Член $RT \log_e X_A$ представляет собой парциальную моляльную свободную энергию ΔG_A , т.е. увеличение свободной энергии при растворении одного моля А в твердом растворе. Аналогичным образом

$$\Delta \bar{G}_B = RT \log_e X_B.$$

Следовательно, свободная энергия смешения для идеального раствора может быть записана в виде

$$\Delta G_{\text{mix}} = X_A \Delta \bar{G}_A + X_B \Delta \bar{G}_B.$$

Это уравнение выражает общее изменение свободной энергии, связанное с идеальным смешением А и В, через молярные доли и парциальный моляльный вклад свободной энергии каждого компонента.

Когда энтальпия смешения не равна нулю, т.е. если атомы А и В обнаруживают некоторую предпочтительность либо к своим атомам, либо к противоположным, то будет наблюдаться большее или меньшее изменение свободной энергии ($\Delta \bar{G}_A$, $\Delta \bar{G}_B$) по сравнению с ожидаемым при идеальном растворении. Для неидеального твердого раствора изменение моляльной свободной энергии *не* определяется выражением

$$\Delta \bar{G}_A = RT \log_e X_A,$$

которое справедливо только для идеального раствора. Однако с целью сохранения формы этого простого соотношения мы вводим величину « a_A », известную под названием *активности* А в растворе, так что

$$\Delta \bar{G}_A = RT \log_e a_A,$$

$$\Delta \bar{G}_B = RT \log_e a_B.$$

Если обратиться к физическому смыслу, то при $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ более сильные связи между подобными атомами увеличивают эффективную концентрацию обоих компонентов в растворе по сравнению с их действительной моляльной концентрацией. Обратные соотношения имеют место, если $\Delta H_{\text{mix}} < 0$. *Активность* как раз и выражает эту эффективную концентрацию компонента в растворе. Таким образом, для неидеального раствора

$$\Delta G_{\text{mix}} = X_A RT \log_e a_A + X_B RT \log_e a_B = RT (X_A \log_e a_A + X_B \log_e a_B).$$

Для идеального раствора $X_A = a_A$, для неидеального раствора вводится

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(X_A \log_e X_A + X_B \log_e X_B + \\ + X_A \log_e \gamma_A + X_B \log_e \gamma_B),$$

или

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(X_A \log_e X_A + X_B \log_e X_B) + RT(X_A \log_e \gamma_A + X_B \log_e \gamma_B) = \\ = \Delta G_{\text{mix}} (\text{идеальная}) + \Delta G_{\text{mix}} (\text{избыточная}).$$

Свободная энергия смешения неидеального раствора отличается от таковой идеального раствора на величину ΔG_{mix} (избыточная), которая может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, будет ли H больше или меньше нуля.

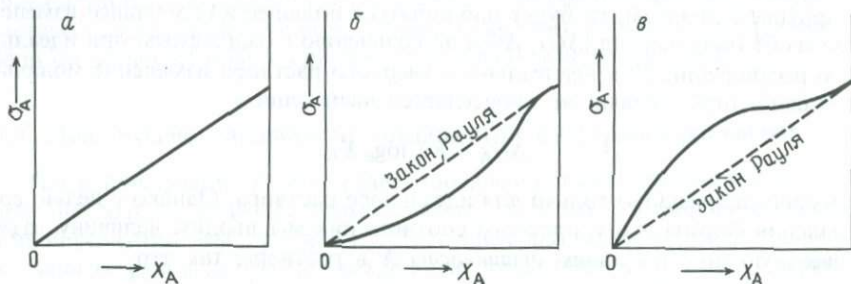


Рис. 4.24. Кривые активность–состав для случаев (а) идеального раствора с $a_A = X_A$, т.е. $H_{\text{mix}} = 0$; (б) отрицательного отклонения от закона Рауля, где $a_A < X_A$, т.е. $H_{\text{mix}} < 0$; (в) положительного отклонения от закона Рауля, где $a_A > X_A$, т.е. $H_{\text{mix}} > 0$.

Активность компонента в растворе является показателем степени отклонения от идеальности. Для идеального раствора $a_A = X_A$. Это называется законом Рауля. Отрицательное отклонение от закона Рауля с $a_A < X_A$ связано с $H_{\text{mix}} < 0$, т.е. с притяжением между А и В. Положительное отклонение с $a_A > X_A$ означает, что $H_{\text{mix}} > 0$, и указывает на тенденцию разделения фаз. Кривые активность–состав для идеального и неидеального растворов показаны на рис. 4.24. Заметьте, что при малых концентрациях примеси закон Рауля соблюдается, другими словами, при малых концентрациях энтропийный член преобладает.

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(X_A \log_e X_A + X_B \log_e X_B + \\ + X_A \log_e \gamma_A + X_B \log_e \gamma_B),$$

или

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(X_A \log_e X_A + X_B \log_e X_B) + RT(X_A \log_e \gamma_A + X_B \log_e \gamma_B) = \\ = \Delta G_{\text{mix}} (\text{идеальная}) + \Delta G_{\text{mix}} (\text{избыточная}).$$

Свободная энергия смешения неидеального раствора отличается от такой идеального раствора на величину ΔG_{mix} (избыточная), которая может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, будет ли H больше или меньше нуля.

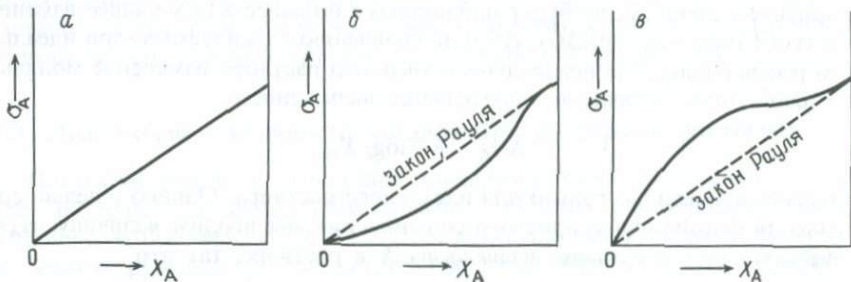


Рис. 4.24. Кривые активность–состав для случаев (а) идеального раствора с $a_A = X_A$, т.е. $H_{\text{mix}} = 0$; (б) отрицательного отклонения от закона Рауля, где $a_A < X_A$, т.е. $H_{\text{mix}} < 0$; (в) положительного отклонения от закона Рауля, где $a_A > X_A$, т.е. $H_{\text{mix}} > 0$.

Активность компонента в растворе является показателем степени отклонения от идеальности. Для идеального раствора $a_A = X_A$. Это называется законом Рауля. Отрицательное отклонение от закона Рауля с $a_A < X_A$ связано с $H_{\text{mix}} < 0$, т.е. с притяжением между А и В. Положительное отклонение с $a_A > X_A$ означает, что $H_{\text{mix}} > 0$, и указывает на тенденцию разделения фаз. Кривые активность–состав для идеального и неидеального растворов показаны на рис. 4.24. Заметьте, что при малых концентрациях примеси закон Рауля соблюдается, другими словами, при малых концентрациях энтропийный член преобладает.

Термодинамика преобразований в минералах – это только одна из сторон, которые мы должны рассмотреть, описывая возможные варианты поведения минералов при изменении внешних условий. При построении фазовых диаграмм, особенности которых описаны в предыдущей главе, принимается, что равновесие повсюду достигнуто, а реальные процессы, происходящие при преобразовании, не принимаются во внимание. Очевидно, что существуют изменения, требующие лишь минимальной структурной перестройки; другие могут включать в себя полное преобразование атомной структуры или широкомасштабную диффузию атомов через решетку. В этом проявляется различная «степень трудности», и в нашем предыдущем изложении представления о специфическом механизме преобразования и о его кинетике пойдут рука об руку. Преобразования, требующие значительной реорганизации атомов, будут более медленными, и поэтому здесь более вероятны отклонения от равновесной фазовой диаграммы.

Таким образом, если в гл. 4 мы касались идеального поведения минералов, то теперь обратимся к тем факторам, которые обуславливают их реальное поведение. Более систематично кинетика переходов будет рассматриваться в гл. 6, но некоторые более общие аспекты соотношения между кинетикой и механизмом удобнее представить уже в следующем разделе.

5.1. Классификация переходов

Степень структурного или химического изменения, происходящего при переходе, можно описать множеством разных способов, а это приводит к своего рода классификационной схеме, которую можно использовать для характеристики перехода одной твердой фазы в другую. Под механизмом мы понимаем взаимоотношения между материнской и дочерней фазами: их пространственные размеры, распределение и кристаллографические соотношения. Рассмотрим ближе механизм преобразований, прежде всего определив широкие понятия, применимые как к полиморфным переходам, так и к тем переходам, при которых происходит разделение фаз, или распад твердых растворов.

5.1.1. Скачкообразные и постепенные превращения. В самом начале этой книги (разд. 1.4) мы ставили вопрос: каким образом разупорядоченный

сплав АВ превращается в упорядоченное соединение АВ или даже распадается на отдельные участки, состоящие из А и В? Мы имеем в виду, что на начальных стадиях перехода существуют две возможности: либо внутри разупорядоченной фазы могут возникать отдельные островки конечного продукта, либо, наоборот, вся разупорядоченная материнская фаза вовлекается в какой-то постепенный процесс, пока в конце концов не образуется конечный продукт.

Первый из этих механизмов предствляет изменение, сильное по степени, но небольшое по масштабам, т. е. формирование мелких участков дочерней фазы, сильно отличающихся по структуре и (или) составу от матрицы, образующихся в определенных (но не закономерных) точках внутри этой матрицы. Таким образом, на какой-то промежуточной стадии процесса образец состоит из участков, одни из которых уже прошли преобразование, а другие еще нет. Очевидно, что при этом механизме подразумеваются какие-то явления нуклеации, или зародышеобразования. Каждый зародыш отделен от материнской матрицы четкой поверхностью раздела. На дифрактограммах лучи, отраженные от новой фазы, появляются по времени внезапно, или скачком. Такие переходы независимо от того, будут ли при этом происходить изменения состава или нет, мы будем называть *скачкообразными*.

Постепенный переход осуществляется одновременно по всей материнской матрице с помощью механизма, вызывающего флуктуации в составе или степени упорядоченности. Таким образом, это изменение малó по степени, но обширно по протяженности. Структурная и химическая близость материнской и дочерней фаз приводит к тому, что между ними не образуется четкой поверхности раздела. Дифрактограмма новой фазы разбивается из родительской постепенно и очень на нее похожа.

Из последующего изложения будет видно, что такие флуктуации сильно зависят от симметрии и упругих свойств материнской фазы. Любая флуктуация в этих условиях будет периодической, и в отношении начальных стадий постепенного перехода мы будем говорить о *модуляциях* в материнской фазе. Поскольку эти модуляции тесно связаны с материнской структурой (т. е. поверхности раздела не образуются), мы не должны, строго говоря, называть их новой фазой, но лишь модуляциями материнской фазы.

Различие между скачкообразным и постепенным переходами нагляднее всего можно показать на примере перехода, сопровождающегося изменением состава. C_0 на рис. 5.1 – первоначальный состав материнской фазы до распада, C_a и C_b – равновесные составы конечных фаз. Верхняя диаграмма изображает скачкообразную нуклеацию и процесс роста, а нижняя показывает зарождение и последующее увеличение амплитуды модуляции состава. Заметьте, что конечный продукт в обоих случаях одинаков, и для уверенного суждения о механизме необходимы свидетельства ранних стадий процесса. Однако условия, при которых действуют эти два процесса, могут быть весьма различны. Обратите внимание также на то, что в скачкообразном процессе рост происходит путем диффузии из участков высокой концентрации в участки низкой концентрации (как показано стрелками).

Это называют диффузией «с горь». В случае постепенного перехода диффузия происходит «в гору». Мы будем говорить об этом в одном из последующих разделов.

Подобную диаграмму можно построить и для процесса упорядочения, откладывая по вертикальной оси какую-либо меру степени упорядоченности. Заметьте, что тогда эта диаграмма будет предполагать наличие участков «положительного» и «отрицательного» порядка по обе стороны первоначально разупорядоченного состояния. Значение этого будет обсуждаться в разд. 5.5.

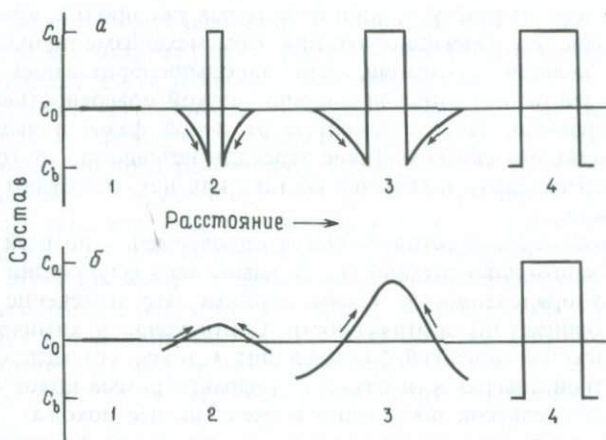


Рис. 5.1. Скачкообразный (а) и постепенный (б) процессы распада твердого раствора. Начальное и конечное состояния в обоих случаях одинаковы, хотя механизмы совершенно различны.

5.1.2. Реконструктивные превращения и переходы смещения. Ознакомимся теперь со схемой классификации структурных превращений, разработанной М. Дж. Бюргером, которая в некотором отношении близка к описанной выше. Она основана на структурных различиях участвующих в преобразовании фаз, а точнее — на типах связей (первичных или вторичных), разрываемых при переходе.

Две структуры, связанные переходом, могут быть настолько близкими, что они способны превращаться одна в другую без разрыва первичных связей, как схематически показано на рис. 5.2. В этом случае одна структура представляет собой искажение другой, и обе эти формы связаны симметрией. Это называется *переходом замещения*. Заметьте, что на рис. 5.2 имеются два возможных варианта искажения, различающиеся поворотом на 180° .

Второй тип превращения имеет место тогда, когда две структуры отличаются друг от друга настолько сильно, что невозможно перейти от одной к другой без разрыва первичных связей, как показано на рис. 5.3. В этом

случае преобразование требует разрыва первичных связей и перестройки некоторых структурных блоков в новую форму. Это называется *реконструктивным превращением*, при котором обе фазы не должны быть связаны какой-либо симметрией.

Разрыв первичных координационных связей при реконструктивном превращении требует энергии активации, что создает барьер для превращения. Очевидно, что такие превращения должны происходить относительно медленно. Переходы замещения, наоборот, очень быстры и, по-видимому, не имеют энергетического активационного барьера.

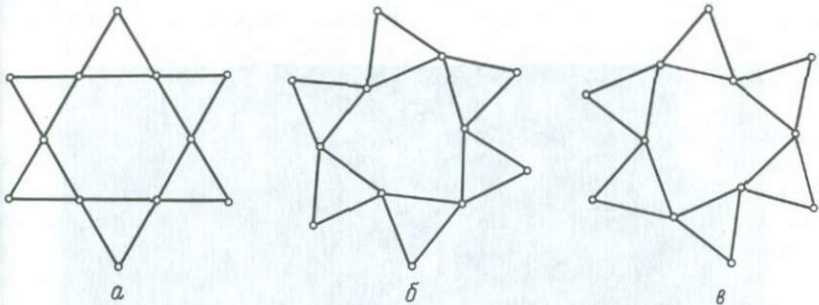


Рис. 5.2. *a* – неискаженная высокотемпературная структура высокого кварца, кружками обозначены центры тетраэдров SiO_4 ; *b*, *v* – два эквивалентных варианта структуры низкого кварца, которые образуются путем искажения структуры высокого кварца.

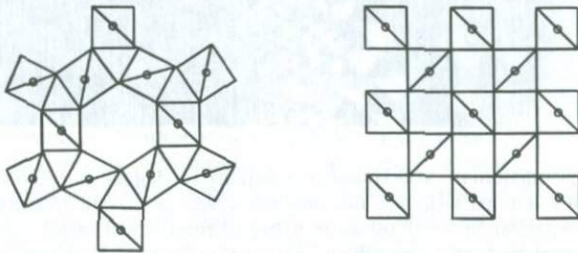


Рис. 5.3. Полиморфный переход между этими двумя структурами, построенными из одинаковых структурных блоков, требует реконструктивного процесса.

Связь между двумя упомянутыми классификационными схемами очевидна с первого взгляда. Реконструктивное превращение непременно включает явление нуклеации и поэтому может быть приравнено к механизму скачкообразного перехода. Равнозначность перехода замещения и постепенного механизма не столь очевидна, хотя ясно, что оба они находятся на одном конце спектра. Необходимо помнить, что мы рассматриваем два крайних случая поведения и что все переходы не обязательно «падают на одну из этих полочек». Структурное сходство двух фаз может иметь много промежуточных уровней, и на практике механизм перехода в таких

случаях может быть далек от однозначного и в каждом отдельном случае должен исследоваться особо. Мы, однако, считаем целесообразным применять такие термины, как «замещение», «реконструктивный», «постепенный», и «скачкообразный», в описательном смысле.

5.1.3. Экспериментальное исследование фазовых превращений: переход высокий–низкий кварц. Механизм фазовых превращений можно изучать, наблюдая за ходом превращения с помощью электронного микроскопа и определяя природу поверхности раздела между дочерней и материнской фазами. В некоторых случаях превращение происходит настолько быстро, что его можно наблюдать в динамике под электронным микроскопом,

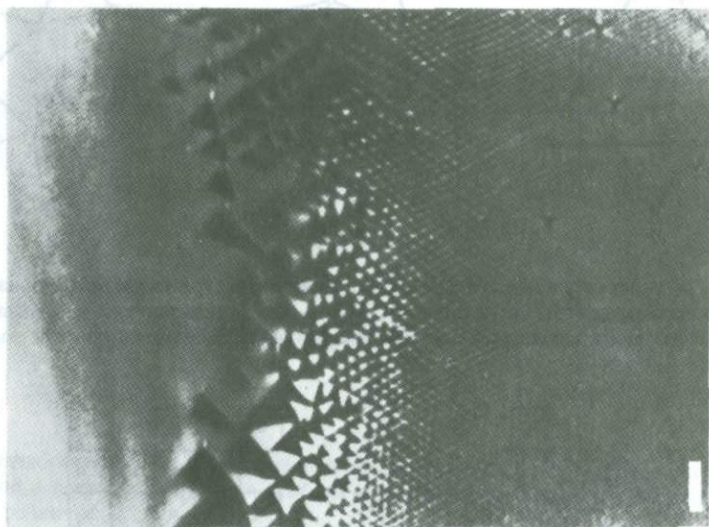


Рис. 5.4. Просвечивающая электронная микрофотография пограничного участка между низким и высоким кварцем, полученная путем создания температурного градиента поперек кристалла и наблюдения превращения в динамике. Граница определяется множеством мелких дофинейских двойников, которые развиваются в низком кварце (слева) вблизи температуры перехода и по мере продвижения в область высокого кварца (справа) становятся все более тонкими. Длина масштабной полоски 0,2 мкм. (По Ван Тенделоо и др., 1976, с любезного разрешения Ван Тенделоо.)

снабженным специальным столиком для нагревания образца. В этом разделе мы опишем некоторые недавно проведенные электронно-микроскопические наблюдения превращения высокого кварца в низкий. Это «классический» пример перехода замещения, и тонкое электронно-микроскопическое исследование выявляет множество особенностей процесса и позволяет глубоко проникнуть во взаимоотношения между переходом «замещения» и «постепенным» механизмом.

Рис. 5.2, а – схематическое изображение структуры высокого кварца, где показаны только атомы Si в центрах каждого из тетраэдров SiO_4 . Эта структура имеет ось симметрии шестого порядка, перпендикулярную плоскости рисунка; таким образом, высокий кварц гексагонален. Низкий кварц представляет собой искаженную структуру высокого кварца с двумя равновероятными вариантами, как показано на рис. 5.2, б, в. Здесь теперь есть лишь тройная ось симметрии, и низкий кварц тригонален.

При переходе отдельного кристалла высокого кварца в низкую форму можно ожидать, что конечный продукт будет состоять из двух разноориентированных вариантов в равной пропорции, и это действительно так. Соотношение простого вращения между этими двумя вариантами ориентировки определяет их как двойники, а их образование из высокой формы при охлаждении называется *двойникованием перехода*. В кварце они носят название дофинейских двойников.

Сходную ситуацию мы показали в разд. 2.1.2 при описании беспорядка при искажении. Ставился вопрос относительно истинной природы высокотемпературной формы: можно ли ее считать пространственным и временным средним из двух низкотемпературных вариантов? Наблюдая за механизмом перехода, мы должны в какой-то степени пролить свет на этот вопрос.

Процедура эксперимента заключается в создании температурного градиента поперек тонкой чешуйки кварца при одновременном наблюдении через просвечивающий электронный микроскоп. Температура перехода – 573°C , и чешуйка, показанная на рис. 5.4, слева имеет температуру немного ниже 573°C , а фаза здесь представлена низким кварцем, тогда как справа ее температура несколько выше 573°C , и фаза состоит из высокого кварца. Контрастная зона в центральной части чешуйки представляет собой дофинейские двойники, связанные с переходом.

Ключевым наблюдением здесь является то, что в образце низкого кварца, первоначально не имевшем двойников, при нагревании вблизи зоны перехода развивается относительно крупномасштабная система двойников. Последние образуются одновременно по всему образцу, где достигается температура перехода. По мере роста температуры двойниковые домены перепрыгивают из одной формы в другую, и масштаб двойникования становится все тоньше и тоньше. По мере приближения к высокотемпературной форме частота этих структурных обращений возрастает, пока в конце концов, при незаметном затушевывании, не возникает гомогенная на вид фаза высокого кварца.

При охлаждении высокого кварца образуется сдвойникованный низкий кварц, и масштаб этого двойникования зависит от скорости охлаждения.

Интерпретируя вышеописанное наблюдение, можно утверждать, что высокотемпературная форма действительно является пространственным и временным средним микродвойникованной до дофинейскому закону низкотемпературной структуры. Мы можем видеть воочию субмикроскопические домены, колеблющиеся между двумя вариантами с незначительной пространственной корреляцией между колебаниями или вообще без всякой корреляции. При охлаждении частота колебаний вблизи темпера-

туры перехода быстро уменьшается и падает до нуля, что ведет к фактическому «вмерзанию» в участок с тем или другим из двух возможных искажений. Если охлаждение замедлить, колебания становятся пространственно скоррелированными на участках большего размера, что приводит к более грубому двойникованию в низкотемпературной форме.

В свете сказанного переход высокий–низкий кварц представляет собой постепенный процесс превращения из разупорядоченного (в смысле искажений) состояния в упорядоченное состояние. Хотя имеется много минералов, испытывающих переходы замещения, мы не должны принимать, что в каждом случае действует подобный механизм. Более того, даже в описанном здесь случае данные экспериментальных наблюдений могут быть интерпретированы по-иному.

5.1.4. Переходы первого и второго рода. Коснемся кратко классификации структурных переходов, основанной исключительно на термодинамике. Математическую основу этой классификации мы здесь приводить не станем.

Переходы первого рода – это такие превращения, при которых первые производные функции свободной энергии G при температуре перехода испытывают разрыв. Так, происходят разрывы энтропии и объема, а также энтальпии, которая является скрытой теплотой перехода. В переходах второго рода эти первые производные непрерывны, но вторые производные при температуре перехода имеют разрыв. Одной из величин, испытывающих разрыв, является удельная теплота перехода.

Основное практическое ограничение непосредственного использования этой схемы – отсутствие термодинамических данных. Однако мы снова можем провести параллели между этой схемой и предыдущими классификациями. Между переходами термодинамически первого рода и структурно-реконструктивными переходами (скачкообразными) существует довольно грубая корреляция. Аналогично переходы второго рода довольно хорошо соответствуют переходам замещения и постепенным переходам. (Мы должны иметь в виду, однако, возможность существования превращений «смешанного» типа, имеющих черты как первого, так и второго типа.)

Причина сохранения этой классификации, несмотря на отсутствие требуемых термодинамических данных, заключается в существовании формальной математической связи между термодинамическим типом перехода и степенью близости структур полиморфных форм (например, различием в их симметрии). Сравнивая элементы симметрии низкотемпературной и высокотемпературной форм, можно определить, возможен ли между ними переход второго рода. И наоборот, можно предсказать симметрию структур, возникающих из высокотемпературной формы при переходах второго рода.

5.1.5. Кинетика перехода: метастабильность и альтернативное поведение. Практическое значение выяснения природы или типа превращения определяется тесной связью между степенью происходящего изменения и кинетикой процесса. Рис. 4.6 в предыдущей главе иллюстрировал понятие гистерезиса перехода, состоящего в том, что при нагревании и охлаждении превращение происходит при различных температурах. Это связано с дви-

жущей силой ΔG , необходимой для протекания превращения, и величина гистерезиса связана с присущей этому превращению «степенью изменения структуры». Для реконструктивного процесса гистерезис может быть весьма большим, и в предельном случае при охлаждении переход может не происходить вообще. При переходе замещения величина гистерезиса может быть незначительной.

Многие минеральные системы при охлаждении ведут себя настолько похоже, что скачкообразные переходы трудно отличить от постепенных, и в этих случаях наибольшее значение приобретают соотношения между типом превращения и кинетикой. Мы проиллюстрируем это тремя простыми примерами.

1. *Тридимит–кварц.* Мы уже вкратце затрагивали вопрос о превращении SiO_2 (рис. 1.1 и разд. 3.11.1). Особое внимание следует уделить поведению тридимита при охлаждении. Как показывает рис. 1.1, тридимит стабилен в интервале $1470\text{--}867^\circ\text{C}$, ниже которого устойчивой формой является

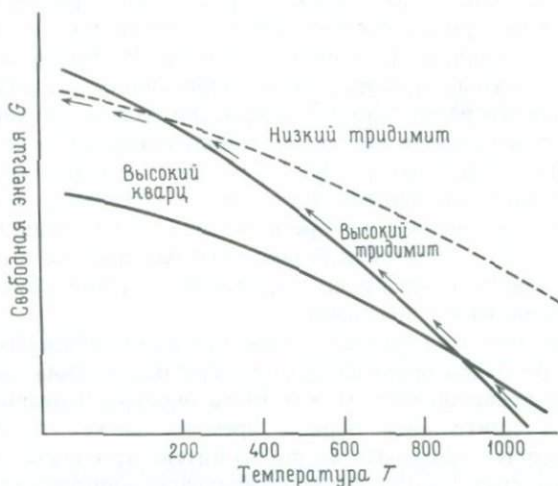


Рис. 5.5. Схематические GT -кривые высокового тридимита, высокового кварца и низкого тридимита, иллюстрирующие метастабильность низкого тридимита. Стрелками показан путь, проходимый при быстром охлаждении высокового тридимита.

кварц. На рис. 5.5 это иллюстрируется схематическими кривыми зависимости свободной энергии от температуры для обеих этих фаз. Превращение тридимита в кварц представляет собой реконструктивный процесс. Если только скорость охлаждения не будет исключительно малой, кварц не образуется, так как энергия активации процесса велика. Структура тридимита будет сохраняться вплоть до температуры около 150°C , когда происходит искажение структуры и образуется низкий тридимит.

Превращение тридимита из высокой в низкую форму — простой переход замещения, их структуры тесно связаны, и потому у данного процесса нет кинетических барьеров. Заметьте, что низкий тридимит не является ста-

бильной фазой, и в кинетическом отношении этот процесс представляет более выгодный способ снижения общей свободной энергии при невозможности осуществить термодинамически более предпочтительный переход в кварц.

Поведение такого типа называется *альтернативным метастабильным поведением*. Мы будем широко пользоваться этим термином для описания превращений, происходящих в условиях, когда термодинамически идеальный переход не может осуществиться по кинетическим причинам. Возникшая таким путем фаза обычно не имеет поля устойчивости ни при каких условиях. На рис. 5.5 показана кривая $G-T$ для такой фазы, а стрелки указывают ход превращения при альтернативном метастабильном поведении.

В отношении такого поведения нужно сделать два важных замечания. Во-первых, понижение свободной энергии, происходящее при превращении в метастабильную фазу, уменьшает движущую силу перехода к более стабильной фазе. Это еще более снижает вероятность образования стабильной фазы. В случае тридимита это довольно очевидно, потому что диаграмма фазового равновесия хорошо изучена. В других системах мы встретим более сложные примеры, где альтернативное метастабильное поведение не так легко распознается и настолько сильно маскирует идеальное поведение, что природу наиболее стабильной фазы (или фаз) можно установить лишь косвенным путем, изучая сущность происходящих превращений. Нередко наблюдающееся в системе постепенное превращение не исключает того, что при ином наборе внешних условий (например, скорости охлаждения) может произойти скачкообразный процесс и, следовательно, что данный постепенный процесс представляет собой случай альтернативного метастабильного поведения.

Второе замечание заключается в том, что метастабильная фаза образуется только при охлаждении. Например, при охлаждении высокого тридимита первым превращением может быть переход в низкий тридимит, который спустя длительный период времени может преобразоваться в кварц. Если, однако, нагревать кварц, то низкий тридимит не образуется ни при каких условиях, так как такое превращение сопровождалось бы увеличением свободной энергии, что, очевидно, невозможно. В этом можно убедиться, проследив соответствующие $G-T$ -кривые на рис. 5.5. Часто эта особенность в экспериментальной работе может служить критерием для распознавания альтернативного метастабильного поведения.

Другим примером ситуации, где проявляется альтернативное поведение, служит переход из более высокотемпературной формы SiO_2 — кристобалита в тридимит. Кристобалит устойчив только выше 1470°C и ниже этой температуры должен превращаться в тридимит. Это снова представляет собой реконструктивный переход с большой энергией активации. Альтернативой для этого превращения является образование низкого кристобалита при 270°C . Кривые $G-T$ для этих фаз по форме будут аналогичны изображенным на рис. 5.5.

Примеры, выбранные нами для иллюстрации представления об альтернативном поведении, относятся к числу наиболее простых и ясных,

и отчасти по этой причине они найдут ограниченное применение в качестве индикаторов окружающей среды или скоростей охлаждения. Однако даже здесь к любой простой интерпретации мы должны подходить с осторожностью. Например, присутствие в изверженной породе низкого тримита может отчетливо указывать на то, что она образовалась между 867 и 1470°C, а затем довольно быстро остыла. Однако, как мы увидим ниже, во многих геологических ситуациях минералы могут образовываться *вне* своих полей устойчивости.

2. *Арагонит–кальцит.* Устойчивость метастабильной полиморфной модификации – обычное явление в системе CaCO_3 . Арагонит, который может образовываться стабильно в условиях высоких давлений и низких температур, в нормальных условиях земной коры и поверхности термодинамически нестабилен по отношению к кальциту (рис. 5.6). Тем не менее в этих метаморфических породах арагонит сохраняется в течение очень длительного времени, за которое в породах могли устанавливаться новые равнове-

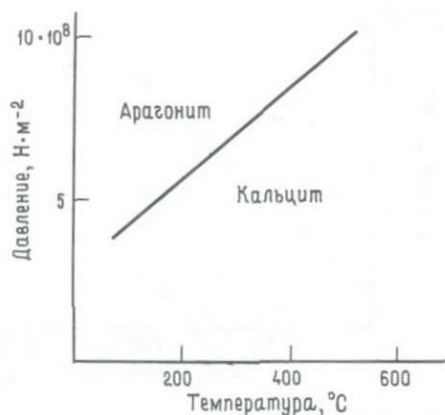


Рис. 5.6. Равновесные P - T -соотношения между двумя полиморфными модификациями карбоната кальция – арагонитом и кальцитом.

сия. Переход в кальцит сопровождается перестройкой групп $(\text{CO}_3)^{2-}$. В сухих условиях, когда эта перестройка очень замедленна, арагонит, по-видимому, снижает свою свободную энергию другими средствами, хотя природа каких-либо малых структурных перестроек неизвестна. Имеются все же данные о том, что в условиях гидротермального эксперимента, где переход в кальцит происходит очень быстро, геологически более древний арагонит превращается в кальцит с меньшей скоростью, чем молодой арагонит в тех же условиях. Любые структурные перестройки, которые могли произойти в этом древнем арагоните, уменьшали бы ΔG – движущую силу превращения в более стабильную кальцитовую фазу, и это может быть причиной замедленной кинетики.

В твердом состоянии превращение арагонита в кальцит замедлено, так как для этой перестройки требуется высокая энергия активации. При релаксации после условий высоких давлений и низких температур метаморфизма, когда образуется арагонит, не имеется достаточной термической

энергии, необходимой для преодоления энергетического барьера активации при переходе в кальцит. Превращение в кальцит могло бы происходить при более высоких температурах или в условиях, где механизм превращения был бы иным. Эксперименты в присутствии водных флюидов показали, что в этих условиях энергия активации снижается и переход протекает во много раз быстрее.

Арагонит—еще одна фаза, которая обычно образуется вне своего поля стабильности, так что интерпретацию его присутствия в породах нужно делать с должной осмотрительностью.

3. Алмаз—графит. Самый известный случай метастабильного сохранения полиморфной модификации—это алмаз. Поля стабильности двух форм углерода показаны на рис. 5.7. Алмаз образуется в глубинных породах при температурах около 1200°C и давлениях около $5 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. При атмос-

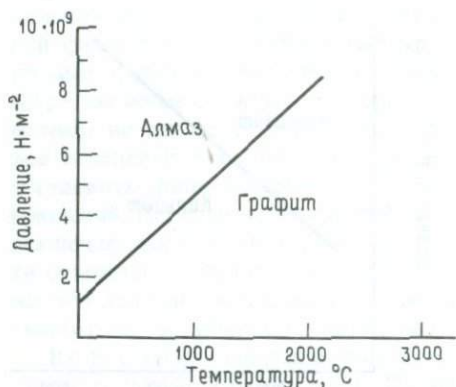


Рис. 5.7. Равновесные PT -соотношения между двумя полиморфными модификациями углерода—алмазом и графитом.

ферных условиях алмаз—очень «устойчивое» вещество, и признаков его преобразования в графит, термодинамически стабильную в этих условиях форму, обнаружить невозможно. Большие структурные различия между алмазом и графитом являются причиной очень большой энергии активации, необходимой для этого перехода, и последний может происходить только при высоких температурах. При более низких температурах алмаз, таким образом, неопределенно долго сохраняется в метастабильном состоянии.

Простая структура алмаза не оставляет возможностей для проявления альтернативного поведения. В общем, чем сложнее структура, тем выше вероятность возникновения метастабильных низкотемпературных модификаций и, следовательно, проявлений альтернативного поведения.

5.1.6. Метастабильная кристаллизация. Обсуждая метастабильную устойчивость фазы, следует коснуться широко распространенного явления, когда фаза образуется вне своего поля стабильности. В наших простых примерах альтернативного метастабильного поведения мы уже видели, что в каком бы высокометастабильном состоянии ни находилась материнская

фаза (или фазы) в любом потенциальном превращении, природа образующегося продукта может зависеть от иных факторов, чем достижение минимума свободной энергии. Мы можем распространить этот принцип на более широкие вопросы кристаллизации метастабильных фаз в природе.

Например, при кристаллизации кварцевого стекла кристобалитовая фаза может образоваться даже в том температурном интервале, где стабилен низкий кварц. Это происходит потому, что разница в величине свободной энергии между материнской фазой – кварцевым стеклом и любой из кристаллических форм весьма высока. При значительной движущей силе для многих возможных превращений вопрос о том, какие фазы образуются, будет решаться кинетикой. Вообще говоря, превращения, которым присуще наименьшее понижение свободной энергии, являются самыми предпочтительными для кинетики, поскольку меньшее ΔG означает большее

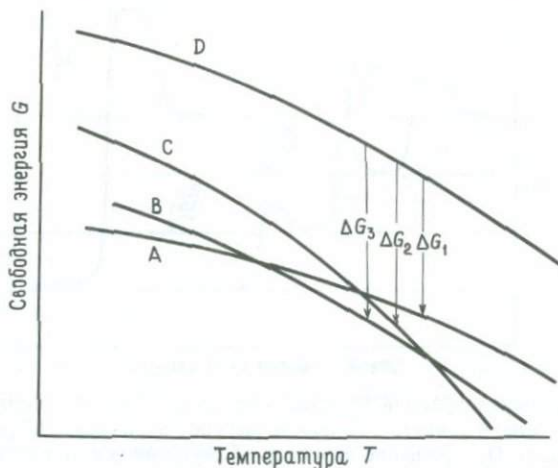


Рис. 5.8. Кривые свободная энергия – состав, иллюстрирующие близость величины понижения свободной энергии (ΔG_1 , ΔG_2 и ΔG_3) при превращении высоконестабильной материнской фазы D в любую из фаз – A, B или C. Какая из этих фаз образуется в данных условиях, может определять кинетика превращения.

структурное или химическое сходство с родителем. Так, во многих случаях при низких температурах могут образовываться высокотемпературные полиморфные модификации, если реагенты находятся в высокометастабильном состоянии. В этой связи стоит отметить, что значительный вклад в свободную энергию родительской фазы может вносить такой фактор, как размер зерна. На рис. 5.8 показано, каким образом из высоконестабильной родительской фазы могут кристаллизоваться различные полиморфные модификации за пределами своего поля стабильности.

Высокотемпературные фазы в жилах и других каналах циркуляции флюидов в породах, вероятно, образовались путем кристаллизации сильно метастабильных коллоидальных суспензий. Так, высокотемпературную разупорядоченную форму калиевого полевого шпата, санидин, можно об-

наружить в низкотемпературных жилах. Подобным же образом в жилах среди известняков, а также в отложениях горячих источников и в пещерах широко распространен арагонит.

Общий принцип, согласно которому при любом превращении или реакции образуется последовательность фаз, наиболее благоприятная в первую очередь для кинетики, а не для наибольшего понижения свободной энергии, был некогда назван химиками *правилом Оствальда*. Оно иллюстрируется схематической диаграммой на рис. 5.9. Энергия активации для каждой ступени процесса мала по сравнению с той, которая требуется для образования стабильной фазы сразу, в одну ступень. Таким образом, каждая ступень характеризуется сравнительно небольшим отклонением от исходного состояния. Следует помнить, однако, что конечный продукт такой последовательности может в конце концов не быть стабильной фазой, а



Рис. 5.9. Иллюстрация правила ступеней Оствальда. Прямое превращение из состояния 1 в состояние 4 связано с большой энергией активации (ΔG_I) и может быть очень замедленным. Превращение через серию ступеней связано с меньшими энергиями активации и может оказаться кинетически более выгодным.

в некоторых случаях может быть даже невозможно ее образование вследствие уменьшения разницы свободных энергий на последней ступени.

Вернемся в основное русло настоящей главы, т. е. к обсуждению механизмов, которые могут действовать при превращении одной минеральной фазы в другую. Краткий экскурс в кинетику переходов был необходим для того, чтобы мы могли описывать эти механизмы в общем контексте кинетики, хотя мы вернемся к более детальному исследованию кинетики в гл. 6.

5.2. Нуклеация новых фаз

Механизм скачкообразного перехода включает в себя образование маленьких частиц, или нуклеусов, новой фазы внутри матрицы материнской структуры. Движущая сила для такого превращения появляется потому, что ниже температуры перехода T_c новая фаза имеет более низкую сво-

бодную энергию, чем материнская. В ходе последующего изложения мыведем некоторые простые выражения, иллюстрирующие факторы, оказывающие влияние на процесс нуклеации.

Рассмотрим образование маленьких сферических частиц фазы α внутри матрицы материнской фазы β . ΔG_v – разность свободных энергий α и β , отнесенная к единице объема α . В точке T_c свободная энергия обеих фаз одинакова, поэтому $\Delta G_v = 0$. Ниже температуры перехода ΔG_v отрицательна и является движущей силой превращения β в α . Этому противостоят, однако, два положительных члена свободной энергии, сопровождающие образование поверхности раздела между новой фазой и матрицей. Первый из них – член поверхностной энергии σ , отнесенный к единице площади поверхности, а второй – член энергии механического напряжения ε , отнесенный к единице объема образующейся фазы.

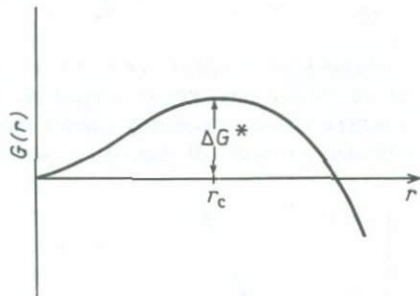


Рис. 5.10. График свободной энергии образования нуклеуса в зависимости от его радиуса r . r_c – критический радиус, а ΔG^* – свободная энергия активации для нуклеации.

Общее изменение свободной энергии $\Delta G(r)$ при образовании сферического нуклеуса с радиусом r будет, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G(r) &= \Delta G_{\text{объема}} + \Delta G_{\text{поверхности}} + \Delta G_{\text{напряжения}} = \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v + \varepsilon) + 4\pi r^2 \sigma. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Для нуклеуса меньше некоторого критического радиуса r_c увеличение его размера будет означать увеличение свободной энергии системы, потому что положительные члены (поверхностный и энергии напряжения) будут преобладать. Соотношение между $\Delta G(r)$ и r при некоторой температуре T ниже T_c показано на рис. 5.10. При этой температуре частицы размером меньше критического радиуса будут нестабильны; такие субкритические частицы называются зародышами. Условием продолжения роста зародыша является приращение радиуса r_c , причем в этой точке

$$\begin{aligned} \frac{\delta[\Delta G(r)]}{\delta r} &= 0, \\ \frac{\delta[\Delta G(r)]}{\delta r} &= 4\pi r_c^2 (\Delta G_v + \varepsilon) + 8\pi r_c \sigma = 0, \quad r_c = \frac{-2\sigma}{(\Delta G_v + \varepsilon)}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Энергетический барьер активации для нуклеации ΔG^* определяется выражением

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{(\Delta G_v + \varepsilon)^2}. \quad (5.3)$$

Нас интересует главным образом температурная зависимость r_c и ΔG^* , а поскольку σ и ε фактически не зависят от температуры, контролирующим фактором будет температурная зависимость ΔG_v . ΔG_v при равновесной температуре перехода T_c равно нулю, а при понижении температуры ниже T_c становится все более отрицательной, так что мы можем записать

$$r_c \propto \frac{1}{T_c - T} \quad \text{и} \quad \Delta G^* \propto \frac{1}{(T_c - T)^2}. \quad (5.4)$$

Чтобы представить себе физическую картину этого, вспомним, что при тех температурах, когда подвижность атомов становится заметной, в результате теплового возбуждения постоянно происходит местная перегруппировка атомов. В пределах поля устойчивости высокотемпературной

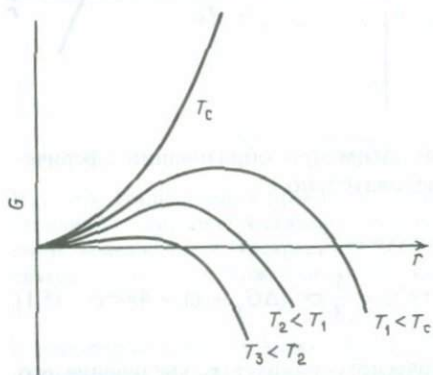


Рис. 5.11. Графики свободной энергии образования нуклеуса с радиусом r при различных температурах. T_c — равновесная температура. При больших степенях переохлаждения как критический радиус, так и энергия активации уменьшаются.

фазы, в данном случае β , такие участки могут существовать лишь мимолетно и быстро распадаются, чтобы возникнуть в других местах кристалла. Однако, если температура попадает в поле стабильности фазы α , такие флуктуации приобретают первостепенное значение, так как являются потенциальным источником зародышей α . Таким образом, образование жизнеспособных критических нуклеусов зависит от случайного события, когда эмбрион получит достаточную тепловую энергию для преодоления энергетического барьера активации ΔG^* и достигнет критического размера.

Вышеприведенные уравнения показывают, что чем больше переохлаждение, тем меньше флуктуации свободной энергии, необходимые для создания критического нуклеуса, и тем меньше его размеры. При температуре превращения T_c никакая нуклеация невозможна, так как и ΔG^* , и r_c будут бесконечными. Таким образом, для скачкообразного

перехода всегда необходима некоторая степень переохлаждения. На рис. 5.11 показана зависимость активационной энергии нуклеации сферических зародышей от их радиусов при различных температурах.

Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на величины членов поверхностной энергии и энергии напряжения в уравнении (5.1). Оба члена вносят положительный вклад в изменение свободной энергии и поэтому увеличивают активационный энергетический барьер для нуклеации. Любой механизм, понижающий их величину, будет, следовательно, кинетически более благоприятным. Вообще говоря, важное значение имеют два независимых фактора: природа точки, где происходит нуклеация, и структурные соотношения между фазами.

5.2.1. Гомогенная нуклеация. Гомогенная нуклеация происходит в участках совершенной кристаллической структуры и не зависит от дефектов кристалла, таких, как вакансии, дислокации и границы зерен. Изложенная выше теория предполагает, что это так и происходит в действительности, и в этом состоит самое общее исходное допущение. Распространение положений теории на гетерогенную нуклеацию, происходящую в предпочтительных позициях, рассматривается в следующем разделе.

Природа поверхности раздела между двумя фазами определяется их структурными соотношениями. Если обе фазы имеют близкие структуры, новая фаза может быть ориентирована в матрице так, что решетки по обе стороны поверхности раздела будут хорошо согласовываться друг с другом. Если эти две структуры совершенно различны, может оказаться невозможным достижение какой-либо непрерывности структуры поперек поверхности раздела. Степень согласованности решеток на поверхности раздела описывается термином *когерентность*. Рис. 5.12 иллюстрирует значение терминов «когерентный», «полукогерентный» и «некогерентный», как они применяются в данном контексте.

Поверхности раздела с хорошим согласованием решеток имеют более низкие поверхностные энергии, чем поверхности с плохим согласованием. Следовательно, когерентные нуклеусы будут обладать более низкой активационной энергией для нуклеации, чем полукогерентные или некогерентные нуклеусы. Это схематически показано на рис. 5.13. Для любой данной пары фаз наилучшая энергетическая ситуация существует тогда, когда фазы ориентированы относительно друг друга таким образом, что достигается наилучшее согласование решеток. Поскольку большинство минералов анизотропны (структуры в разных направлениях различны), некоторые поверхности раздела между новой фазой и матрицей будут иметь более низкую поверхностную энергию, чем другие. Новая фаза будет стремиться расти таким образом, что для каждого данного объема образовавшейся фазы общая поверхностная энергия будет сводиться к минимуму за счет преимущественного роста этих поверхностей с минимальной энергией. Это приводит к определенной морфологии и соотношениям ориентировки между фазами. Имеется множество примеров распада в минералах, когда выделившаяся фаза принимает форму ориентированных пластин внутри матричной фазы. Это свидетельствует о том, что такие пластинки первоначально образовались с высокой степенью когерентности.

Наконец, рассмотрим происхождение члена напряжения в уравнении (5.1) и факторы, определяющие его величину. Мы опять коснемся природы поверхности раздела между фазами, но на этот раз нас будет интересовать степень рассогласования на этой поверхности. В качестве иллюстрации на рис. 5.14, *а* показана когерентная поверхность раздела с полностью согласованными решетками. В этом случае член энергии напряжения равен нулю. На рис. 5.14, *б* поверхность раздела также когерентна и решетки на ней не претерпевают разрыва, но небольшое различие в параметрах решеток вызывает упругие напряжения и, следовательно, положительную энергию напряжения. Когда степень несоответствия решеток становится слишком большой, связи в этом месте разрываются, образуя полукогерентную поверхность раздела (рис. 5.14, *в*). Это уменьшает энергию напряжения, но

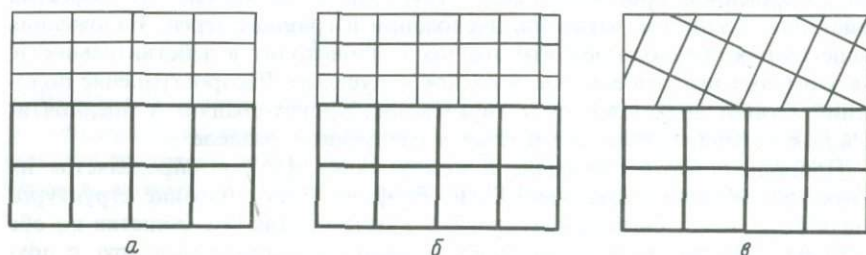


Рис. 5.12. Иллюстрация терминов «когерентная» (*а*), «полукогерентная» (*б*) и «некогерентная» (*в*) поверхность раздела между двумя фазами.

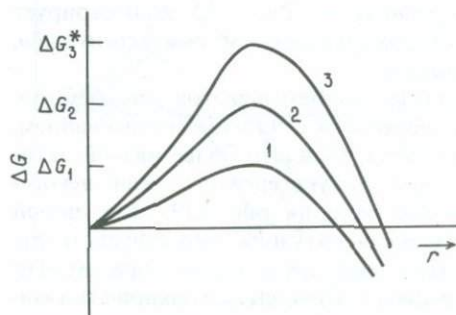


Рис. 5.13. Свободная энергия образования нуклеуса с радиусом r , в случаях когда поверхность раздела между двумя фазами когерентна (1), полукогерентна (2) и некогерентна (3).

увеличивает член поверхностной энергии. При полностью некогерентной поверхности раздела энергия упругого напряжения исчезает, а член поверхностной энергии достигнет максимума.

Само по себе сокращение члена энергии напряжения приведет к снижению активационной энергии для нуклеации во многом таким же образом, как и уменьшение члена поверхностной энергии. Однако, как можно видеть из вышеизложенного, эти два члена не вполне независимы друг от друга. Когерентной поверхности, по-видимому, свойственны бо́льшая энергия напряжения и меньшая поверхностная энергия, чем некогерентной по-

верхности, где наблюдается обратная ситуация. Таким образом, в любой системе между этими двумя энергетическими членами должен быть достигнут компромисс, и наиболее энергетически благоприятной будет такая их комбинация, при которой сумма этих членов будет иметь минимальную положительную величину.

Баланс между этими двумя членами будет зависеть от констант упругости и размера частиц новой фазы. Хотя детальное исследование выходит за рамки настоящей книги, мы можем оценить общую ситуацию, рассмотрим типичный случай выпадения (осаждения) мелких пластинок из материнского твердого раствора. Если принять, что форма растущей пластинки такова, что отношение ее радиуса r к толщине t постоянно, то можно показать, что член поверхностной энергии будет пропорционален t^2 . Член

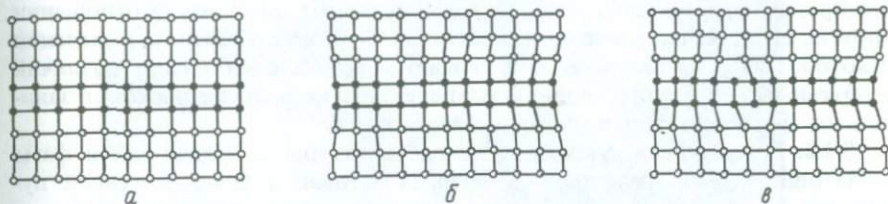


Рис. 5.14. Схематические изображения тонкой пластинки (черные кружки) в матрице (белые кружки) при различной степени несоответствия поверхностей: *a* — полностью когерентны, напряжения нулевые; *b* — когерентны в пределах упругих напряжений; *в* — полукogerентны.

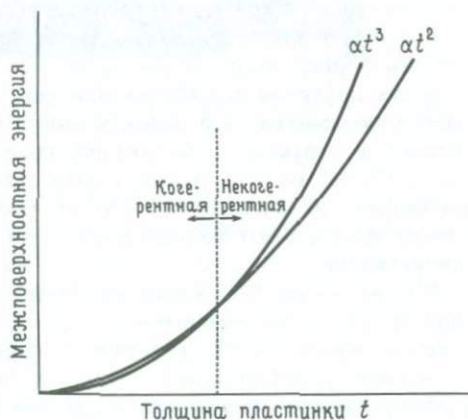


Рис. 5.15. Кривые межповерхностной энергии, связанные с когерентными и некогерентными пластинками толщины t . Меньше некоторой определенной толщины когерентная пластинка энергетически более выгодна.

энергии напряжения пропорционален t^3 . При когерентном осаждении член поверхностной энергии пренебрежимо мал, так что энергия, подавляющая нуклеацию, будет пропорциональна t^3 для когерентного нуклеуса, и t^2 для некогерентного. Как схематически показано на рис. 5.15, функция t^3 для малых значений t имеет меньшую величину, и поэтому следует ожидать,

что на ранних стадиях образования осажденной фазы наиболее вероятна когерентная поверхность раздела. Толщина, при которой когерентность теряется и некогерентные частицы становятся более стабильными, зависит от различия структур выделившейся и материнской фаз, а также от упругих свойств обеих фаз.

Последнее замечание, которое мы сделаем в данном разделе, касается формы и ориентировки зарождающейся фазы. Выше уже отмечалось, что преимущественный рост поверхностей с минимальной энергией приводит к определенной морфологии и ориентировке. Энергетический член напряжений может также влиять на окончательную морфологию и ориентировку благодаря анизотропии упругих свойств матрицы. При полностью когерентном осаждении (например, выделение фазы с такой же структурой, как и у матрицы, но с несколько другим составом) разрастание новой фазы будет происходить на плоскостях, перпендикулярных «мягким» (в отношении упругих свойств) направлениям в матрице. При некогерентном выделении некоторая энергия напряжения возникает вследствие небольших различий в объеме фаз, и в анизотропной матрице энергия напряжения будет зависеть от формы частиц выделяющейся фазы.

5.2.2. Гетерогенная нуклеация. Когда структуры зарождающейся фазы и матрицы сильно различаются, энергия активации для гомогенной нуклеации будет очень большой, даже если величины энергетических членов поверхности и напряжения сведены до минимума, как описано выше. Чтобы в таких условиях происходила нуклеация, потребуется очень большое переохлаждение, необходимое для обеспечения процесса движущей силой. Однако при пониженных температурах подвижность атомов уменьшится, что таким образом снижает шансы для случайной флуктуации создать нуклеус критического размера.

Следовательно, испытывающая превращение система будет стремиться снизить барьер энергии активации за счет предпочтительной нуклеации в местах дефектов структуры матрицы. Такой процесс называется гетерогенной нуклеацией. Эти дефекты могут быть различных типов: вакантные позиции в структуре, дислокации, границы зерен, примеси и включения и т. д. Со всеми такими дефектами связана определенная энергия. Когда нуклеация происходит на дефекте, последний частично или полностью уничтожается, а его энергия используется для преодоления барьера энергии активации.

Мы не будем обсуждать энергетические вклады дефектов различного типа, но ясно, что чем выше энергия дефекта, тем он удобнее в качестве потенциального места нуклеации. Границы зерен (в особенности тройные сочленения) и деформации структур характеризуются высокими энергиями и обычно используются для нуклеации новых фаз. На рис. 5.16 показана нуклеация фазы, выделяющейся на плоскостях двойниковых швов.

Гетерогенная нуклеация в любом случае требует меньшей энергии активации и, значит, меньшей степени переохлаждения. При температурах, близких к равновесной температуре перехода, она может быть единственно возможным механизмом нуклеации. При более низких температурах мо-

жет действовать как гетерогенный, так и гомогенный механизм. Температурный разрыв между началом гетерогенной и гомогенной нуклеации будет зависеть от величины энергетических членов поверхности и напряжения, т. е. от различий структур двух фаз.

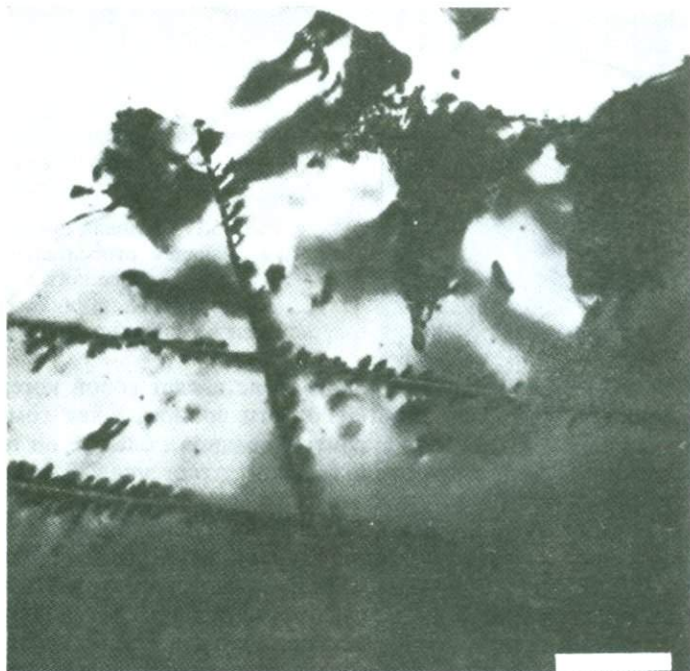


Рис. 5.16. Просвечивающая электронная микрофотография, показывающая нуклеацию выделений гематита на двойниковых швах в железосодержащем рутиле. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

5.2.3. Равновесный и когерентный сольвусы. Кратко обсудив вопросы нуклеации новой фазы, мы можем теперь построить нашу первую простую модификацию диаграммы фазового равновесия. На рис. 4.10 показано отклонение сольвуса от положений минимума на кривой G в зависимости от температуры для твердого раствора с положительной энтальпией смешения. Смещенный таким образом сольвус называется равновесным (или химическим) сольвусом.

Как мы видели, гомогенная нуклеация обязательно связана с некоторой степенью переохлаждения. Это приводит к смещению кривой сольвуса в область более низких температур. Сольвус, соответствующий гомогенной нуклеации, называется когерентным. При условии достаточного времени гетерогенная нуклеация может происходить при температурах, очень близких к температуре равновесного сольвуса, хотя для создания движущей силы все еще будет необходимо некоторое переохлаждение.

На рис. 5.17 приведена схематическая фазовая диаграмма, на которой конечные члены А и В имеют близкие структуры и при высоких температурах образуют полный твердый раствор. При более низких температурах равновесный сольвус определяет пределы растворимости и ограничивает

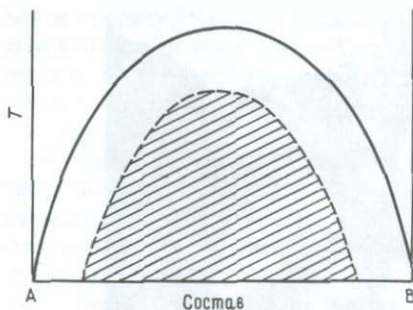


Рис. 5.17. Фазовая диаграмма, показывающая относительные положения равновесного сольвуса (сплошная линия) и когерентного сольвуса (пунктирная линия).

двухфазную область. Пунктирная линия представляет собой когерентный сольвус. В пределах заштрихованной области возможна как гомогенная, так и гетерогенная нуклеация. Вне заштрихованной области, но ниже линии равновесного сольвуса возможна только гетерогенная нуклеация стабильной фазы.

5.2.4. Рост выделяющейся фазы. Как только нуклеация достигнута, понижение свободной энергии, связанное с новой фазой, создает движущую силу для ее последующего роста, который можно рассматривать как продвижение поверхности раздела в матрицу. Для процесса распада это будет сопровождаться также миграцией различных атомов к поверхности раздела или от нее, т. е. появится зависимость от соответствующих скоростей диффузии сквозь минерал. Эта сторона вопроса будет рассмотрена в следующей главе; сейчас же стоит заметить, что способ роста выделяющейся фазы действительно зависит от природы поверхности раздела. Некогерентная граница сама по себе не представляет какого-либо структурного препятствия для роста в том смысле, что диффундирующие атомы могут присоединяться к поверхности раздела практически в любом положении. Перемещение поверхности раздела будет зависеть главным образом от соответствующих скоростей диффузии. Если же вкост поверхности раздела существует какая-то определенная структурная непрерывность, как у когерентных или полукogerентных границ, то это является барьером для роста в перпендикулярном к ней направлении. Мелкие когерентные выделения будут, следовательно, стремиться разрастаться вдоль своей длины, образуя тонкие пластинки.

Проблема утолщения этих пластинок часто решается образованием ступенчатой поверхности раздела, как схематически показано на рис. 5.18. На каждой ступени имеется дислокация. Далее эта поверхность продвигается за счет латеральной миграции ступенек. Ступени наблюдались на полукogerентных поверхностях раздела в пироксенах, амфиболах и по-

левых шпатах. На рис. 5.19 приведена электронная микрофотография высокого разрешения авгитовой пластинки в ортопироксеновой матрице. Каемки представляют собой изображения плоскостей решеток этих двух фаз, а вдоль поверхности раздела можно видеть ступеньки.

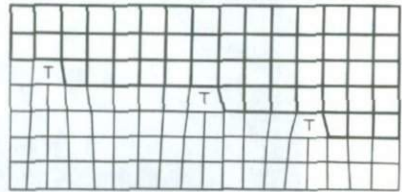


Рис. 5.18. Ступенчатая, полукогерентная поверхность раздела между двумя фазами.

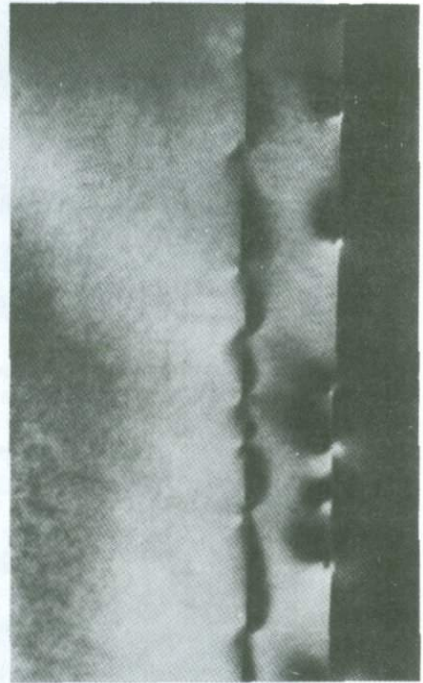
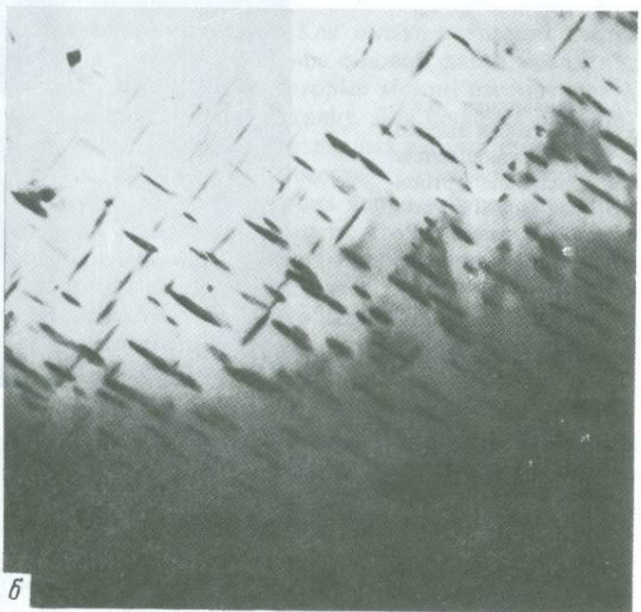
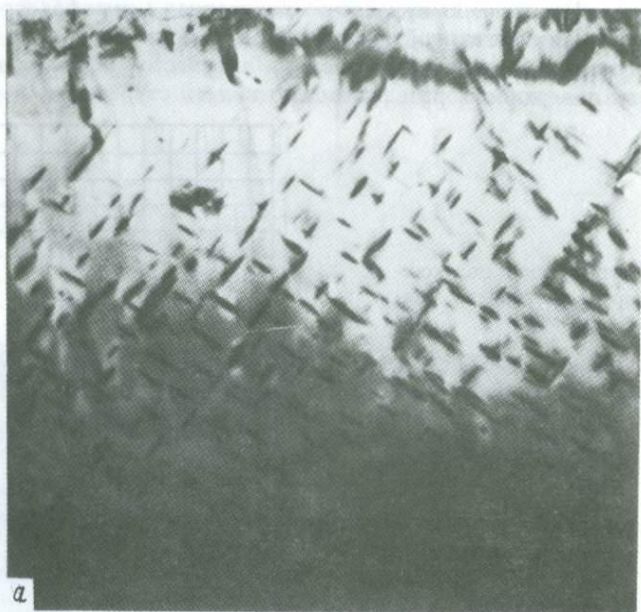


Рис. 5.19. Просвечивающая электронная микрофотография высокого разрешения, изображающая пластинку авгита в матрице ортопироксена, на которой видны ступени роста на поверхностях раздела. Решетчатая штриховка, наблюдаемая в матрице, связана с периодичностью 18-М в структуре ортопироксена. (По Чемпнессу и Лоримеру, 1974, с любезного разрешения Чемпнесса.)

5.2.5. Укрупнение выделений. Если гомогенная нуклеация происходит равномерно, по всей матрице, то возможно образование большого числа тонких выделений. Они могут затем утолщаться с помощью механизма, подобного описанному выше, пока концентрация соответствующего компонента в матрице не достигнет почти равновесного уровня. Можно было бы ожидать, что на этом процесс и завершится, образовав микроструктуру, состоящую из густой сети выделений. Однако это не так, потому что, если число выделений велико, имеется большая площадь поверхности раз-



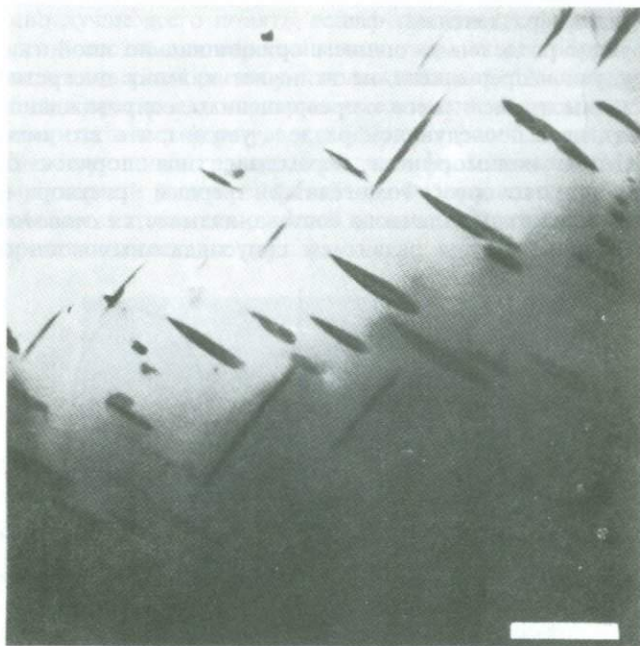


Рис. 5.20. Серия просвечивающих электронных микрофотографий, показывающих укрупнение когерентных выделений богатой железом фазы в рутиле. За время экспериментального отжига более тонкие пластинки растворяются, а более крупные за их счет увеличиваются в диаметре. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

дела между этими выделениями и матрицей. Свободную энергию системы можно снизить еще, создав более грубую микроструктуру, т. е. меньшее число более крупных выделений.

Если температуры удерживаются в интервалах ощутимой диффузии атомов, такое укрупнение будет происходить за счет диффузии компонента от меньших частиц к большим. Таким образом, частицы с высокой энергией растворяются за счет более крупных частиц с меньшей энергией. Такую последовательность событий можно видеть на рис. 5.20; здесь когерентные выделения богатой железом фазы в рутиле укрупняются при отжиге тонкого образца под электронным микроскопом.

5.3. Спинодальный распад

В начале данной главы мы установили различия между скачкообразными и постепенными процессами превращения. Механизмы нуклеации, описанные в предыдущем разделе, являлись примерами скачкообразного поведения и заключались в образовании мелких дискретных нуклеусов внутри матрицы неизменной структуры. Основные положения этой теории при-

ложимы как к полиморфным превращениям, так и к преобразованиям, сопровождающимся разделением фаз.

В настоящем разделе мы опишем принципиально иной тип процесса, который, будучи непрерывным, не включает явления дискретной нуклеации. Сначала мы применим его к превращениям, сопровождающимся разделением фаз, но в последующем разделе увидим, что его можно применять также и к полиморфным переходам типа порядок–беспорядок.

Процесс, при котором гомогенный твердый раствор постепенно распадается на участки различного состава, называется *спинодальным распадом*. Он сопровождается развитием синусоидальных волн состава по

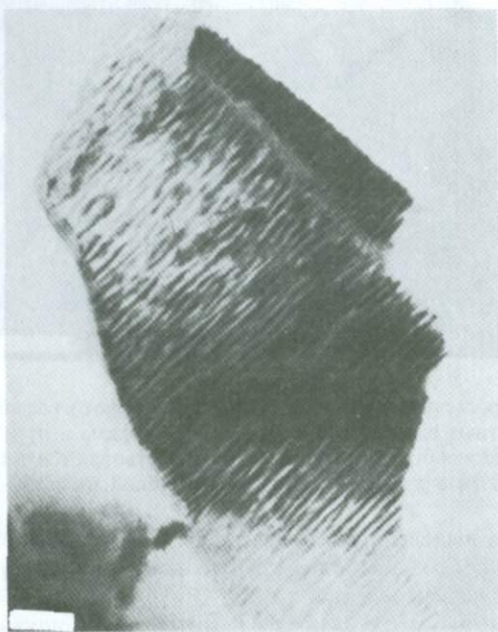


Рис. 5.21. Просвечивающая электронная микрофотография модулированной структуры, образовавшейся при спинодальном распаде щелочного полевого шпата. Длина масштабной полоски 0,1 мкм.

всей структуре одновременно. При соответствующих условиях такие колебания состава могут расти по длине волны и по амплитуде, пока в конце концов пучности и узлы волн не превратятся в две обособленные фазы. Нижняя диаграмма на рис. 5.1 показывает этот процесс в сравнении с процессом нуклеации. Развивающиеся таким путем колебания имеют очень мелкий масштаб, обычно от 50 до 500 Å, и, следовательно, их можно наблюдать только под электронным микроскопом. На рис. 5.21 приведена электронная микрофотография спинодального колебания в щелочном полевым шпате.

5.3.1. Ограничения по составу для спинодального распада. Спинодальный распад можно лучше всего понять, если обратиться к форме кривых свободная энергия–состав для пересыщенных твердых растворов. В разд. 4.4 мы показали, что твердый раствор с положительной ΔH смещения при охлаждении будет претерпевать разрыв смешесности. В этом случае кривая свободной энергии имеет форму, показанную на рис. 5.22 с двумя минимумами, соответствующими границам области несмесимости. Между этими минимумами твердый раствор неустойчив. Фазоравновесная смесь в этом случае определяется с помощью общей касательной к минимумам, а точки касания определяют составы двух фаз.

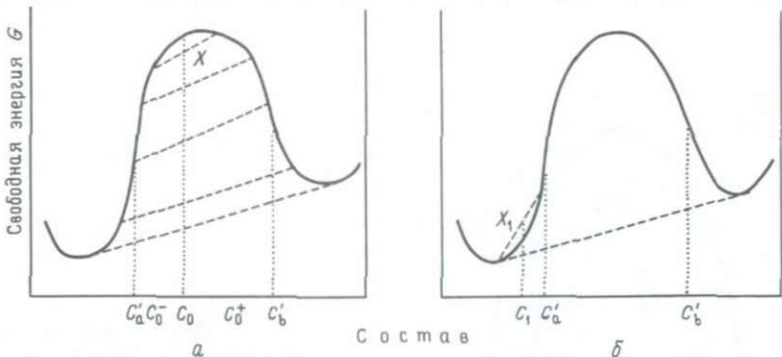


Рис. 5.22. Кривые свободная энергия–состав, показывающие изменение свободной энергии при разложении фазы состава C_0 , лежащего между точками перегиба кривой (а), и фазы состава C_1 , лежащего кнаружи от точек перегиба (б).

На кривой G помимо минимумов, где $\delta G/\delta c = 0$, имеются еще две важные точки. Это точки перегиба, где $\delta^2 G/\delta c^2 = 0$, помеченные на рис. 5.22 как C_a' и C_b' . Между этими точками кривая G обращена выпуклостью вверх, а между точками перегиба и минимумами она направлена выпуклостью вниз. Принципиальную разницу между этими участками можно оценить, рассматривая возможное поведение гомогенной фазы состава C_0 по сравнению с фазой состава C_1 .

Если в фазе C_0 развиваются флуктуации состава, приводящие к образованию одних участков с составом C_0^+ и соответственно других с составом C_0^- , то новая свободная энергия системы определяется средневзвешенным значением свободных энергий этих двух составов, т.е. точкой X на рис. 5.22, а. Здесь налицо понижение свободной энергии системы, и поэтому любые мелкие разделения составов около точки C_0 должны происходить самопроизвольно. Появившись однажды, они не должны гомогенизироваться вновь, так как это повысило бы свободную энергию. Используя тот же аргумент, можно далее принять, что разделение фаз должно продолжаться по той же схеме, как показывают последовательные линии на схеме, пока не будет достигнута наименьшая свободная энергия, что мы имеем в двухфазной смеси, определяемой касательной.

Возможное поведение состава, лежащего снаружи точек перегиба, будет обратным. Любая малая флуктуация состава около C_1 поднимет свободную энергию до точки X_1 на рис. 5.22, б. Однофазный твердый раствор, следовательно, устойчив по отношению к таким малым изменениям, и любые флуктуации будут самопроизвольно гомогенизироваться. Чтобы снизить свободную энергию этого твердого раствора, необходимо сильное смещение состава в правую часть диаграммы. Возникновение флуктуаций с очень большой разницей составов будет сопровождаться появлением поверхности раздела между этим новым участком и матрицей, что соответствует скачкообразному процессу нуклеации; здесь мы имеем дело с энергетическим барьером активации. В конечном счете наименьшая свободная

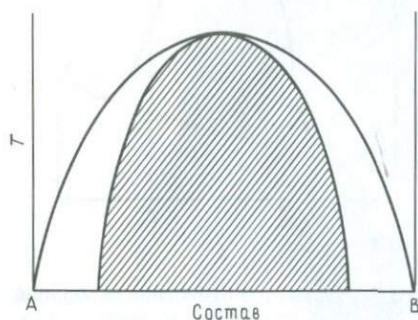


Рис. 5.23. Фазовая диаграмма, показывающая относительное положение равновесного сольвуса и кривой химической спинодали.

энергия опять будет задана общей касательной, но механизмы, с помощью которых эти два состава — C_0 и C_1 — могут достигнуть этого состояния, совершенно различны.

Точно так же как местоположение минимумов на кривой температурной зависимости G определяет сольвус (см. рис. 4.7), положение точек перегиба будет определять кривую в пределах сольвуса, ограничивающую область составов, где термодинамически возможно спинодальное поведение. Такая кривая называется химической спинодалью. На рис. 5.23 изображены равновесный сольвус и химическая спинодаль. В пределах заштрихованной площади возможны как спинодальное разложение, так и нуклеация, тогда как вне ее может действовать только механизм скачкообразной нуклеации.

5.3.2. Спинодальный распад как альтернативное метастабильное поведение. Рис. 5.23 показывает, что при равновесном поведении в процессе охлаждения твердого раствора происходит его распад за счет механизма скачкообразной нуклеации. Во многих минеральных системах активационная энергия нуклеации настолько велика, что если скорость охлаждения не будет исключительно малой, в условиях небольшого переохлаждения нуклеация не сможет происходить. Когда температура падает до пересечения кривой спинодали, становится возможным спинодальный распад. Будучи непрерывным процессом, он не имеет энергетического барьера

активации и, следовательно, в кинетическом отношении гораздо благоприятнее, чем процесс нуклеации.

Понижение свободной энергии, связанное с малыми флуктуациями состава, будет меньше того, которое свойственно истинной нуклеации. Следовательно, спинодальный процесс представляет пример превращения, которое происходит благодаря своим кинетическим, а не энергетическим преимуществам. Этот процесс, таким образом, подпадает под наше определение альтернативного метастабильного поведения (разд. 5.1.5).

5.3.3. Энергия напряжения и когерентная спинодаль. Развитие спинодальных колебаний означает сосуществование когерентных участков слегка различного химического состава и, значит, параметров решетки. Такое со-

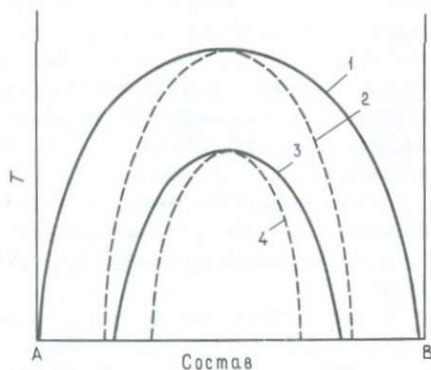


Рис. 5.24. Фазовая диаграмма, показывающая относительное положение равновесного сольвуса (1), химической спинодали (2), когерентного сольвуса (3) и когерентной спинодали (4).

существование сопровождается когерентными напряжениями в структуре, а отсюда и положительным членом энергии напряжения, который будет противодействовать спинодальному распаду. Результатом этого будет смещение кривой химической спинодали в область более низких температур; другими словами, чтобы создать дополнительную движущую силу для преодоления члена энергии напряжения, требуется переохлаждение. Выражение спинодали, которое учитывает энергию напряжения, называется когерентной спинодалью по аналогии с когерентным сольвусом.

На рис. 5.24 изображена схематическая диаграмма, показывающая кривые когерентного и равновесного сольвусов, а также кривые когерентной и химической спинодали. Относительные положения этих кривых будут зависеть от конкретной системы. Интерпретация этой диаграммы такая же, как и аналогичных схем на рис. 5.17 и 5.23.

Вторым проявлением члена энергии напряжения является управление ориентировкой колебаний, которые могут расти. Первоначальные ограничения налагаются симметрией матричной фазы, так как развитие колебаний не сопровождается изменением симметрии. Однако флуктуации, происходящие в «мягких» (в отношении упругих свойств) направлениях матрицы, окажутся энергетически более благоприятными и будут развиваться за счет флуктуаций другой ориентировки. В кубических кристаллах могут развиваться три взаимно перпендикулярные системы колебаний, но

в силикатных структурах более низкой симметрии на хорошо выраженных плоскостях может развиваться одна или две системы колебаний.

5.3.4. Длина волны и амплитуда спиноподобных колебаний. Детальное описание спиноподобных колебаний можно найти в теоретической работе, приведенной в списке специальной литературы. Мы же обрисовываем некоторые из основных факторов, определяющих характер колебаний.

Первоначальным термодинамическим допущением, приводящим к такой форме кривой G , какая показана на рис. 5.22, был положительный знак энтальпии смешения, т. е. тенденция одинаковых атомов к группированию, или образованию кластеров. Если, однако, такие кластеры располагаются очень близко друг от друга или сильно различаются по составу, то пространство между кластерами будет отличаться высокими градиентами состава. Это порождает градиентный энергетический член, который возрастает в положительном направлении по мере уменьшения длины волны колебания или увеличения его амплитуды. Следовательно, такие колебания будут возможны лишь при переохлаждении ниже кривой спиноподобности, достаточном для создания увеличенного члена ΔG , способного уравновесить энергию градиента. Член энергии градиента создает также нижний предел возможной длины волны.

Член энергии напряжения не зависит от длины волны, но растет пропорционально квадрату амплитуды флуктуации. Таким образом, при слабом переохлаждении смогут существовать лишь колебания малой амплитуды.

Общий вывод таков, что при температурах, очень близких к кривой спиноподобности (т. е. характеризующихся лишь небольшими отрицательными величинами свободной энергии), могут возникать флуктуации лишь очень большой длины волны и малой амплитуды. Следовательно, расстояния, на которые придется мигрировать атомам, будут велики и, если диффузия протекает медленно, развитие таких колебаний потребует длительного времени, несмотря на отсутствие явления нуклеации. Мы вернемся к этому вопросу в главе о кинетике после того, как познакомимся с диффузией.

При большей степени переохлаждения становятся возможными более короткие волны с большими амплитудами. Так как амплитуда и, следовательно, энергия когерентного напряжения возрастают, становится энергетически выгодным снизить это напряжение за счет потери когерентности. Такая ситуация аналогична ситуации для роста когерентных выделений, описанной в разд. 5.2.1. Момент, когда происходит потеря когерентности, зависит от скорости изменения параметров решетки с изменением состава в этой системе и от природы связей. Это последнее обстоятельство подчеркивает разницу в спиноподобном поведении между металлами и силикатными минералами. Потеря когерентности выражается в разрыве связей на поверхности раздела (см., например, рис. 5.12) и нуклеации дислокаций. В металлах необходимая для этого энергия сравнительно мала, и поэтому потеря когерентности в ходе превращения происходит довольно рано. В силикатах энергия образования дислокаций гораздо выше, и когерентность нередко сохраняется даже в грубых микроструктурах.

5.3.5. Необходимые условия спинодального распада. Наш вывод спинодальной кривой (разд. 5.3.1) был основан на том факте, что для всего интервала бинарного твердого раствора имеется непрерывная кривая G или, другими словами, что структуры разделяющихся фаз были теми же самыми и различались только по составу. Это ограничивает минеральные системы, в которых может происходить спинодальный распад, системами с простым сольвусом или очень близкими структурами конечных членов. Многие минералы действительно удовлетворяют этому требованию, так как их твердые растворы часто основаны на заполнении интерстициальных позиций различными катионами при наличии общего для обоих конечных членов структурного каркаса. Таким образом, развитие спинодальных флуктуаций сводится к движению катионов в относительно инертном каркасе, который остается непрерывным по всему кристаллу.

Многие минералы, следовательно, создают идеальные условия для спинодального распада. Следующий фактор, который может способствовать развитию спинодальных флуктуаций в качестве альтернативы нуклеации,— это то, что многие природные минералы, не подвергшиеся деформации, содержат относительно мало структурных дефектов. Их длительная (до 10^6 лет) термическая история дает возможность выжигать дефекты из кристалла. В результате для зарождения гетерогенной нуклеации остается сравнительно мало потенциальных позиций. Хотя гомогенная нуклеация в этих условиях остается возможной, она все же еще энергетически затруднена по сравнению со спинодальным механизмом. Таким образом, в минералах с изоструктурными твердыми растворами широкого диапазона спинодальный распад является очень удобным способом снижения свободной энергии в обстановке, когда нуклеация затруднена.

В следующем разделе мы кратко рассмотрим альтернативный механизм разделения фаз, доступный минеральным системам, конечные члены которых имеют различные структуры, а образование твердого раствора возможно в ограниченном диапазоне составов при высоких температурах.

5.4. Переходные фазы

На рис. 5.25 приведена часть схематической фазовой диаграммы, на которой фазы А и В имеют различную кристаллическую структуру и поэтому очень ограниченную взаимную растворимость в твердом состоянии. В фазе с составом C_0 при понижении температуры, согласно этой фазовой диаграмме, должна происходить нуклеация частиц фазы В. Так как В по структуре сильно отличается от А, то этому процессу будет свойствен высокий энергетический барьер активации. При условии достаточно медленного охлаждения может происходить гетерогенная нуклеация, но гомогенному образованию нуклеусов В будет препятствовать различие структур. Можно принять за общее правило, что гомогенная нуклеация некогерентных фаз фактически невероятна. Спинодальный распад в этой системе невозможен по причинам, изложенным выше. Таким образом, по-видимому, если нет условий для протекания гетерогенной нуклеации, то конечным результатом будет устойчивость оказавшейся в затруднительном положе-

нии фазы твердого раствора состава C_0 , существующей метастабильно при низких температурах.

Существует один вид альтернативного поведения, возможный в таких обстоятельствах. Это — образование метастабильных переходных фаз со структурой, более близкой к структуре матрицы, чем у равновесной фазы. Переходные структуры могут быть когерентными или полукogerентными

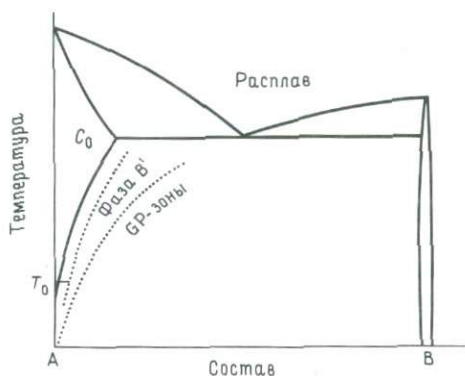


Рис. 5.25. Фазовая диаграмма, на которой фазы А и В имеют различные структуры. В метастабильных условиях могут возникать переходные фазы, показанные точечным пунктиром.

по отношению к матрице, что снижает энергию активации для их нуклеации. Образовавшиеся таким путем когерентные фазы часто имеют форму мелких вытянутых пластинок, по составу приближающихся к равновесной фазе, а по структуре — к матрице. Они представляют собой кластеры раст-

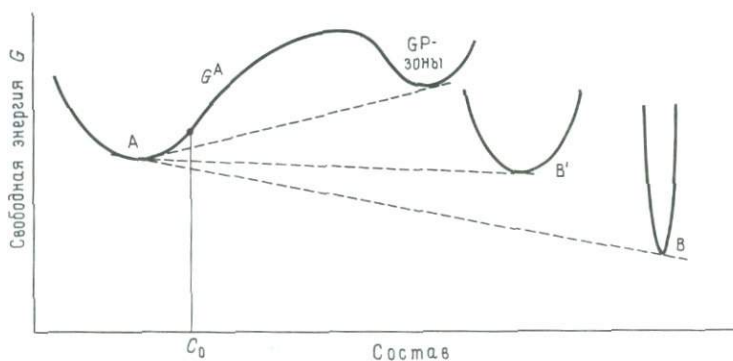


Рис. 5.26. Кривые свободная энергия — состав, показывающие понижение свободной энергии, связанное с образованием из твердого раствора состава C_0 GP-зон, переходной фазы B_1 и равновесной фазы В.

воренных атомов (В) в решетке материнского кристалла. Такой тип когерентных выделений был впервые обнаружен при рентгенометрических исследованиях системы Al — Cu, которые были независимо выполнены Гинье и Престоном в 30-х годах. Поэтому теперь они называются зонами Гинье — Престона (GP), а использование этого термина распространено на

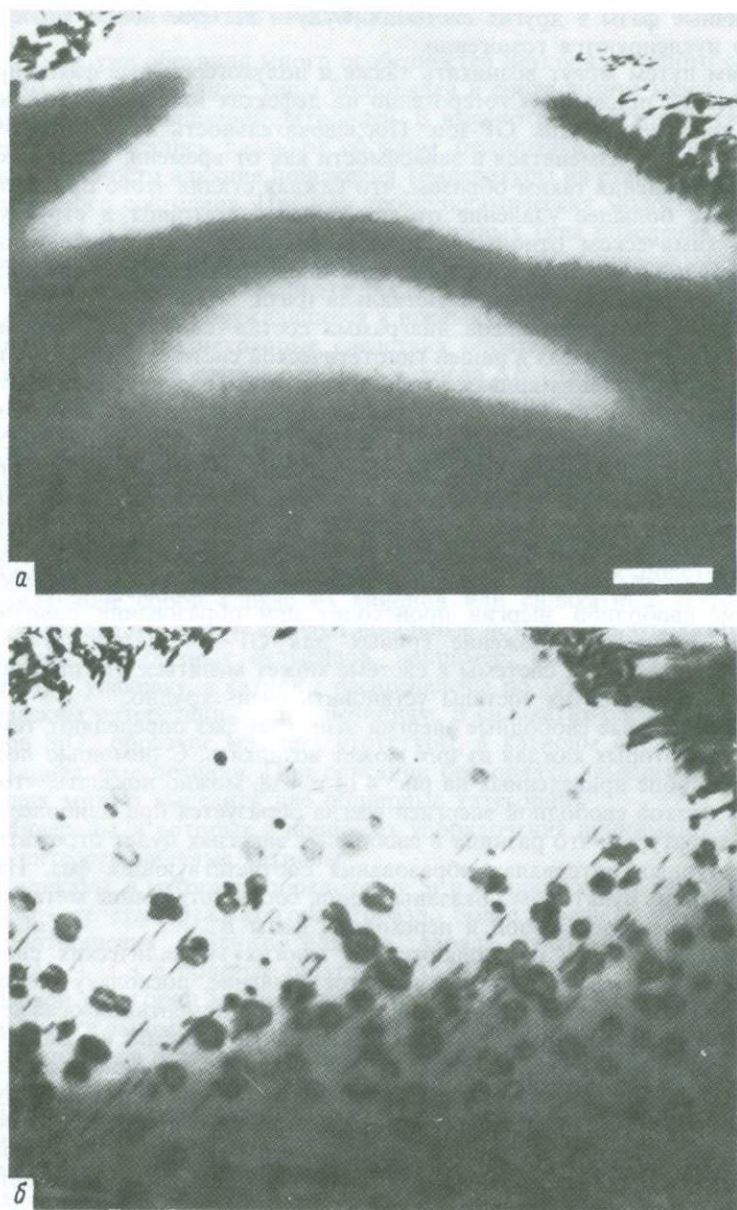


Рис. 5.27. *a*—просвечивающая электронная микрофотография гомогенного зерна железосодержащего рутила; *б*—после экспериментального отжига выделяются две системы тонких пластинок, имеющих свойства GP-зон. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

аналогичные фазы в других системах. Будучи когерентными, такие фазы обычно нуклеируются гомогенно.

Таким путем могут возникать также и полукогерентные фазы, причем их нуклеация происходит гетерогенно на дефектах или напряженных границах предшествующих GP-зон. Последовательность таких переходных структур может изменяться в зависимости как от времени, так и от степени переохлаждения таким образом, что каждая стадия этого процесса знаменует все большее удаление от материнской матрицы в структурном и (или) химическом отношении и, следовательно, дальнейшее снижение свободной энергии. В этом плане такая последовательность является иллюстрацией правила ступеней Оствальда (разд. 5.1.6).

На рис. 5.26 представлена диаграмма состав–свободная энергия для последовательности фаз в нашей гипотетической системе. Для фаз А и GP-зон нарисована единая кривая, чтобы подчеркнуть структурную непрерывность между ними. Состав C_0 отмечен точкой, а касательная к двум минимумам на кривой G^A определяет состав фазы А в метастабильном равновесии с GP-зонами. Образование GP-зон сопровождается наименьшим понижением свободной энергии и в метастабильных условиях происходит первым. Вторая переходная фаза В', которая может быть полукогерентной, показана отдельной кривой G , чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что ее образование связано с изменением структуры. Наибольшее снижение свободной энергии происходит при образовании равновесной фазы В. Взаиморасположение кривых для GP-зон и полукогерентной и равновесной фаз от системы к системе может меняться. На практике из-за малых размеров их составы установить очень трудно.

Относительные свободные энергии этих трех фаз определяют температуры, при которых каждая из них может возникать. С помощью построений, наподобие приведенных на рис. 4.14 и 4.18, можно показать, что фаза с самой низкой свободной энергией всегда образуется при наиболее высокой температуре и что разница в свободных энергиях будет отражаться на температурных интервалах образования соответствующих фаз. На рис. 5.25 точечным пунктиром показаны линии, соответствующие метастабильному образованию GP-зон и переходной фазы В'.

Переходные фазы наблюдаются во многих металлических системах, что имеет определенное технологическое значение, поскольку их присутствие влияет на механические свойства сплавов (цементация осаждением). Сейчас более детально исследуются минеральные системы, и в них обнаружено сходное поведение. На рис. 5.27 изображена электронная микрофотография одного и того же участка природного железосодержащего рутила: в одном случае он представляет собой гомогенный твердый раствор (а), а в другом содержит два типа богатых железом GP-зон, формирующихся на ранних стадиях выделения гематита (б). Это поведение более детально будет рассмотрено в следующей главе.

5.5. Превращения порядок – беспорядок

В гл. 2 мы уже обсудили много особенностей неупорядоченного состояния, в том числе различные типы беспорядка и соотношение между беспорядком и конфигурационной энтропией. В высокотемпературных твердых растворах мы касались главным образом беспорядка замещения (разд. 2.1.3), в особенности влияния понижения температуры на стабильность разупорядоченного состояния. Простая термодинамическая модель, разработанная в гл. 4, широко определила два возможных типа поведения при охлаждении в зависимости от того, проявляют ли одинаковые атомы стремление быть соседями. Если это так (т. е. ΔH положительна), то происходит разделение фаз, обсуждавшееся в предыдущих разделах. В этом разделе мы рассмотрим некоторые следствия обратного положения, когда к соседству стремятся разные атомы, т. е. когда ΔH отрицательна и происходит упорядочение. Некоторые ссылки на это делались уже в разд. 2.1.3 и в последующем исследовании структур минералов. Здесь мы займемся микроструктурами, возникающими в результате превращений порядок — беспорядок, и коснемся некоторых сторон этого процесса, которые, по-видимому, оказывают влияние на кинетику.

5.5.1. Некоторые кристаллографические аспекты упорядочения. Структуры большинства минералов можно рассматривать как подструктуры, представляющие собой каркас из анионов или силикатных тетраэдров, внутри которого некоторые интерстициальные позиции заняты катионами. В большинстве обычных сульфидов, например, атомы серы образуют плотнейшую упаковку, а катионы распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим интерстициальным позициям. В силикатах расположение тетраэдров SiO_4 образует «скелет» структуры, а катионы снова занимают интерстициальные позиции. При описании беспорядка замещения в таких минералах можно выделить две обширные категории:

1. Минералы, в которых в процессах упорядочения принимают участие только интерстициальные катионы.

2. Силикаты, в которых упорядочение Si и Al происходит также и в силикатном «скелете». Эта категория гораздо более сложная, так как включает соотношения парного баланса заряда, как, например, $\text{Si} + \text{Na} \rightleftharpoons \text{Al} + \text{Ca}$ в полевых шпатах (разд. 3.6.2).

В первой категории можно различать случаи, когда разупорядоченные разновидности занимают топологически эквивалентные позиции в структуре, и случаи, когда разупорядочение происходит по двум или более неэквивалентным позициям. Это различие можно проиллюстрировать диаграммой. На рис. 5.28, а изображено разупорядоченное состояние, при котором заполнение любой интерстициальной позиции либо черным, либо белым атомами является равновероятным. Это показано посредством серых (крапленых) кружков.

В этом разупорядоченном состоянии интерстициальные позиции сохраняют свою кристаллографическую эквивалентность. Элементарная ячейка этой структуры показана пунктирными линиями.

На рис. 5.28, б интерстициальные атомы теперь полностью упорядо-

чены. Интерстициальные позиции больше, следовательно, не являются кристаллографически эквивалентными, и размер элементарной ячейки увеличивается. Эта упорядоченная структура называется *сверхструктурой*. Всегда, когда упорядочение среди топологически эквивалентных позиций снижает трансляционную симметрию структуры за счет нарушения кристаллографической эквивалентности позиций, образуется сверхъячейка, представляющая собой просто развитие разупорядоченной подъячейки.

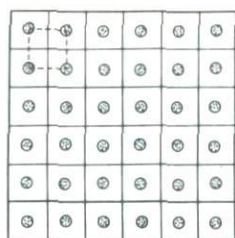
В сульфидах, где происходит упорядочение катионов среди топологически эквивалентных интерстициальных позиций, сверхструктуры образуются при охлаждении. Наличие сложных сверхструктур — одна из главных особенностей низкотемпературной минералогии сульфидов.

Второй случай, когда упорядочение происходит между двумя топологически неэквивалентными позициями, показан на рис. 5.29. Теперь уже имеются два типа интерстициальных позиций: в центрах квадратных и восьмиугольных интерстиций. В разупорядоченной структуре (рис. 5.29, а) эти две позиции химически эквивалентны, но топологически совершенно различны. Упорядочение, следовательно, не вызывает каких-либо изменений в трансляционной симметрии, и повторяющаяся элементарная ячейка остается той же самой (рис. 5.29, б). При таких обстоятельствах превращение упорядочения может происходить без каких-либо изменений симметрии минерала.

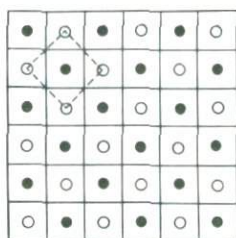
В ортопироксенах (разд. 3.3), где имеется возможность упорядочения Mg по позициям M1, а Fe по позициям M2, разделение этих двух катионов может происходить постепенно в зависимости от температуры, без какого-либо изменения структуры, затрагивающего симметрию. Как и в случае, показанном на схематической диаграмме (рис. 5.29), симметрия определяется топологией структуры и не зависит от распределения катионов.

Во второй категории, где упорядочение происходит в структуре каркаса, утрата кристаллографической эквивалентности атомных позиций при упорядочении не всегда должна приводить к понижению трансляционной симметрии и образованию сверхъячейки. Когда другие элементы симметрии потеряны, элементарная ячейка может оставаться в основном такой же. На рис. 5.30 изображена схема структуры, где атомы каркаса упорядочиваются. Интерстициальные катионы для простоты не учитываются. На рис. 5.30, а каркас разупорядочен, и в результате имеются две системы зеркальных плоскостей, показанных точечным пунктиром. Атомы, связанные этими зеркальными плоскостями, кристаллографически эквивалентны. В упорядоченном состоянии (рис. 5.30, б) эти зеркальные плоскости утрачиваются, но размер элементарной ячейки, показанной пунктирными линиями, остается тем же. Во многих случаях, подобных этому, упорядочение может также приводить к незначительному искажению структуры.

Ситуация, в принципе аналогичная описанной, наблюдается при упорядочении Si и Al в калиевых полевых шпатах $KAlSi_3O_8$ (рис. 3.33). Упорядочение приводит к потере зеркальной плоскости и оси симметрии второго порядка и вследствие этого к изменению сингонии от моноклинной до триклинной. Элементарная ячейка, если не считать небольшого искажения, связанного с упорядочением, остается, по существу, одинаковой как в сандине, так и в микроклине.

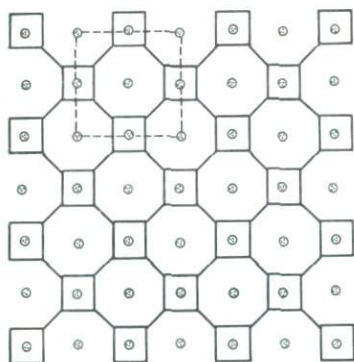


a

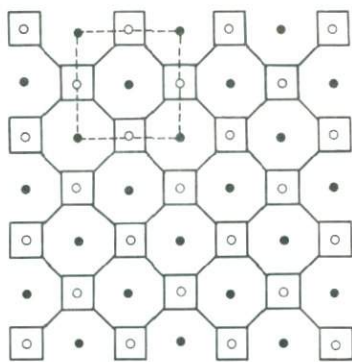


b

Рис. 5.28. Процесс упорядочения среди топологически эквивалентных позиций в структуре, приводящий к образованию сверхструктуры в упорядоченной форме. Пунктиром в каждом случае показана элементарная ячейка.

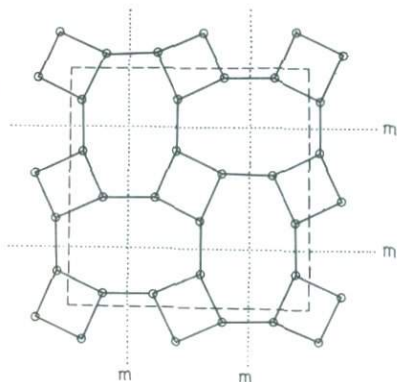


a

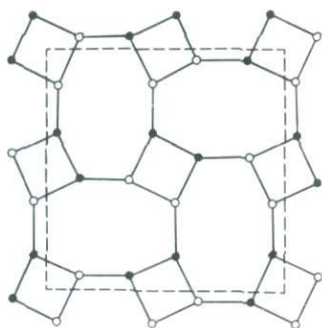


b

Рис. 5.29. Процесс упорядочения между двумя топологически неэквивалентными позициями не влияет на размер элементарной ячейки структуры.



a



b

Рис. 5.30. Упорядочение атомов в каркасной структуре вызывает не изменение геометрии элементарной ячейки, а только потерю симметрии.

5.5.2. Упорядоченные домены и границы. *а. Варианты ориентации.* При изменении симметрии, связанном с упорядочением в новообразованной структуре, может быть много вариантов возможной ориентации. Например, в пирротине Fe_7S_8 (разд. 2.6.2) при высоких температурах вакансии разупорядочены по октаэдрическим позициям гексагональной плотнейшей упаковки серы. При охлаждении эти вакансии упорядочиваются в чередующихся слоях катионов, как показано на рис. 3.17. В результате происходит изменение симметрии элементарной ячейки с гексагональной на псевдоромбическую (псевдо- потому, что в действительности имеется небольшое искажение, связанное с упорядочением, которое понижает истинную симметрию до моноклинной). На рис. 5.31 показано, что при формировании ромбической сверхъячейки из гексагональной подъячейки возможны три варианта ориентировки (даже шесть, если учитывать моноклинное искажение).

Если процесс упорядочения обусловлен случайной нуклеацией по всему кристаллу, то вероятность образования определенного варианта в любой части кристалла равна одной трети. Следовательно, при низких температурах конечным результатом будет доменная структура, сложенная участками, в которых может нуклеировать и вырасти любой из трех возможных вариантов. Поскольку элементарные ячейки в каждом домене связаны одна с другой простым поворотом, они описываются как *связанный двойник*, а границы между этими доменами — как *двойниковые швы*. На рис. 5.32 показаны такие двойниковые швы, образованные при упорядочении пирротина.

Двойниковые плоскости могут быть когерентными или полукогерентными в зависимости от степени искаженности по сравнению с материнской фазой. Если искажение достаточно заметно, энергия напряжения, связанная с двойниковым швом, будет высокой, и энергетически выгодной может быть потеря когерентности.

При всяких вариантах ориентировки низкотемпературной формы образование таких двойников превращения — неизбежное следствие процесса случайной нуклеации. Мы уже видели такой пример в превращении высокий — низкий кварц (разд. 5.1.3) и впоследствии встретим больше примеров. Образование двойниковой структуры не ограничивается превращениями упорядочения и может происходить при любом превращении, где возможны варианты ориентировки.

Масштаб этого двойниковогоания зависит от скорости процесса нуклеации, который в свою очередь зависит от скорости охлаждения. Относительный масштаб такой двойниковой микроструктуры может, таким образом, дать сведения о термической истории минерала.

б. Варианты трансляции. Упорядоченная структура, даже в пределах данного варианта ориентировки, может быть построена множеством различных способов. Это относится ко многим возможным способам происхождения, с помощью которых может быть выведена элементарная ячейка упорядоченной структуры в данном варианте ориентировки. В случае пирротина ситуация довольно сложна, так как на каждый вариант ориентировки имеются четыре различных варианта трансляции, соответствующие

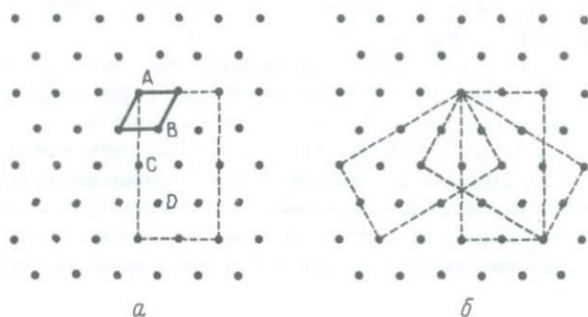


Рис. 5.31. *a*—соотношение элементарных ячеек разупорядоченной гексагональной формы пирротина (жирные линии) и упорядоченной формы (пунктирные линии); *б*—варианты ориентировки двойникования упорядоченной формы.

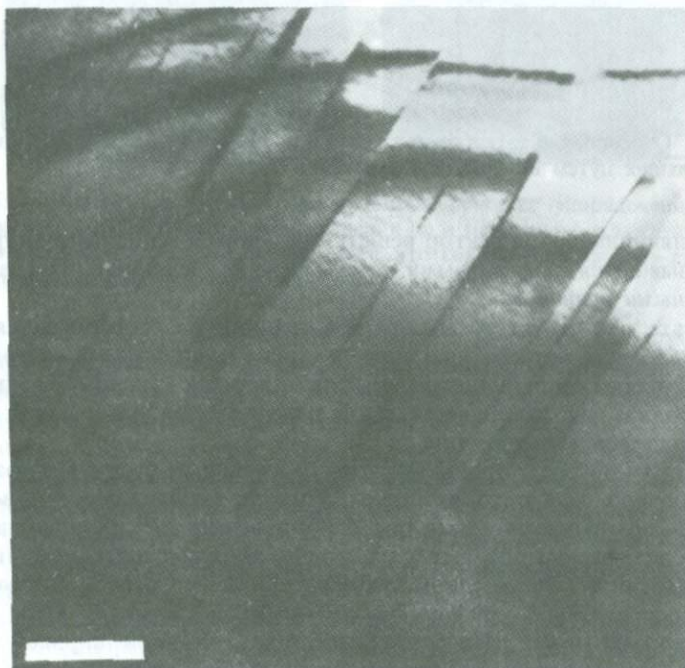


Рис. 5.32. Двойниковые швы, возникшие в процессе упорядочения катионов в пирротине. Заметна выпуклая поперечная рябь на чередующихся сдвойникованных участках, обусловленная различной кристаллографической ориентировкой (как показано на рис. 5.31,б). Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

позициям, обозначенным А, В, С, D на рис. 5.31, а. Это приводит к формированию очень сложной доменной структуры, где домены связаны как ориентировкой, так и трансляцией.

Чтобы проиллюстрировать это положение, выберем пример попроще, когда процесс упорядочения не сопровождается образованием вариантов ориентировки. На рис. 5.33, а показано образование независимо нуклеирующихся участков упорядоченной структуры наподобие изображенной на рис. 5.28, но с той разницей, что для простоты каркасная структура опущена. В этом случае имеются два возможных варианта трансляции, как видно из рис. 5.33, б, где эти два первоначальных участка выросли вместе. Эти два домена образовались не в фазе друг с другом и связаны вектором,

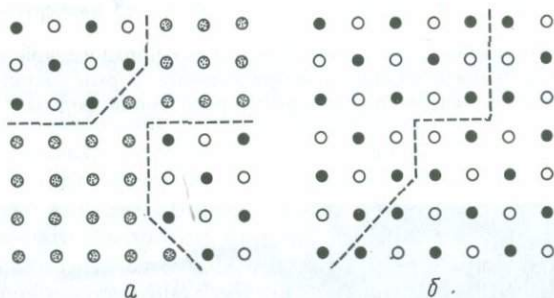


Рис. 5.33. Образование антифазных границ в процессе роста упорядоченных доменов, возникших путем независимой нуклеации.

представляющим собой вектор решетки разупорядоченной структуры. Домены называются *антифазными доменами*, а разделяющие их границы — *антифазными границами*.

Заметьте, что структура антифазной границы разупорядоченная, и поэтому при низких температурах наличие таких границ вызывает появление энергии, которая пропорциональна общей площади границы. Таким образом, свободная энергия является силой, разрушающей эти границы посредством процессов упорядочения.

Поскольку по обе стороны антифазных границ не существует различий в ориентировке, для того чтобы их увидеть, необходимо пользоваться электронным микроскопом. На рис. 5.34 приведена электронная микрофотография антифазных доменов и их границ, образовавшихся при упорядочении вакансий в железомедном сульфиде — борните Cu_2FeS_4 . Снова масштаб микроструктуры зависит от термической истории, хотя грубая микроструктура может развиваться либо при медленной широкой нуклеации, либо путем укрупнения первоначально тонкой структуры при отжиге ниже температуры превращения. Две микрофотографии на рис. 5.34 показывают влияние различной скорости охлаждения на масштаб доменов в одном и том же кристалле борнита, который по ходу эксперимента подвергся нескольким циклам нагревания и охлаждения.

Антифазные домены могут возникать при любом полиморфном превращении, когда имеются варианты трансформации. Заметьте, что в случаях упорядочения между топологически неэквивалентными позициями, когда элементарная ячейка остается той же самой, как показано на рис. 5.29, возможность для образования антифазных доменов отсутствует. Следовательно, в таких минералах, как ортопироксены и оливины, электронная микроскопия не может дать информацию о процессах упорядочения.

5.5.3. Консервативные и неконсервативные антифазные границы. Когда вектор смещения, связывающий два антифазных домена, параллелен антифазной границе, последняя не вызывает никаких изменений состава. Она называется *консервативной* (рис. 5.35, а). Если же вектор смещения не ле-

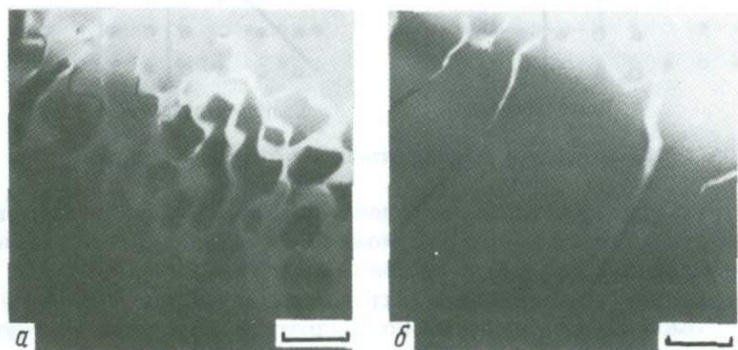


Рис. 5.34. Антифазные границы, возникшие в процессе упорядочения катионов в борните Cu_5FeS_4 при быстром охлаждении (а) и медленном охлаждении (б) зерна из разупорядоченного состояния. Заметьте, что контраст по каждую сторону границы одинаков. Длина масштабной полоски 0,1 мкм.

жит в плоскости границы, итоговый эффект такой же, как при удалении или внедрении пластины материала. Если эта пластина имеет состав, отличающийся от состава кристалла, антифазная граница неконсервативна и ее присутствие вызывает изменение химического состава. На рис. 5.35, б показан такой случай; здесь ряд черных атомов — «лишняя» пластинка.

На неконсервативной границе по сравнению с консервативной имеется гораздо больше ближайших соседей одного вида, и поэтому можно ожидать, что от одних только вкладов энергии взаимодействия между ближайшими соседями неконсервативная граница будет иметь более высокую энергию.

5.5.4. Нестехиометричность и упорядочение. Во всех примерах упорядочения, которые рассматривались до сих пор, мы имели в виду валовой состав с простым соотношением двух катионов, подвергающихся процессу упорядочения. В твердых растворах, однако, имеется широкий диапазон составов, который естественным образом включает составы, не отвечающие простым стехиометрическим соотношениям, связанным обычно с низкотемпературными упорядоченными соединениями. Например в пироксе-

нах Fe_{1-x}S при высоких температурах величина x может лежать где-то между 0 и 0,125.

При охлаждении минерала его поведение будет управляться как ΔH смещения в твердом растворе, так и относительной кинетикой возможных процессов. Вообще говоря, нестехиометрические твердые растворы могут стремиться образовать либо единую упорядоченную структуру, либо смесь

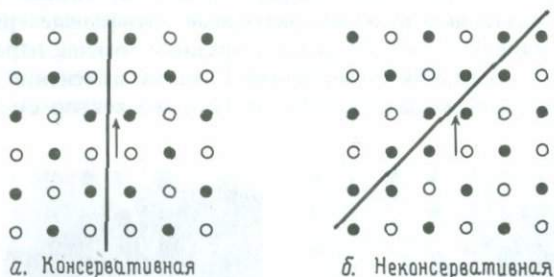


Рис. 5.35. Консервативная и неконсервативная антифазные границы.

структур, каждая из которых упорядочена на свой лад. Это можно проиллюстрировать, рассматривая возможное поведение разупорядоченной фазы общего состава A_7B_5 в бинарном твердом растворе А-В.

На рис. 5.36 это изображено посредством 42 черных атомов (А) и 30 белых атомов (В), размещенных по квадратной решетке. В разупорядоченном состоянии (не показано) вероятность любой позиции быть занятой черным атомом одинакова для всех позиций и равна 7:12. Несмотря на то что это очень сильно упрощенная модель, мы можем насчитать пять возможных вариантов поведения.

1. А и В могут полностью разделиться, образовав участки чистых конечных членов.

2. Упорядочение может происходить при избытке атомов А, размещающихся на неконсервативной антифазной границе. Граница типа показанной на рис. 5.35, б меняет стехиометрию на требуемую здесь величину. Если это происходит, то такие границы должны быть равномерно распределены по упорядоченной структуре.

3. Упорядочение может происходить при избытке атомов А, выделяющихся с образованием участков чистого А, сосуществующих с упорядоченной структурой. Этот вариант показан на рис. 5.36, а.

4. Возможна схема упорядочения, при которой образуется гомогенная упорядоченная структура того же валового состава. Пример показан на рис. 5.36, б, где избыточные атомы А упорядоченным образом распределены по структуре. Особенностью такого превращения является то, что в тех случаях, когда упорядочение приводит к неэквивалентности атомных позиций, элементарная ячейка прогрессивно увеличивается по мере того, как отношение элементов все больше отличается от простой дроби.

5. Компромиссное решение может заключаться в образовании двух упорядоченных составов, способных достичь «лучшей» схемы упорядоче-

ния, чем первоначальный единый состав. При нашем простом кубическом расположении это можно проиллюстрировать разложением типа



как показано на рис. 5.36, в. Мы уже кратко обсуждали возможность возникновения подобной ситуации в промежуточных пирротинах (разд. 2.6.2),

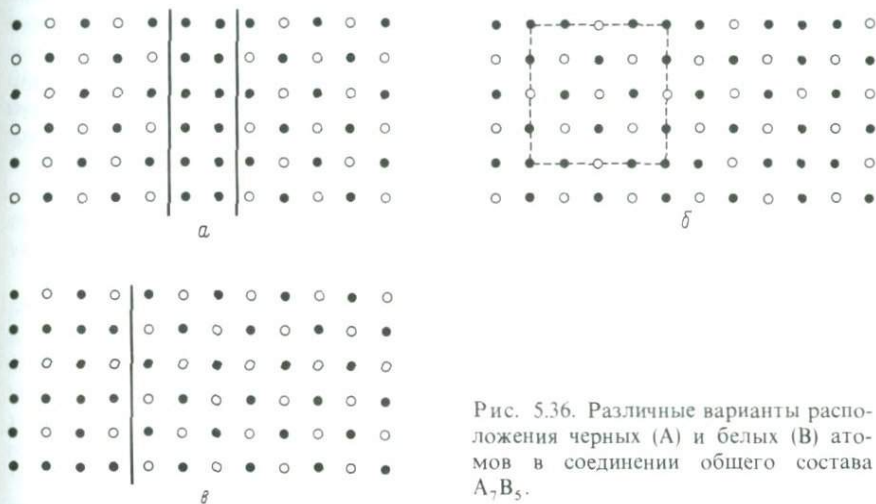


Рис. 5.36. Различные варианты расположения черных (А) и белых (В) атомов в соединении общего состава A_7B_5 .

где такой состав, как $Fe_{10}S_{11}$, может разлагаться на упорядоченные участки Fe_9S_{10} и $Fe_{11}S_{12}$, что, по-видимому, энергетически выгоднее попыток упорядочить вакансии в единой фазе состава $Fe_{10}S_{11}$.

Эти пять вариантов основаны на простых геометрических соображениях, и степень, в которой они применимы в каждом конкретном случае, сильно зависит от самой структуры и гибкости, свойственной различным схемам упорядочения. В некоторых структурах геометрически возможно построить упорядоченное соединение практически при любом составе, тогда как в других лишь немногие составы способны образовать упорядоченное расположение.

На вопрос о стабильности различных размещений ответить труднее. Как выяснилось, простые стехиометрии приводят к довольно простым упорядоченным сверхструктурам. Для образования упорядоченных соединений из более сложных составов требуется формирование больших сверхструктур, и интуитивно представляется разумным предполагать некую связь между размером сверхструктуры и ее свободной энергией. Можно возразить, что если свободная энергия упорядоченного соединения с простой стехиометрией ниже, чем у разупорядоченного соединения при низких температурах, и если все более крупные сверхструктуры, требующиеся при отклонении от стехиометрии, понижают «степень порядка», то разница в свободной энергии между разупорядоченным соединением и сверхструктурой

уменьшается по мере возрастания размера сверхструктуры. Исходя из этого, мы примем, что вариант 4 на рис. 5.36,б приведет к более высокой энергии структуры, чем вариант 5 на рис. 5.36,в. Вопрос о стабильности упорядоченных структур будет рассмотрен снова в разд. 5.5.7.

5.5.5. Степени упорядоченности. Мы довольно свободно употребили термин «степень порядка» как в связи с конфигурационной энтропией, так и в смысле общего замечания, что если в структуре распределены два или больше типов атомов, то всегда некоторые варианты их размещения окажутся «более упорядоченными», чем другие. Теперь мы наметим некоторые пути описания степени порядка в структуре.

Полностью упорядоченную структуру, как, например, структуру, изображенную на рис. 5.37,а, отличить легко, потому что все атомы находятся на «правильных» местах. В полностью упорядоченной форме имеются

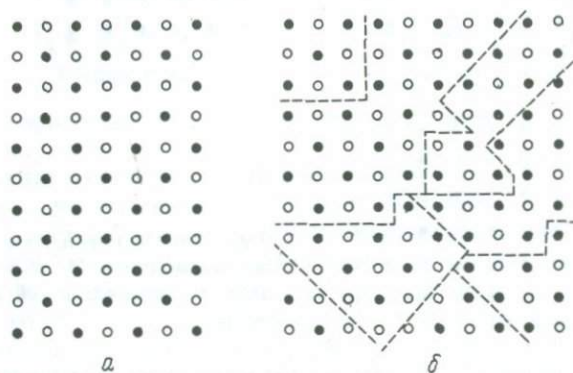


Рис. 5.37. а—полностью упорядоченная структура; б—упорядоченные домены, разделенные антифазными границами, что приводит к высокой степени упорядоченности в ближнем порядке, но к очень малой степени упорядоченности в дальнем порядке.

два типа позиций: позиции α , содержащие все N черных атомов, и позиции β , содержащие все N белых атомов. Если мы начнем заменять атомы так, что некоторые черные атомы окажутся в позициях β , то внесем какую-то степень беспорядка. Исходя из этого, мы можем определить коэффициент порядка S как разницу между долей атомов, размещенных правильно и размещенных неправильно по сравнению с полностью упорядоченной структурой. Например, в частично упорядоченной структуре $N\alpha$ позиции могут быть заняты R ($< N$) черными атомами и $(N - R)$ белыми атомами. Отсюда позиции β будут заняты $(N - R)$ черными атомами и R белыми атомами.

Тогда доля правильно размещенных атомов равна $2R/2N$. Доля неправильно размещенных атомов равна $2(N - R)/2N$. Следовательно,

$$S = \frac{2R}{2N} - \frac{2(N - R)}{2N} = \frac{2R - N}{N}. \quad (5.5)$$

При полном порядке $R = N$, так что $S = 1$. Для полного беспорядка $R = N/2$ (т. е. имеется равная вероятность нахождения в каждой позиции либо черного, либо белого атома), и поэтому $S = 0$. Величина S называется коэффициентом дальнего порядка, так как учитывает занятость всех позиций в кристалле.

Если, однако, мы взглянем на распределение, показанное на рис. 5.37, б, то увидим, что в небольших доменах, разделенных противофазными границами, оно является вполне упорядоченным. Распространенное на весь кристалл, наше определение дальнего порядка даст низкий коэффициент порядка, потому что на каждой границе наши позиции, обозначенные как «правильная» и «неправильная», меняются местами. В этом случае мы имеем высокую степень ближнего порядка, но очень низкую степень дальнего. Определен коэффициент ближнего порядка σ , выводимый из доли атомов, имеющих «правильных» ближайших соседей, так что единственный беспорядок возникает на границах доменов. Однако некоторые осложнения связаны с тем, что порядок внутри домена совсем не обязательно должен быть совершенным.

В ряде минералов имеется больше двух видов атомов, подлежащих упорядочению. Например, в твердых растворах железомедных сульфидов по тетраэдрическим позициям плотнейшей упаковки серы разупорядочены атомы меди, атомы железа и вакансии. Мы можем наблюдать ситуацию, когда при охлаждении вакансии упорядочиваются, тогда как атомы железа и меди в занимаемых ими позициях остаются неупорядоченными. Это и есть состояния неполного порядка. Полный порядок будет достигнут тогда, когда будут упорядочены и вакансии, и атомы меди, и атомы железа.

5.5.6. Постепенные и скачкообразные процессы упорядочения. Все сказанное в начале этой главы по поводу различий между постепенными и скачкообразными процессами в такой же степени применимо к превращениям упорядочения, как и к процессам разделения фаз. При этом обсуждении было сделано важное замечание о том, что при температурах выше температуры перехода по всему кристаллу происходят случайные химические флуктуации. При более низких температурах в одних условиях такие флуктуации могли непрерывно развиваться (спинодальный распад), тогда как при других обстоятельствах для того, чтобы могло произойти превращение (нуклеация), флуктуация должна была развиться до определенного критического размера. Те же представления применимы и к превращениям упорядочения. Выше температуры упорядочения дальний порядок отсутствует, но (в терминах случайных флуктуаций порядка) ближний порядок сохраняется.

Когда упорядоченная форма имеет структуру, значительно отличающуюся от разупорядоченной материнской, превращение в упорядоченную форму должно происходить путем скачкообразного процесса. В условиях равновесия должны развиваться локальные участки высокоупорядоченного материала, т. е. нуклеусы. Это показано на рис. 5.38 в виде изменения дальнего и ближнего порядков в зависимости от температуры. Такой процесс нуклеации будет испытывать все те ограничения, о которых мы уже

упоминали для таких процессов, и, следовательно, в условиях сравнительно быстрого охлаждения явление нуклеации может быть заторможено.

В неравновесных условиях (т.е. при большей степени переохлаждения) разупорядоченная форма может стать неустойчивой по отношению к некоторым периодическим флуктуациям порядка, которые развиваются во многом таким же образом, как и флуктуации состава при спиновальном распаде. К таким случаям применяется термин *спиновальное упорядочение*. Это схематически показано на рис. 5.39 с помощью диаграммы изменения

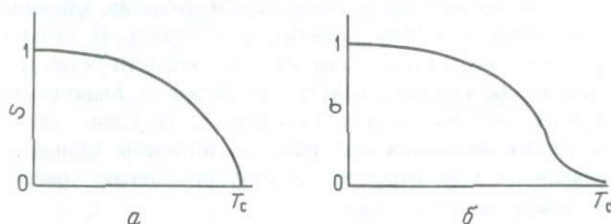


Рис. 5.38. Изменение в ближнем (а) и дальнем (б) порядке в зависимости от температуры для прерывистого превращения.

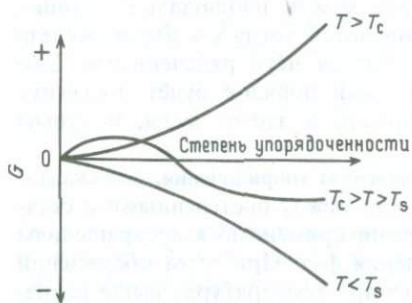


Рис. 5.39. Зависимость свободной энергии от степени упорядоченности для превращения, которое при температурах T , где $T_c > T > T_s$, происходит при участии скачкообразного механизма, а при $T < T_s$ может происходить и с помощью непрерывного механизма.

свободной энергии в зависимости от степени порядка для нескольких температур. Выше температуры упорядочения T_c любая степень порядка увеличивает свободную энергию системы. При температурах ниже T_c , но выше T_s (температура, ниже которой может развиваться постепенное упорядочение) существует свободная энергия активации, соответствующая некоторой критической степени упорядочения (т.е. явлению нуклеации). Ниже T_s степень порядка может непрерывно возрастать от нуля, что будет приводить к понижению свободной энергии.

При периодической флуктуации упорядочения максимумы и минимумы волны упорядочения соответствуют попеременно то трансляционному, то ориентационному варианту упорядоченной формы. На ранних стадиях такого процесса никаких различимых поверхностей раздела между этими вариантами не существует, и поэтому невозможно обнаружить ни антифазных, ни двойниковых границ. Если такое колебание упорядочения

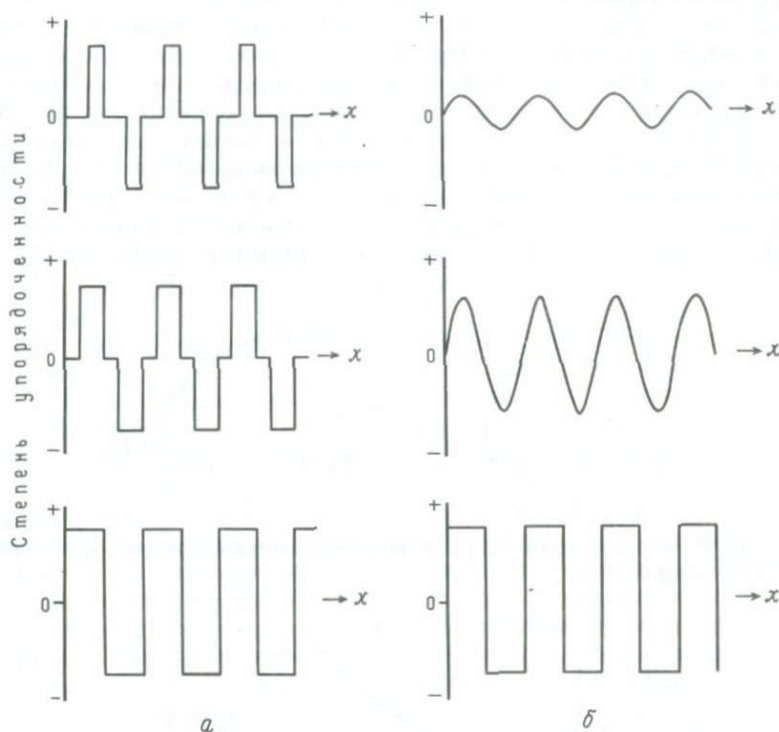


Рис. 5.40. *а*—скачкообразное упорядочение, проявляющееся в образовании полностью упорядоченных участков в разупорядоченной матрице; *б*—постепенное упорядочение, заключающееся в росте модуляций упорядочения.

Рис. 5.41. Оптическая микрофотография кристалла микроклина с типичным решетчатым двойникованием, обусловленным двумя возможными вариантами ориентировки при образовании упорядоченной по Si и Al формы. Размер стороны фотографии около 0,3 мм. (Фото любезно предоставлено Колстоном.)



продолжает развиваться, увеличиваясь по амплитуде (т.е. по степени порядка в максимуме и минимуме) и по длине волны, то возможно, что в конечном счете эта микроструктура будет неотличима от такой, в которой произошла обильная нуклеация, приведшая к образованию двойниковой или антифазной структуры. Похоже, однако, что колебания упорядочения при дальнейшем падении температуры могут оказаться «замороженными».

На рис. 5.40 противопоставлены механизмы постепенного и скачкообразного упорядочения. Знаки «+» и «-» на оси степени порядка обозначают один из двух вариантов упорядоченной формы. Когда имеются только два варианта, микроструктура первоначально возникнет в виде

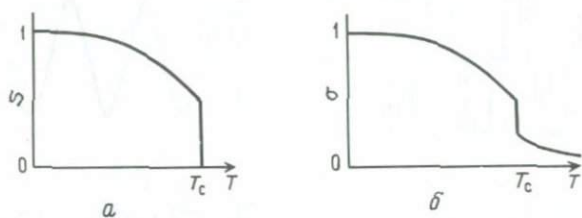


Рис. 5.42. Изменение дальнего (а) и ближнего (б) порядка с температурой при постепенном превращении.

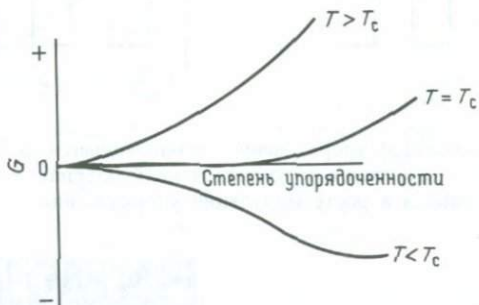


Рис. 5.43. Изменение свободной энергии в зависимости от степени упорядоченности для превращения, которое при любой температуре $T < T_c$ может происходить постепенно.

одиночного колебания и может развиваться в тонкопластинчатую структуру. Если вариантов больше двух, первоначально образуется структура «твида», которая, укрупняясь, может развиваться в решетчатую доменную структуру. Примером груборешетчатой структуры может служить структура микроклина, в котором двойники развиваются в связи с упорядочением Si и Al (рис. 5.41). К вопросу об упорядочении в калиевом полево шпате,

особенно в связи с постепенными процессами упорядочения, мы вернемся в следующей главе.

Изложенное выше относится к случаям, когда скачкообразные процессы упорядочения должны происходить при равновесии, тогда как постепенные процессы могут действовать как альтернативное метастабильное поведение в неравновесных условиях. В случаях, когда структуры упорядоченной и неупорядоченной форм достаточно близки, с самого начала возможны постепенные процессы. На рис. 5.42 показана зависимость дальнего и ближнего порядка от температуры, и его следует сравнить с рис. 5.38. Постепенные процессы упорядочения могут происходить при любой температуре ниже T_c , как показывают схематические кривые на рис. 5.43 (ср. с рис. 5.39).

5.5.7. Упорядочение как альтернативное метастабильное поведение. В ходе обсуждения упорядочения и распада мы принимали, что наша простая термодинамическая модель (разд. 4.4), учитывающая знак ΔH смещения, определяет, какой из этих двух процессов будет действовать. Эта модель работала весьма успешно, когда мы имели дело с равновесными ситуациями, где первый шаг в выявлении действующего процесса должен заключаться в решении, будет ли атом А предпочитать атом В в качестве ближайшего соседа. В условиях, сильно отличающихся от равновесных, такая простая модель ближайшего соседа неспособна предсказывать вероятное поведение твердых растворов при охлаждении главным образом потому, что она имеет дело только с ближайшими соседями и, таким образом, игнорирует общее распределение элементов системе. Любое распределение связано с определенной кривой свободной энергии, и в неравновесных условиях, когда мы имеем дело не только со стабильными состояниями, необходимо учитывать все такие конфигурации системы и относительные положения их минимумов свободной энергии¹.

Следовательно, когда мы попадаем в неравновесную область, различия между упорядочением и распадом перестают быть простыми и легкоопределимыми. Чем дальше мы углубляемся в неравновесие (т.е. во все большее переохлаждение), тем выше свободная энергия разупорядоченной или высокотемпературной формы по сравнению с таковой стабильных продуктов. В сложных структурах по мере падения температуры повышается вероятность того, что кривые свободной энергии других метастабильных состояний пройдут ниже кривой разупорядоченной формы. Эти альтернативные состояния будут почти неизбежно включать некоторые упорядоченные конфигурации элементов. Если переход в одну из упорядоченных форм кинетически возможен, он будет происходить и таким образом понижать свободную энергию системы.

Проиллюстрируем эту общую идею схематическим примером, в котором фаза твердого раствора в равновесных условиях должна распаться

¹ Подробное термодинамическое исследование такого случая включает понятие о свободно-энергетических связях в k -пространстве (обратном пространстве) и выходит за рамки данной книги.

на фазы конечных членов А и В. Мы приняли, что структурные изменения в обоих конечных членах таковы, что между ними больше нет непрерывной кривой свободной энергии. Эта ситуация вблизи равновесных температур показана на рис. 5.44, а. Касательная к двум минимумам А и В лежит ниже линии твердого раствора, но мы примем, что энергия активации это-

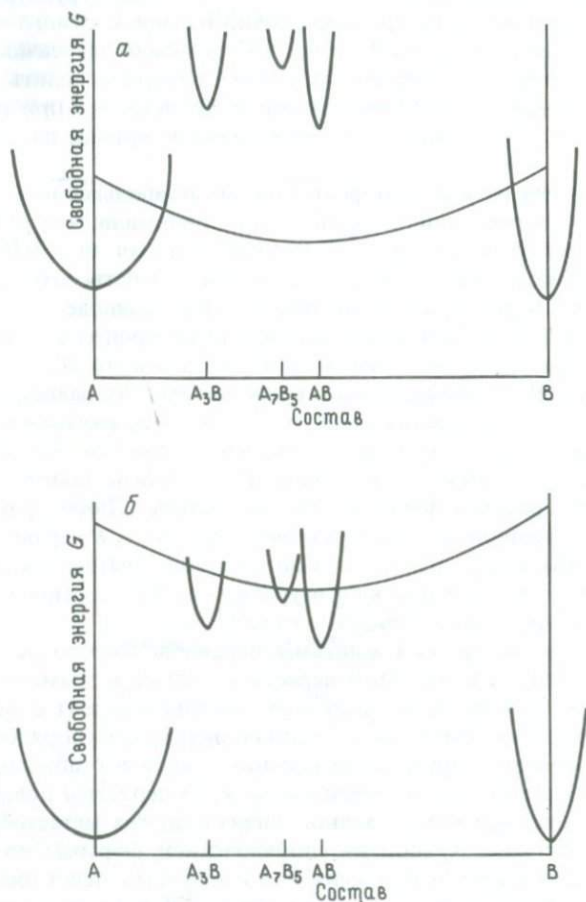


Рис. 5.44. Диаграмма состав–свободная энергия при умеренно высоких (а) и низких (б) температурах, показывающая возможные соотношения между свободными энергиями упорядоченных промежуточных фаз и конечных членов.

го превращения высока и что при дальнейшем охлаждении разупорядоченное состояние сохранится. Заметьте, что имеются другие кривые свободных энергий, связанные с упорядоченными формами вокруг составов АВ, А₃В и А₇В₅, но что на этой стадии они лежат выше кривой твердого раствора. Этот пример умышленно сильно упрощен выбором всего трех

составов; на самом деле может существовать большое количество возможных кривых упорядочения.

При дальнейшем падении температуры достигается стадия, когда кривые упорядочения оказываются ниже кривой твердого раствора (рис. 5.44, б). Теперь мы попали в область, где получаем, возможно, удивительный результат: вместо распада может образоваться упорядоченная (или почти упорядоченная) метастабильная форма. Если мы примем, что процесс упорядочения будет в общем характеризоваться небольшим изменением структуры и относительно малыми расстояниями диффузии, то можем сделать вывод, что при данных обстоятельствах этот процесс более вероятен, чем распад. Сравнительные положения кривых свободной энергии указывают на сложную последовательность превращений, происходящих в твердом растворе состава A_7B_5 . Первоначально единая упорядоченная форма может развиваться при том же составе, разлагаясь впоследствии на A_3B-AB . В конце концов могут развиваться и другие стабильные состояния, что, возможно, приведет к образованию стабильной равновесной ассоциации. Следует помнить, что каждая ступень в таком процессе все больше понижает свободную энергию, приводя к наиболее стабильному состоянию.

Несмотря на то что существует множество примеров такого сильно неравновесного поведения минералов, нужно подчеркнуть, что диаграммы типа приведенной на рис. 5.44 не следует понимать слишком буквально, и не надо считать процесс упорядочения вместо распада некоей общей закономерностью. Общее правило, которое можно принять, состоит в том, что разупорядоченное, или высокотемпературное, состояние будет при охлаждении пытаться отыскать пути снижения своей свободной энергии. Какую форму это примет, будет зависеть от самой структуры. Очень простые структуры могут не иметь альтернативных вариантов, пригодных для идеального превращения, но в общем, чем сложнее структура, тем вероятнее существование других метастабильных конфигураций, по крайней мере одна из которых окажется кинетически осуществимой альтернативой. Тот же общий аргумент применим к любой реакции в твердом состоянии, протекающей в метастабильных условиях.

5.6. Диффузия

Все те процессы, которые мы описали в этой главе, так или иначе зависят от движения атомов из одной позиции в структуре минерала в другую. Перемещения происходят в результате тепловых колебаний, которые время от времени могут достигать амплитуды, достаточной, чтобы заставить атом перепрыгнуть из одной позиции в другую, находящуюся рядом. Таким путем во всей структуре, особенно при высоких температурах, могут возникать случайные флуктуации, или кластеры. Если в разупорядоченном твердом растворе различные случайные конфигурации не отличаются по величине свободной энергии, то такие кластеры не сохраняются. Как только появляется какое-то другое состояние, более стабильное по сравнению с разупорядоченным, некоторые конфигурации кластеров окажутся устой-

чивее других, т.е. возникнут некие потенциальные градиенты, и отсюда тенденция для атомов перепрыгнуть скорее в одном направлении, чем в другом. Общим итогом будет макроскопический поток атомов в направлении потенциального градиента. Такое статистическое медленное смещение в конечном счете ответственно за наблюдаемые нами фазовые изменения.

В гл. 1 мы уже отмечали, что описание процессов диффузии можно осуществлять двумя различными путями. Первый касается природы скачков атомов (атомистический подход), а второй имеет дело с измеримыми параметрами, такими, как массоперенос (феноменологический подход). Чтобы оценить некоторые факторы, влияющие на скорости диффузии, нашим первым шагом будет разработка простой модели, связывающей эти два подхода.

5.6.1. Поток атомов, законы Фика и D . Рассмотрим (рис. 5.45) систему атомных плоскостей в структуре и примем, что данный атом может перескакивать из одной плоскости в другую с частотой Γ и с равной вероят-

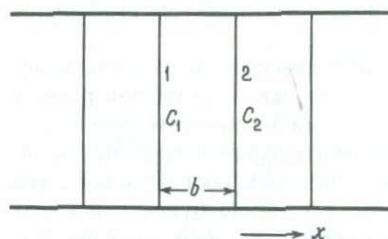


Рис. 5.45. Атомные плоскости 1 и 2 с атомными концентрациями C_1 и C_2 соответственно, b — межплоскостное пространство.

ностью для обоих направлений (ограничимся для простоты двумерной ситуацией). Если существует градиент концентрации, перпендикулярный к этим плоскостям, мы можем записать, что концентрация атомов в плоскости 1 равна C_1 , а в плоскости 2 — C_2 и $C_1 > C_2$. C представляет собой объемную концентрацию (число атомов на 1 см^3). Число атомов в плоскости 1, следовательно, $n_1 = C_1 b$, а в плоскости 2 оно равно $n_2 = C_2 b$. За малое приращение времени δt число атомов, покидающих плоскость 1, равно $n_1 \Gamma \delta t$. На каждое направление приходится в среднем половина этих скачков, так что число атомов, перескакивающих из плоскости 1 в плоскость 2, равно $1/2 n_1 \Gamma \delta t$. J — это суммарный поток атомов, проходящих через единицу площади за единицу времени, выражающийся, следовательно, как

$$J = 1/2 (n_1 - n_2) \Gamma.$$

Таким образом, если $n_1 = n_2$, суммарный поток отсутствует и система однородна. Только при возникновении какой-либо устойчивой неоднородности, например нуклеуса, устанавливается этот суммарный поток.

При выражении через концентрацию

$$J = 1/2 b (C_1 - C_2) \Gamma.$$

На практике величину C для данной плоскости измерить нельзя, но если концентрацию периодически измерять на всем протяжении образца и принимать, что она постепенно изменяется с расстоянием x , то можем записать, что градиент концентрации

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{(C_1 - C_2)}{b},$$

$$J = -1/2 b^2 \Gamma \cdot \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Поток J теперь связан с экспериментально измеримым градиентом концентрации. Отношение $-J/\frac{\partial C}{\partial x}$ определяется как коэффициент диффузии D (в единицах $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$):

$$D \equiv -\frac{J}{\partial C/\partial x} (= 1/2 b^2 \Gamma),$$

или

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (5.6)$$

Уравнение (5.6) известно как *первый закон Фика* и просто утверждает, что скорость потока пропорциональна градиенту концентрации. Знак минус нужен потому, что атомы движутся в направлении более низких концентраций. В изотропном минерале скорость диффузии не зависит от направления, и существует только одно значение D . Для анизотропного материала скорость диффузии в различных направлениях может меняться на много порядков.

Первый закон Фика описывает установившийся процесс, в каждой точке которого концентрация со временем меняется. В качестве простой иллюстрации можно рассмотреть рост пластинки, богатой атомами В, образовавшейся при охлаждении твердого раствора А-В. Поскольку это выделение содержит больше атомов В, чем окружающая среда, его образование обеднит непосредственное окружение в отношении В. Тогда атомы В будут диффундировать со все большего расстояния, чтобы восполнить это обеднение, но будут лишь осаждаться на растущей пластинке. Таким образом, концентрация атомов В вокруг пластинки постепенно понижается со временем до тех пор, пока при равновесии градиент по всей матрице не станет равным нулю. На рис. 5.46 показана общая форма профилей диффузии вокруг пластинки за отрезки времени t_1 , t_2 и t_3 при изотермическом ее росте.

Чтобы исследовать эту более общую ситуацию, нам нужно новое уравнение, описывающее, как изменяется C в зависимости от расстояния и времени. Если мы возьмем небольшую часть профиля диффузии с рис. 5.46 и рассмотрим на нем две точки x_1 и x_2 , отстоящие друг от дру-

га на расстояние Δx , как показано на рис. 5.47, а, то сможем рассмотреть поток, обусловленный меняющимся вдоль профиля градиентом концентрации. Поток J_1 в x_1 , выходящий из участка, больше, чем поток J_2 , поступающий в участок. Это показано на рис. 5.47, б. Если атомов В, выходящих из участка, больше, чем поступающих, то концентрация В между x_1 и x_2 должна понижаться. Уменьшение числа атомов В в этом объеме за

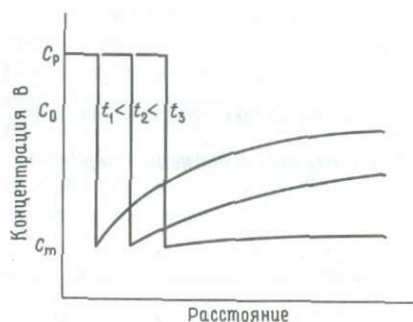


Рис. 5.46. Серия профилей состава вокруг пластинки в моменты времени $t_1 < t_2 < t_3$. C_p и C_m — равновесные концентрации элемента В в пластинке и матрице соответственно, C_0 — валовой состав первоначального гомогенного твердого раствора.

приращение времени δt равно

$$(J_1 - J_2) A \delta t = A \Delta x \delta C,$$

где A — площадь поперечного сечения потока и, следовательно, $A \Delta x$ — объем рассматриваемого участка. Поскольку J непрерывно изменяется в зависимости от x , J_1 и J_2 связаны соотношением

$$J_2 = J_1 + \left(\frac{\delta J}{\delta x} \right) \Delta x \text{ для малых значений } \Delta x.$$

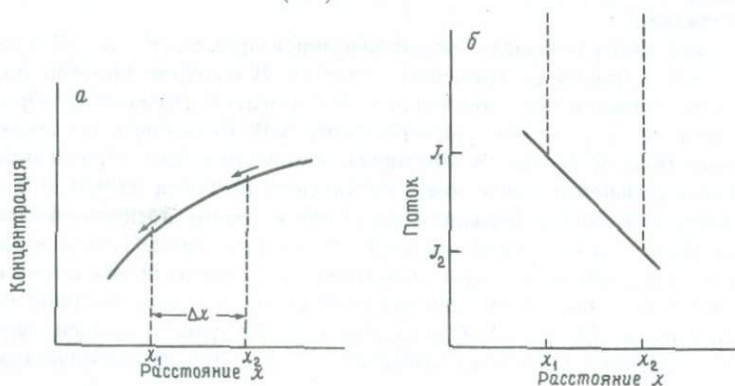


Рис. 5.47. а — часть диффузионного профиля, показанного на рис. 5.46, стрелками показано направление диффузии атомов В; б — результирующий поток атомов в зависимости от расстояния x .

В пределе $\delta t \rightarrow 0$, и мы можем скомбинировать эти два уравнения, получив

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = - \left(\frac{J}{\partial x}\right).$$

Если в это уравнение подставить выражение первого закона Фика (уравнение (5.6)), получим соотношение изменения концентрации со временем в зависимости от градиента концентрации:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (5.7)$$

Если D принимается независимым от концентрации и, следовательно, от x , мы можем записать

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (5.8)$$

Это уравнение известно как *второй закон Фика*. Физический смысл этого уравнения весьма прост. Член $\partial^2 C / \partial x^2$ — это кривизна C в зависимости от x . Следовательно, если профиль концентрации на данном участке обращен вышуклостью вверх, то концентрация в этом участке со временем понижается. Именно эта ситуация изображена набором диффузионных профилей на рис. 5.46.

5.6.2. Решение законов Фика и измерение D . Чтобы применить законы Фика при решении какого-либо вопроса, необходимо решить эти уравнения для конкретных экспериментальных условий. Математическая теория таких процессов, как спиnodальный распад, нуклеация и рост, состоит из вывода и решения уравнения диффузии применительно к требованиям термодинамики процесса (т. е. изменения свободной энергии, сопровождающего миграцию атомов). Эти уравнения можно также приспособить для учета параметров упругости и поверхностей раздела, и для металлических систем в этом направлении достигнут большой прогресс. Если соответствующие диффузионные и термодинамические параметры известны, то часто можно предсказать масштаб и природу микроструктур, развивающихся при некоторых термических исследованиях, и, наоборот, изучая микроструктуры, можно расшифровать термическую историю.

Исследование диффузии в минералах отстает от качественных аспектов теории процессов превращения отчасти по причине исключительной сложности структур, очень медленной диффузии и вследствие других проблем, затрудняющих эксперимент. Знание соответствующих коэффициентов диффузии часто оказывается недостающим звеном в попытках установления количественных критериев термической истории минерала по его микроструктуре.

Здесь мы изложим вариант решения уравнений Фика для одного важного случая, представляющего основу для большинства эксперимен-

тальных определений коэффициента диффузии D . Он заключается в создании диффузионной пары, в которой образец с некоторой концентрацией элемента C_1 физически соединен с другим образцом с концентрацией этого элемента C_2 . Важна природа этой диффузионной пары, так как необходимо различать несколько разных коэффициентов диффузии. Например, если мы создадим пару, соединив оливин состава Mg_2SiO_4 с оливином состава Fe_2SiO_4 , то Mg будет диффундировать в одном направлении, а Fe в противоположном, пока не установится равновесие. Один тип атомов не может двигаться независимо от другого, и движение обоих типов вносит свой вклад в скорость гомогенизации и, следовательно, в величину D , полученную из второго закона Фика. Величина D , полученная таким путем, называется коэффициентом взаимодиффузии.

Чтобы получить коэффициент диффузии Mg в чистом Mg_2SiO_4 (коэффициент самодиффузии), необходимо собрать пару из двух образцов Mg_2SiO_4 , один из которых приготовлен с избытком стабильного изотопа ^{25}Mg . Таким образом, оба образца идентичны, за исключением разницы в изотопном составе. Диффузия изотопа в образце с более низкой концентрацией используется затем для измерения коэффициента диффузии. Строго говоря, это коэффициент диффузии индикатора (т.е. изотопа ^{25}Mg), но практически он идентичен коэффициенту самодиффузии.

На рис. 5.47 показан общий вид профилей диффузии, полученных в таком случае. Как предсказывает второй закон Фика, концентрация постепенно возрастает в тех участках, где кривизна профиля обращена выпуклостью вниз ($\delta^2 C / \delta x^2$ положительно), падает в тех местах, где кривизна обращена выпуклостью вверх ($\delta^2 C / \delta x^2$ отрицательно), и остается постоянной там, где кривизна равна нулю. Экспериментально мы измеряем профиль состава за различное время и таким образом получаем концентрацию $C(x, t)$ в зависимости как от расстояния до границы x , так и от времени t . Решение уравнения диффузии, удовлетворяющего условиям эксперимента и описывающего эти профили, выглядит следующим образом:

$$C(x, t) = \frac{(C_1 + C_2)}{2} + \frac{(C_1 - C_2)}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (5.9)$$

где erf – функция ошибки, которая определяется из математических таблиц таким же образом, как \sin или \lg . Мы не будем касаться здесь деталей этого уравнения, за исключением выяснения одного очень важного результата. Вычисляя расстояние x от границы, на которой будут установлены различные концентрации C , мы получаем общее соотношение

$$x \approx (Dt)^{1/2}.$$

Это очень важный результат, потому что он позволяет нам при отсутствии надлежащего решения второго закона Фика оценивать расстояния, на которые диффузия может осуществляться за данное время. Так как масштаб микроструктур, возникающих в связи с процессом распада, управляется диффузией и скоростью охлаждения, это соотношение позволяет нам де-

дать простые количественные оценки величины D в экспериментальных системах, где время известно и разделение экспериментально полученных пластин может быть измерено.

5.6.3. Атомные механизмы диффузии. Мы уже отмечали (рис. 1.9), что атомы могут диффундировать через минерал многими путями. В случае объемной диффузии скачки атомов происходят в результате особенно сильных колебаний атомов. Здесь мы описываем много механизмов, с помощью которых атом в структуре может перемещаться с одной позиции в другую. Рассмотрим четыре главных типа механизмов объемной диффузии, показанные на рис. 5.48.

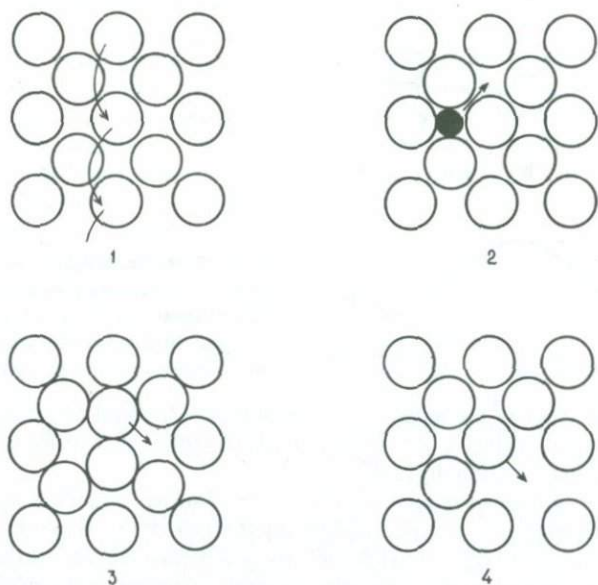


Рис. 5.48. Атомные механизмы диффузии: 1—обмен, или круговой механизм; 2—механизм внедрения; 3—интерстициальный механизм; 4—механизм вакансий.

1. *Обменный механизм* заключается в простом взаимном обмене позициями двух соседних атомов. Варианты этой схемы включают круговой механизм, при котором три или больше атомов двигаются одновременно по кругу и таким образом перескакивают на следующую позицию. Все такие механизмы вызывают в структуре большие местные искажения, так как атомы давят один на другой. В максимуме этого искажения местная энергия структуры неизбежно должна возрасти. Это требует величины энергии активации, схематически показанной на рис. 5.49. Механизм такого типа должен отличаться высокой энергией активации и поэтому маловероятен, особенно в структурах с крепкими связями.

2. Предшествующий механизм может действовать в совершенных кристаллах. Там, где имеются нарушения структуры, могут действовать дру-

гие механизмы, требующие значительно меньшей энергии активации. Один из типов нарушения – присутствие внедренных атомов. При *механизме внедрения* атомы малого размера могут перескакивать непосредственно из одной интерстициальной позиции в другую, не создавая большого местного напряжения. В минеральной структуре, где атомы занимают определенные положения и все такие позиции заполнены, число возможных интерстициальных позиций может быть мало для всех, кроме самых маленьких катионов примесей. Если же число возможных интерстициальных позиций в структуре превышает число имеющихся внедренных атомов, с помощью этого механизма возможна заметная диффузия.

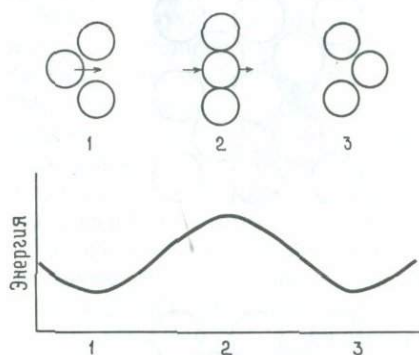


Рис. 5.49. Свободная энергия в зависимости от положения диффундирующего атома. В положениях 1 и 3 свободная энергия минимальна, в середине между ними она максимальна.

В структурах многих минералов, где объем фактически определяется анионами (как в структурах с плотнейшей упаковкой), диффузия катионов может происходить таким путем.

3. *Механизм интерстициальности* в основном подобен предыдущему и может действовать, когда диффундирующий атом близок по размеру атомам решетки. Интерстициальный атом передвигается, выталкивая нормальный атом решетки в интерстициальную позицию и занимая его место в решетке. Участок сгущения вокруг интерстициального атома называется интерстициальностью, и этот участок при данном механизме за один скачок может переместиться на расстояние, вдвое большее, чем это может сделать каждый отдельный атом.

4. *Механизм вакансий* – очень важный тип диффузионного механизма, особенно в металлах. Он зависит от наличия точечных дефектов или вакантных позиций в кристалле. При температурах выше абсолютного нуля любой реальный кристалл содержит равновесную концентрацию таких дефектов. Хотя их присутствие всегда повышает внутреннюю энергию кристалла, сопутствующее увеличение энтропии снижает его свободную энергию, когда концентрация этих дефектов мала. Это аналогично ситуации в разбавленных бинарных твердых растворах, обсуждавшейся в гл. 4. Соседние с вакансией атомы могут диффундировать, перескакивая в вакантную позицию и таким образом оставляя позади себя другую вакантную позицию. В эту вакантную позицию может перескочить другой атом,

и суммарный эффект таких скачков выражается в общей диффузии атомов. Искажение окружающей решетки будет относительно малым, хотя эффективность этого механизма, очевидно, зависит от концентрации вакансий.

О механизмах диффузии в минералах известно очень мало. Механизм, действующий в каждом конкретном случае, зависит от типа кристаллической структуры и размера мигрирующего атома. В общем в одной и той же структуре меньший ион будет диффундировать быстрее, чем больший. Например, диффузия K^+ (радиус 1,33 Å) в щелочном полевоом шпате приблизительно на два порядка медленнее, чем диффузия Na^+ (радиус 0,98 Å) при той же температуре.

Большинство исследований диффузии в твердых телах связано с металлами, но нет оснований сомневаться, будто общие теории применимы также к неметаллам. Ионные соединения, однако, обладают множеством черт, отсутствующих у металлов. Электростатические эффекты исключают многие механизмы диффузии, которые могут действовать в металле. Обменный, или круговой, механизм, например, сопровождается не только локальными напряжениями, но также большими электростатическими силами, когда положительно и отрицательно заряженные атомы приближаются друг к другу. Возможно, еще важнее то обстоятельство, что образование дефектных структур в ионных соединениях не столь просто, как в металлах. Электростатические дисбалансы, возникающие вследствие высокой концентрации вакансий в одном типе ионов, фактически не должны нарушать такого закона концентраций.

Какой бы механизм ни действовал, энергия активации объемной диффузии обычно раза в два выше, чем энергия активации диффузии по границам зерен, которая в свою очередь может быть примерно вдвое выше по сравнению с энергией активации поверхностной диффузии. Качественно это может быть связано с уменьшающимся ограничивающим влиянием соседних атомов на частоту скачка. При низких температурах наиболее вероятен процесс, характеризующийся наименьшей энергией активации, и, следовательно, при этих условиях в поликристаллическом материале диффузия по границам зерен будет играть большую роль, чем объемная диффузия. Если только размер зерна не слишком мал, этот механизм будет захватывать лишь малую часть атомов. При росте температуры роль объемной диффузии быстро возрастает, пока при высоких температурах она не становится преобладающим процессом, поскольку охватывает массу атомов в материале.

5.6.4. Изменение D с температурой. В первой части этой главы мы получили соотношение $D = \frac{1}{2} b^2 \Gamma$, где Γ – частота скачков, а в предыдущем разделе обсуждали вероятность действия каждого конкретного механизма с точки зрения энергии активации, необходимой для скачка из одной атомной позиции в следующую. Скорость диффузии связана, таким образом, с возможностью того, что определенное число атомов будет иметь энергию, достаточную для того, чтобы преодолеть этот энергетический барьер ΔG_a и сделать желаемый скачок. Проблемы такого рода решает статистическая термодинамика. Величина ΔG_a будет гораздо больше средней тепловой энергии атомов, которую можно выразить как RT (где R – газовая

постоянная). Таким образом, вероятность возникновения такой большой флуктуации энергии зависит от отношения $\Delta G_a/RT$. Больцман показал, что вероятность нахождения данного атома с энергией ΔG_a пропорциональна $\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right)$. Если среднюю частоту колебаний атомов обозначить через ν , то частоту скачка Γ можно выразить как

$$\Gamma = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right),$$

$$D = \frac{1}{2} b^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right),$$

$$D = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right). \quad (5.10)$$

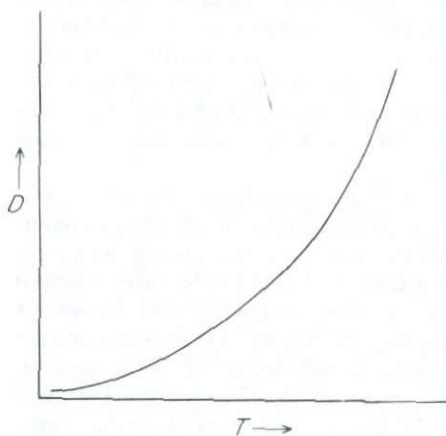


Рис. 5.50. Изменение коэффициента диффузии D с температурой T .

Уравнение (5.10) указывает на очень сильную температурную зависимость D , схематически показанную на рис. 5.50. Это экспоненциальное соотношение оказывает глубокое влияние на скорости процессов, контролируемых диффузией при понижении температуры, тема, которая будет разрабатываться в следующей главе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Chadwick G. A. 1972. *Metallography of Phase Transformations*. Butterworths.
 Champness P. E., Lorimer G. W. 1974. A direct lattice resolution study of precipitation (exsolution) in orthopyroxene. *Phil. Mag.* **30**, 357.
 Champness P. E., Lorimer G. W. 1976. Exsolution in Silicates. In: *Electron Microscopy in Mineralogy*. (Wenk H. R., ed.) Springer-Verlag.

- Heuer A.H., Nord G.L. Jnr. 1976. Polymorphic phase transitions in Minerals. In: Electron Microscopy in Mineralogy. (Wenk H.R., ed.) Springer-Verlag.
- Manning J.R. 1974. Diffusion Kinetics and Mechanisms in simple crystals. In: Geochemical Transport and Kinetics. Carnegie Inst., Washington.
- Shewmon P.G. 1969. Transformations in Metals. McGraw-Hill.
- Van Tendeloo G., van Landuyt J., Amelinckx S. 1976. The α - β -phase transition in quartz and AlPO_4 as studied by electron microscopy and diffraction. Phys. Stat. Solidi (a) 33, 723.
- Verma A.R., Krishna P. 1966. Polymorphism and polytypism in crystals. Wiley and Sons.
- Yund R.A., McCallister R.H. 1970. Kinetics and mechanisms of exsolution. Chem. Geol. 6, 5.

Главные положения, на которых можно основываться при обсуждении кинетики процессов, изложены в двух последних главах. С точки зрения кинетики тремя наиболее важными сторонами любого процесса являются: движущая сила превращения, т.е. разница в свободной энергии между материнской и дочерней фазами, барьер энергии активации и возможность альтернативного поведения, ведущего к образованию метастабильных фаз. Каждый из этих аспектов уже обсуждался выше, и везде красной нитью проходило утверждение о важности кинетики. Настоящая глава – синтез многих из этих представлений, выраженный через скорости превращений; особое внимание уделено интерпретации минеральных микроструктур.

Обобщим прежде всего наши многочисленные высказывания относительно энергии активации и активированного состояния – понятий, на которых основана теория кинетики.

6.1. Активированное состояние

Равновесная термодинамика, применимая к начальному и конечному состояниям превращения, ничего не говорит нам ни о промежуточных состояниях, через которые должна пройти система, ни, следовательно, о кинетике процесса. Чтобы преодолеть эту трудность, мы используем то, что называется «квазиравновесным подходом», т.е. принимаем, что промежуточная конфигурация между начальным и конечным состояниями также может исследоваться, как если бы она имела определенные значения термодинамических функций. Эта промежуточная конфигурация называется активированным состоянием. В этом нет ничего нового, хотя сейчас мы выражаемся несколько более формальным языком. На рис. 6.1 показаны изменения свободной энергии, сопровождающие такого рода превращение. Форма приведенной на этом рисунке кривой – простое следствие того факта, что если начальное и конечное состояния являются равновесными (стабильное и метастабильное), то их свободные энергии должны быть минимальными, а любой путь перехода из одного состояния в другое должен проходить через максимум. Высота этого максимума и есть «свободная энергия активации» – термин, который мы употребляли всегда, когда речь шла об энергетических барьерах процессов.

Свободная энергия активации ΔG_a связана с путем реакции, который не зависит от термодинамики начального и конечного состояний. Выбирается путь с наименьшим ΔG_a . Например, различные механизмы диффузии, описанные в разд. 5.6.3, характеризуются разными значениями ΔG_a . Более искусственный пример — применение катализаторов с целью направить реакцию по пути с более низкой свободной энергией активации. Между движущей силой и свободной энергией активации нет прямой связи, хотя в процессах нуклеации обе они связаны со степенью переохлаждения, как было показано в разд. 5.2. Более значительная степень переохлаждения понижает барьер энергии активации и увеличивает движущую силу нуклеации. Заметьте, впрочем, что большее переохлаждение снижает также и тепловую энергию атомов, что может превратить преодоление даже пониженного энергетического барьера в более трудную задачу. Вопрос



Рис. 6.1. Изменение свободной энергии при переходе от исходного состояния со свободной энергией G_1 до конечного состояния со свободной энергией G_2 . ΔG — движущая сила превращения, а ΔG_a — свободная энергия активации.

о переохлаждении, оптимальном для превращения, будет обсуждаться в этой главе ниже.

6.1.1. Энтальпия и энтропия активации. Точно так же как мы определяем энтальпию H и энтропию S и далее свободную энергию Гиббса $G (= H - TS)$ для начального и конечного состояний, эти же термодинамические функции можно определить и для активированного состояния. Энтальпия активации ΔH_a — это, следовательно, разность между энтальпией активированного состояния и энтальпией первоначального состояния. Кривая изменения энтальпии в ходе реакции во многом такая же, что и для свободной энергии (рис. 6.1), за исключением одного важного отличия. Энтальпия конечного состояния может быть меньше или больше, чем перво-

начального, но свободная энергия конечного состояния всегда должна быть меньше. Если энтальпия конечного состояния меньше, то реакция экзотермична, если больше, то она эндотермична.

Аналогичным образом *энтропия активации* ΔS_a — это разность энтропий активированного и первоначального состояний. В физическом смысле энтропия активированного состояния связана с множеством конфигураций активированного состояния, и здесь применимы все энтропийные члены, описанные в гл. 2. Ее также можно представить как множество путей перехода из первоначального в конечное состояние. На практике всегда имеется более чем один набор конфигурационных изменений, способных вызвать данное превращение.

Таким образом, свободную энергию активации можно записать как

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a.$$

Следовательно, активационный барьер свободной энергии при увеличении энтропии активации будет понижаться, другими словами, чем больше число возможных путей реакции, тем быстрее процесс. Примером могут служить превращения порядок—беспорядок. В процессе упорядочения существует относительно мало путей превращения разупорядоченного состояния в упорядоченное по сравнению с громадным числом возможностей для обратного процесса. В этом состоит одна из причин того, что разупорядочение является более быстрым процессом, чем упорядочение. Сходным образом испарение обычно происходит быстрее, чем конденсация, а кристаллизация—медленнее, чем плавление.

6.1.2. Скорость термически активированного процесса. Уравнение (5.10), описывающее температурную зависимость коэффициента диффузии, является общим для термически активированного процесса в том смысле, что оно выводится путем рассмотрения вероятности достижения отдельным атомом достаточной энергии, чтобы преодолеть активационный барьер свободной энергии. Следовательно, мы можем записать, что для любого термически активированного процесса

$$\text{скорость реакции} = \text{const} \cdot e^{-G_a/RT}.$$

Если подставить $G_a = H_a - TS_a$, то

$$\text{скорость реакции} = \text{const} \cdot e^{S_a/R} \cdot e^{-H_a/RT}.$$

Независимая от температуры константа $\text{const} \cdot e^{S_a/R}$ называется частотным фактором и обозначается буквой A . Она зависит от частоты, с которой реагирующий атом входит в активированное состояние, и, следовательно, в широком смысле от механизма процесса:

$$\text{скорость реакции} = A \cdot e^{-H_a/RT}. \quad (6.1)$$

Это соотношение часто называют уравнением Аррениуса.

Если мы полагаем, что скорость процессов упорядочения или распада

при охлаждении природных минералов управляется экспоненциальной функцией такого вида, то не приходится удивляться, что так часто встречаются метастабильные состояния. Например, активационная энергия упорядочения Si и Al в альбите составляет около 60 ккал/моль. Принимая R равной 2 кал/(моль·°C), находим, что при 1000 К

$$e^{-H_a/RT} = e^{-\frac{60000}{2000}} \approx 10^{-13},$$

тогда как при 300 К

$$e^{-H_a/RT} = e^{-\frac{60000}{600}} \approx 10^{-44}.$$

Таким образом, при 1000 К скорость процесса в 10^{31} раз быстрее, чем при комнатной температуре! При меньших энергиях активации изменение скорости с температурой не столь заметно. Это лучше всего видно на диаграмме зависимости скорости реакции от температуры:

$$\text{скорость} = A \cdot e^{-H_a/RT},$$

$$\lg \text{ скорости} = \lg A - \frac{H_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Таким образом, зависимость логарифма скорости реакции от величины, обратной температуре ($1/T$), будет линейной с градиентом, равным



Рис. 6.2. Диаграмма Аррениуса, связывающая \lg скорости реакции с $1/T$ (K^{-1}).

$-H_a/2,303R$, а точка пересечения этой линии с осью скоростей будет определяться механизмом реакции. Такая диаграмма известна как диаграмма Аррениуса (рис. 6.2). Если экспериментально измеренные скорости реакции нанести на эту диаграмму, то линейный характер зависимости укажет на термически активированный механизм; кроме того, можно определить величины H_a и A .

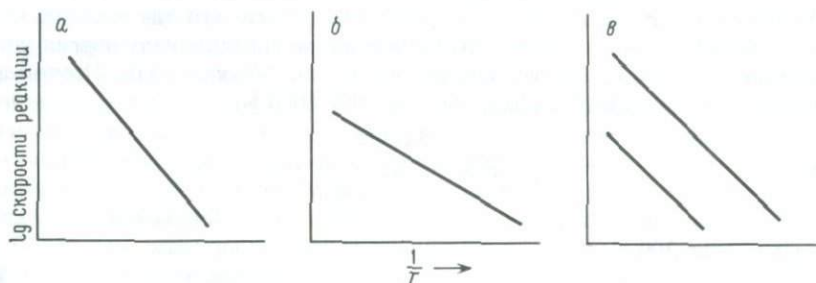


Рис. 6.3. Диаграммы Аррениуса, показывающие высокую энергию активации (а), более низкую энергию активации (б) и ту же энергию активации при иных частотных факторах, что приводит к различным скоростям реакции (в).

На рис. 6.3, а, б показано влияние высоких и низких значений энергии активации на наклон линии на диаграмме Аррениуса. На рис. 6.3, в диаграмма Аррениуса для двух реакций с одной и той же энергией активации, но с заметно различными скоростями иллюстрирует влияние частотного фактора. Иначе говоря, реакция с самой высокой энтропией активации будет иметь самую низкую свободную энергию активации и поэтому будет протекать наиболее быстро.

В применении к скоростям диффузии экспериментальные диаграммы Аррениуса могут быть использованы для идентификации температурной

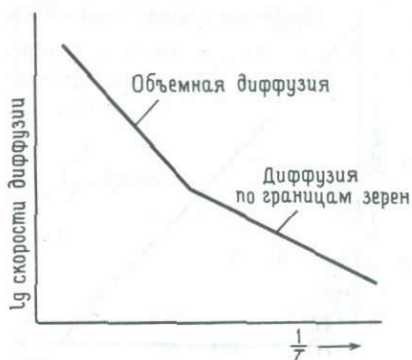


Рис. 6.4. Гипотетическая диаграмма Аррениуса, показывающая различные механизмы диффузии (и потому различные скорости) при различных температурах.

зависимости различных механизмов диффузии. Например, можно ожидать, что при высоких температурах доминирующим механизмом будет объемная диффузия, тогда как при более низких температурах будет преобладать механизм с более низкой активационной энергией (например, диффузия по границам зерен). Схематическая диаграмма такого рода показана на рис. 6.4.

6.2. Кинетика нуклеации и роста

В этом разделе многие из вопросов, поднятых в разд. 5.2 и 5.6, будут рассмотрены вновь, но уже с точки зрения скоростей процессов. До сих пор мы обсуждали нуклеацию новой фазы из твердого раствора исключительно с позиций свободной энергии образования критического нуклеуса ΔG^* . Скорость нуклеации, однако, зависит также от скорости, с которой материал может диффундировать через матрицу для образования этого нуклеуса. Первый член можно назвать термодинамическим фактором, а второй — кинетическим фактором. Оба члена зависят от температуры, и поэтому скорость также будет зависеть от температуры. Свободная энергия активации ΔG^* зависит от пересыщения, которое непосредственно связано с температурой (см. рис. 5.11). ΔG^* при температуре равновесного сольвуса T_c бесконечно велика, но по мере увеличения степени переохлаждения прогрессивно падает до величины, приближающейся к нулю. Уравнение скорости образования критического нуклеуса, учитывающее только термодинамический фактор, имеет вид

$$R = c \cdot e^{-\Delta G^*/RT} \quad (6.2)$$

При температуре превращения член $e^{-\Delta G^*/RT}$ равен нулю и по мере падения температуры непрерывно возрастает. Это схематически показано на рис. 6.5, а.

Однако для определения скорости нуклеации этот термодинамический фактор необходимо видоизменить для скорости, при которой атомы могут диффундировать к очагу нуклеации. Температурная зависимость скорости

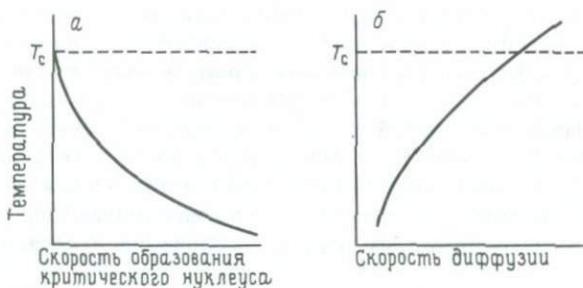


Рис. 6.5. Зависимость от температуры скорости образования критического нуклеуса (а) и скорости диффузии (б), T_c — равновесная температура перехода.

диффузии имеет следующий вид:

$$D = D_0 e^{-H_a/RT} \quad (6.3)$$

(Это уравнение следует сравнить с уравнением (5.10) — доэкспоненциальный член D_0 теперь содержит член энтропии активации и поэтому используется H_a , а не G_a .) При снижении T член $e^{-H_a/RT}$ быстро уменьшается, поскольку

H_a для данного механизма диффузии представляет собой константу. Это показано на рис. 6.5, б.

Скорость нуклеации I при любой температуре есть произведение термодинамического и диффузионного членов:

$$\text{скорость нуклеации } I = K \cdot e^{-G^*/RT} \cdot e^{-H_a/RT}. \quad (6.4)$$

При температурах вблизи точки перехода T_c скорость диффузии может быть достаточно высокой, но скорость нуклеации будет низкой вследствие большой величины ΔG^* . Таким образом, вблизи равновесных температур скорость нуклеации контролируется термодинамикой, а не кинетикой диффузии. При низких температурах активационный барьер свободной энергии ΔG^* пренебрежимо мал, и для нуклеации имеется большая движущая



Рис. 6.6. Скорость нуклеации (а) и время нуклеации (б) в зависимости от переохлаждения ниже равновесной температуры T_c .

сила, но низкие скорости диффузии снова приводят к малой скорости нуклеации. Эта скорость не контролируется кинетикой. При некоторой промежуточной температуре скорость нуклеации возрастает до максимума, обусловленного, по существу, компромиссом между термодинамикой и кинетикой. Общая форма кривой скорости нуклеации в зависимости от температуры показана на рис. 6.6, а. На практике по горизонтальной оси такой диаграммы удобнее откладывать время, требующееся на нуклеацию, чем скорость нуклеации. Полученная С-образная кривая (рис. 6.6, б) характерна для всех контролируемых диффузией процессов нуклеации в твердых телах.

Теперь следует рассмотреть кинетику роста выделений. Полный анализ скоростей роста представляет собой особенно сложную проблему вследствие большого числа влияющих на скорости переменных, но обычно принимается, что скорость роста зависит главным образом от одного или двух факторов. Первый из них — это скорость, с которой атомы приближаются или удаляются от растущей частицы при помощи диффузии, а второй — скорость, с которой они могут пересекать поверхность раздела. Влияние природы поверхности раздела на рост обсуждалось в разд. 5.2.4. На ранних стадиях наиболее важным представляется рост, контролируемый поверхностью раздела, поскольку вокруг мелких частиц будет

существовать значительный градиент концентрации, так что дальность диффузии будет малой. По мере того как частицы растут и собирают растворенные атомы с большего окружающего объема, градиент концентрации снижается и движущая сила диффузии убывает. Площадь поверхности раздела и, следовательно, поток атомов через нее тем временем возрастают. Общая скорость роста будет определяться сочетанием этих двух факторов.

6.3. Диаграмма время–температура–переход (ТТТ-диаграмма)

Общая скорость фазового превращения изображается обычно на ТТТ-диаграммах. Эти диаграммы описывают ход превращения в координатах температуры T и времени t . Поскольку время может колебаться в очень

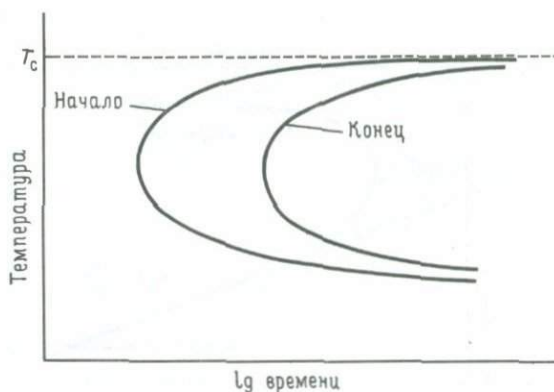


Рис. 6.7. Типичная форма диаграммы время–температура–переход (ТТТ).

широких пределах, обычно используют логарифмический масштаб времени. Форма этой кривой (рис. 6.7), по существу, такая же, как и С-кривой на рис. 6.6, б. Первая кривая на рис. 6.7 показывает время и температуру, при которых дочерняя фаза впервые замечается, а вторая кривая – время, за которое реакция фактически завершается. Во многих минералах время превращения очень велико, так что реакция может никогда не достигнуть стадии завершения, и экспериментально определяется только положение первой кривой.

Теория, на которой основана эта кривая, обсуждалась в предыдущем разделе. Здесь мы вновь приведем основное уравнение скорости (уравнение (6.4)), чтобы показать, как построенная по экспериментальным данным кривая ТТТ может быть использована для определения как свободной энергии активации для нуклеации, так и энергии активации диффузии. Первая величина определяет скорость нуклеации вблизи равновесной температуры, а вторая – закон, в соответствии с которым эта скорость изменяется при падении температуры.

Скорость нуклеации

$$I = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right), \quad (6.5)$$

$$\ln I = \ln K - \left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) - \left(\frac{H_a}{RT}\right).$$

Исходя из допущения, что время, необходимое для превращения данного участка, обратно пропорционально скорости нуклеации, можем записать

$$\ln t = \left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) + \left(\frac{H_a}{RT}\right) - \ln K'. \quad (6.6)$$

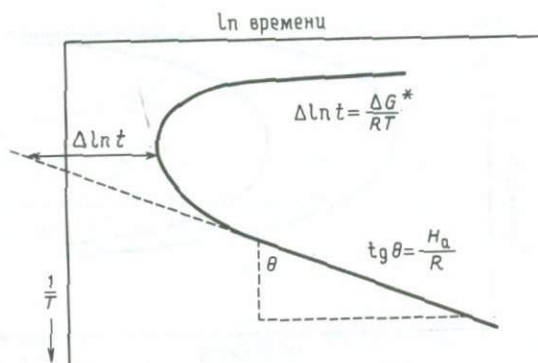


Рис. 6.8. Метод нахождения энергии активации диффузии H_a и энергии активации нуклеации по диаграмме \ln времени $-1/T$ (K^{-1}).

Дифференцируя, получаем

$$\frac{d(\ln t)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta G^*}{R} + \frac{H_a}{R} + \frac{1}{RT} \left[\frac{d(\Delta G^*)}{d(1/T)} \right].$$

Для всех низких значений $T \Delta G^* \approx 0$ и

$$R \left[\frac{d(\ln t)}{d(1/T)} \right] = H_a. \quad (6.7)$$

Таким образом, если построить зависимость $\ln t$ от $(1/T)$, как показано на рис. 6.8, то энергию активации диффузии можно найти по наклону линейной части кривой при более низких температурах.

Линейной части кривой соответствует уравнение

$$\ln t = \frac{H_a}{RT} - \ln K' \quad (6.8)$$

Из уравнений (6.6) и (6.8) имеем

$$\Delta G^* = RT(\Delta \ln t).$$

Это позволяет определить барьер свободной энергии для нуклеации при любой температуре T по расстоянию ($\Delta \ln t$) между экстраполированной прямой линией и кривой, как показано на рис. 6.8. Заметьте, что там, где эта кривая становится линейной, энергетический барьер понижается до нуля.

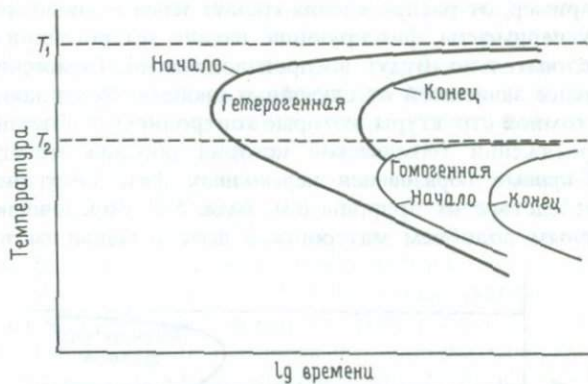


Рис. 6.9. Серия кривых TTT , показывающая относительное положение начальной и конечной кривых гетерогенной и гомогенной нуклеации. T_1 и T_2 — температуры равновесного сольвуса и когерентного сольвуса соответственно.

Такое положение, когда вблизи равновесных температур скорости управляются термодинамикой, а при низких температурах — кинетикой, является типичным для процессов нуклеации независимо от того, происходит ли при этом местное изменение химического состава или нет. Хотя дальность диффузии при превращениях упорядочения гораздо меньше, чем при распаде, и, следовательно, положение кривых на оси времени может быть различным, их общая форма будет одинаковой.

6.3.1. TTT -кривые гомогенной и гетерогенной нуклеации. Различия между гетерогенной и гомогенной нуклеацией обсуждались в разд. 5.2. Гетерогенная нуклеация характеризуется более низким барьером свободной энергии и поэтому может происходить при относительно небольшом переохлаждении ниже температуры равновесного химического сольвуса. С другой стороны, гомогенная нуклеация невозможна при температурах выше коге-

рентного сольвуса (рис. 5.17) из-за возросшей поверхностной энергии и энергии напряжения. Мерой величины этих энергий является разница температур когерентной и химической спинодалей. TTT -кривые для этих двух механизмов нуклеации будут, следовательно, асимптотичны к различным температурным максимумам. Если диффузия в обоих случаях в основном осуществляется при помощи механизма объемной диффузии, то наклоны нижней части этих кривых будут, по-видимому, сходными. Гомогенная нуклеация при любой температуре будет более медленным процессом, чем гетерогенная нуклеация, хотя это отчасти зависит от наличия удобных позиций для гетерогенной нуклеации. Общий результат действия всех этих факторов определяет относительное положение начала гетерогенной и гомогенной нуклеации, как схематически показано на рис. 6.9.

Следует отметить, что многие из факторов, определяющих свободную энергию активации для гетерогенной нуклеации, не вполне предсказуемы и в значительной степени будут зависеть от природы конкретного образца минерала (например, от распределения границ зерен и дислокаций, примесей и т.д.). Эксперименты, фиксирующие начало гетерогенной нуклеации, не всегда, следовательно, будут воспроизводимыми. Гомогенная нуклеация, будучи менее зависимой от случайных свойств, будет зависеть также от дефектов атомной структуры, которые контролируют объемную диффузию и на протяжении термической истории образца могут меняться.

6.3.2. TTT -кривые образования переходных фаз. Образование переходных фаз вследствие их природы (см. разд. 5.4), обусловлено их большим структурным подобием материнской фазе и меньшим понижением

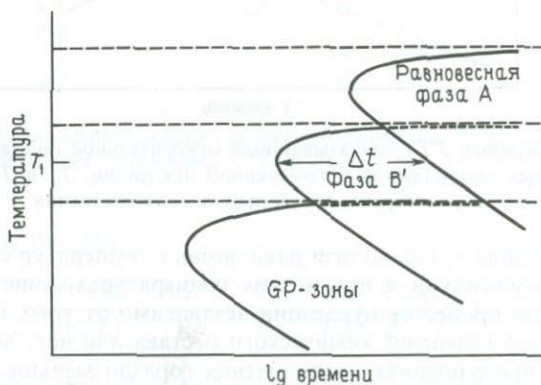


Рис. 6.10. Схематическая TTT -диаграмма образования равновесной фазы А, переходной фазы В' и GP-зон.

свободной энергии по сравнению с равновесной фазой. Относительные свободные энергии GP-зон, полукогерентной второй переходной фазы В' и стабильной равновесной фазы А (рис. 5.26) означают, что степень пересыщения, необходимая для образования каждой фазы, в ряду А → В' → GP-зоны (рис. 5.25), будет прогрессивно возрастать. На TTT -диаграмм-

ме верхний температурный предел, к которому асимптотически приближается каждая кривая, понижается в том же порядке (рис. 6.10).

При низких температурах свободная энергия активации для нуклеации фаз понижается таким образом, что ΔG^* для $A > \Delta G^*$ для $B' > \Delta G^*$ для GP-зон. Следовательно, время до начала нуклеации каждой фазы также уменьшается в этом порядке, что отражается в относительном положении пиков *ТТТ*-кривых. Наклоны низкотемпературной части кривых, зависящие от диффузии сквозь матрицу, все одинаковы.

Схематические *ТТТ*-диаграммы на рис. 6.10 показывают температуры и время, за которое образуется каждая фаза. В период изотермического отжига при температуре T_1 , например, из твердого раствора первой образуется фаза B' , за которой через определенный интервал времени Δt следует равновесная фаза A .

6.3.3. *ТТТ*-кривая для спинодальных процессов. Как мы видели в разд. 5.3, развитие спинодальной флуктуации зависит от трех факторов. Во-первых, химический состав должен лежать между точками перегиба на кривой G (т. е. там, где $\delta^2 G / \delta C^2$ отрицательно), во-вторых, амплитуда флуктуации ограничена членом энергии напряжения для сосуществования участков различного состава, и, наконец, в-третьих, член градиента энергии определяет лимитирующую длину волны, для которой энергетически возможны флуктуации определенной амплитуды.

Влияние этих трех факторов, складываясь, определяет скорость спинодального процесса в зависимости от переохлаждения (ΔT) и времени. При температурах непосредственно ниже спинодальной кривой (см. рис. 5.23) возможны флуктуации только с исключительно большой длиной волны и малой амплитудой. В связи с большими расстояниями диффузии они могут развиваться лишь очень медленно. При понижении температуры возрастающая движущая сила обеспечивает дополнительную энергию, чтобы уравновесить член градиента энергии (разд. 5.3.4), и становятся возможны флуктуации меньшей длины волны. Уменьшающаяся дальность диффузии увеличивает скорость развития этих флуктуаций. При значительно более низких температурах благодаря влиянию падающей температуры на скорость диффузии замедляется рост даже коротковолновых флуктуаций.

Общие характеристики *ТТТ*-диаграммы для спинодального поведения (рис. 6.11) оказываются, таким образом, близки таковым для нуклеации, причем член градиента энергии в спинодальном процессе действует таким же образом, как и член свободной энергии активации в процессе нуклеации.

6.3.4. *ТТТ*-кривые и скорости охлаждения. Экспериментально *ТТТ*-кривые определяются с помощью серий опытов по изотермическому нагреванию твердого раствора или разупорядоченной фазы в течение различных периодов времени и при разных температурах. Изучая продукты каждого опыта, получают точки, определяющие положение этих кривых. Однако в большинстве систем, представляющих интерес для геологии, превращения происходят не в изотермических условиях, а при непрерывном охлаждении, и природа получившихся продуктов зависит от скорости

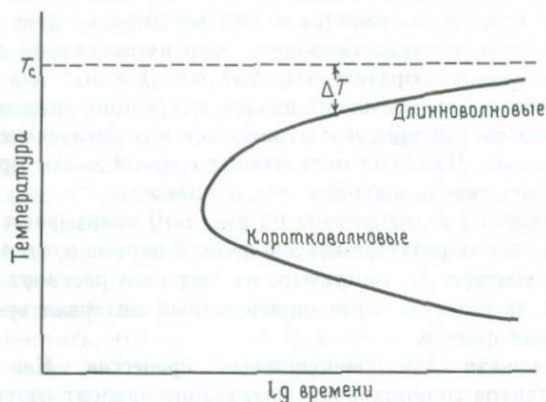


Рис. 6.11. TTT -диаграмма спиновального распада.

охлаждения. В первом приближении TTT -кривые, выведенные для условий непрерывного охлаждения, должны отличаться от изотермических лишь сдвигом в сторону более низких температур и более длительного времени. На практике, нанося кривые охлаждения на TTT -диаграмму и получая серию TTT -кривых, можно качественно предсказывать природу фаз, образующихся при различных скоростях охлаждения.

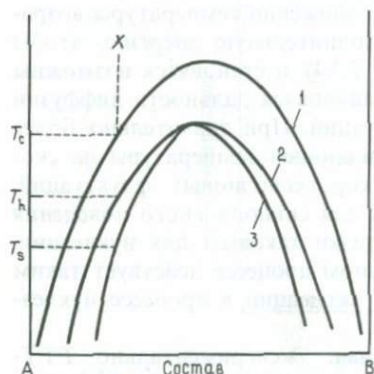


Рис. 6.12. Равновесная фазовая диаграмма, показывающая равновесный сольвус (1), когерентный сольвус (2) и когерентную спинопаль (3).

Это положение можно проиллюстрировать, анализируя возможное поведение при охлаждении твердого раствора X на рис. 6.12. Эта схематическая фазовая диаграмма показывает кривые химического сольвуса, когерентного сольвуса и когерентной спинопали, очерчивая, таким образом, области, в которых может происходить гетерогенная нуклеация, гомогенная нуклеация и спиновальный распад. Исходя из природы этих процессов, мы можем для каждого из них нарисовать схематическую TTT -кривую.

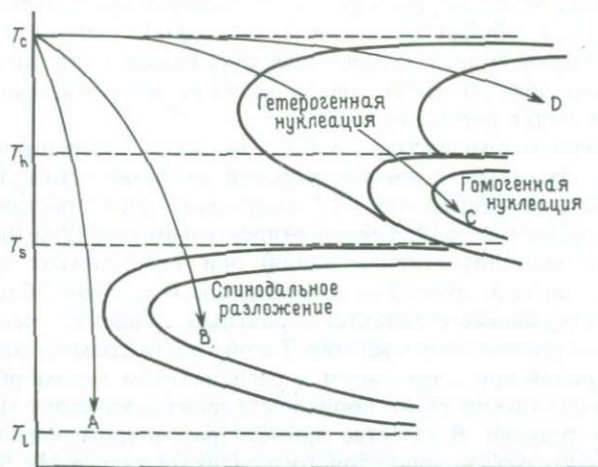


Рис. 6.13. TTT -диаграмма, показывающая относительное положение начальной и конечной кривых гетерогенной нуклеации, гомогенной нуклеации и спинодального распада фазы X на рис. 6.12. T_c , T_h и T_s — температуры, при которых состав X пересекает кривые равновесного сольвуса, когерентного сольвуса и когерентной спинодали соответственно.

как показано на рис. 6.13. Обратите внимание на относительную скорость непрерывного спинодального процесса по сравнению с процессами нуклеации.

На TTT -диаграмме представлены четыре кривые охлаждения. Кривая A , отвечающая максимальной скорости охлаждения, не пересекает ни одну из кривых, что означает закалку твердого раствора без начала распада. При любой температуре ниже T_1 этот раствор будет оставаться в таком состоянии неопределенно долго, так как температура T_1 представляет собой кинетический порог для любого распада. При несколько меньшей скорости охлаждения B единственным процессом, который может происходить, является спинодальный распад. Спинодальные колебания такого рода нередко сохраняются в минералах многих земных и лунных пород. При скорости охлаждения C при относительно высоких температурах начнется гетерогенная нуклеация равновесной фазы, но не успеет этот процесс завершиться, как линия охлаждения пересечет кривую гомогенной нуклеации. Дальнейший распад твердого раствора будет происходить по этому последнему механизму. При очень низкой скорости охлаждения D распад твердого раствора будет происходить полностью за счет гетерогенной нуклеации равновесной фазы.

6.3.5. TTT -кривые при растущей температуре. TTT -данные можно получать не только для образования фаз при охлаждении. TTT -диаграммы можно строить также для полиморфных превращений в высокотемпературные формы, происходящих при растущей температуре. При малых зна-

чениях ΔT выше температуры перехода T_c скорости превращений снова будут управляться общим изменением свободной энергии для данного процесса. Поэтому вблизи T_c движущая сила станет очень низкой, а энергия активации для нуклеации — очень высокой. Следовательно, скорости превращения будут очень низкими.

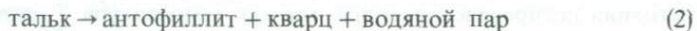
С повышением температуры, однако, скорость превращения возрастет и будет продолжать расти, так как скорости диффузии также увеличиваются с температурой. Общий вид TTT -диаграммы при возрастающей температуре показан на рис. 6.14. Так, за относительно короткий цикл нагревания и охлаждения (пунктирная линия) при температурах выше T_c не наблюдается никаких признаков превращения. В условиях, близких к равновесным, превращение становится вероятным только в течение длительного цикла нагревания и охлаждения. Такой тип диаграммы отвечает поведению минералов при термальном и региональном метаморфизме.

Таким путем можно также проиллюстрировать кинетику многих метаморфических реакций. В качестве примера рассмотрим данные Гринвуда по термическому разложению слоистого силиката талька $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Хотя в этой работе первоначально и не были построены TTT -диаграммы, она демонстрирует большое значение кинетики реакций, без учета которой можно прийти к неправильным выводам.

При высоких температурах тальк нестабилен по отношению к ассоциации энстатит — кварц — водяной пар, но эта реакция разложения обычно протекает с образованием промежуточной фазы — амфибола антофиллита $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$. При более длительном нагревании антофиллит в конце концов разлагается на энстатит + кварц. Выше примерно $750^\circ C$ при давлении в 1 кбар стабильная реакция имеет вид:



Промежуточные реакции:



и



На рис. 6.15 приведена TTT -диаграмма, построенная по данным Гринвуда для времени, необходимого для завершения наполовину реакций (2) и (3). Здесь показано несколько существенных моментов. Во-первых, для протекания реакций при равновесных температурах (к которым эти кривые асимптотичны) требуется очень длительное время эксперимента. Чтобы реакция (3) прошла на 50%, требуется при $750^\circ C$ почти шесть месяцев. Во-вторых, при температурах свыше $\sim 750^\circ C$, когда очевидно, что более стабильна ассоциация энстатит + кварц + водяной пар, первой фазой, образующейся при разложении талька, является антофиллит. Кратковременные эксперименты привели бы к ошибочному заключению о том, что в этих условиях антофиллит представляет собой стабильную фазу. Наконец, поле устойчивости антофиллита должно определяться температурным интерва-

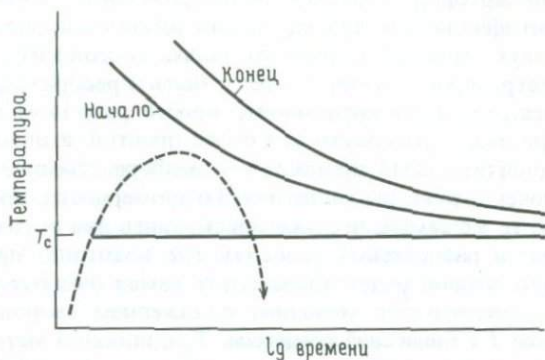


Рис. 6.14. ТТТ-кривые начала и конца превращения, происходящего в условиях возрастающей температуры. T_c – равновесная температура перехода. Пунктирная кривая представляет цикл нагревания и охлаждения, при котором превращение не наблюдается.

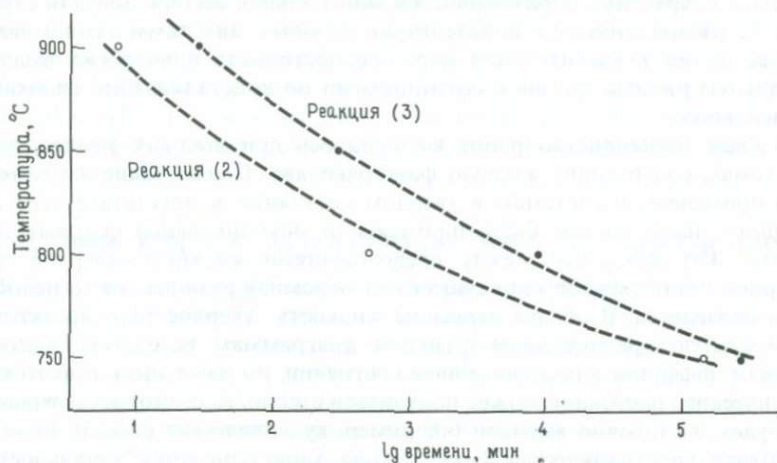


Рис. 6.15. ТТТ-кривые реакций: тальк \rightarrow антофиллит + кварц + водяной пар, реакция (2); антофиллит \rightarrow энстатит + кварц + водяной пар, реакция (3). (По Гринвуду, 1963.)

лом между этими двумя кривыми при температурах равновесия этих реакций. Кривые на рис. 6.15 не дают возможности сделать окончательный вывод, но ясно, что стабильность антофиллита в этих условиях может быть лишь очень ограниченной. Каким бы ни было поле устойчивости антофиллита, кинетика его образования в этом поле должна быть очень медленной. Вопрос о стабильности антофиллита до конца еще не выяснен.

Причину, по которой кинетика благоприятствует метастабильному образованию антофиллита из талька, можно установить, рассмотрев соотношение этих двух структур. Структура талька состоит из слоев кремнекислородных тетраэдров, которые могут быть преобразованы в ленты двойных цепочек структуры антофиллита просто разрывом некоторых из связей Si—O. Кристаллографически это более простой, а потому кинетически более предпочтительный процесс, чем непосредственное образование одиночных цепочек структуры энстатита. Закономерности, проявляющиеся в этих реакциях, те же самые, что уже описывались для образования метастабильных фаз: в равновесных условиях, где возможно протекание нескольких реакций, первой будет происходить самая быстрая из них, которая обычно характеризуется меньшим понижением свободной энергии.

6.3.6. Значение TTT-описаний процессов. Традиционно метод выявления структурных изменений, происходящих в минералах при изменении температуры, давления, состава и т.д., состоит в построении по экспериментальным данным равновесной фазовой диаграммы, на которой изображаются фазовые соотношения. Метод заключается в приготовлении образца заданного состава, выдерживании его в течение определенного времени в известных условиях температуры и/или давления и затем в закалке для сохранения образовавшейся минеральной ассоциации или структуры. Исследованиям по определению фазовых диаграмм геологически важных систем в значительной мере способствовали пионерские экспериментальные работы Боуэна с сотрудниками по кристаллизации силикатов из расплавов.

Вначале большинство работ выполнялось при высоких температурах в системах, содержащих жидкую фазу расплава. Позже такие же методы были применены к системам в твердом состоянии в результате чего для большого числа систем были получены (и опубликованы) фазовые диаграммы. Тот факт, что между превращениями жидкость—твердое тело и твердое тело—твердое тело существует огромная разница, часто недостаточно осознается. В общем переходы жидкость—твердое тело достаточно точно следуют равновесным фазовым диаграммам вследствие высокой скорости диффузии в расплавленном состоянии, но даже здесь вместо кристаллического состояния может получиться стекло, если скорость охлаждения будет достаточно высокой (например, вулканические стекла). Если же образуется кристаллическая фаза, то она характеризуется зональностью состава, так как растет быстрее, чем диффузия успевает доставлять компоненты из расплава. Такие отклонения от стабильного равновесия в общем достаточно обычны и легко распознаются.

Для фазовых изменений, происходящих в твердом состоянии, скорость превращения зависит от диффузии в твердом состоянии, которая может быть на много порядков медленнее, чем в жидкостях. Таким образом, для превращений в твердом состоянии очень важно учитывать переменную времени. В сложных минералах отклонения от стабильного равновесия не только гораздо более вероятны, но могут быть гораздо более тонкими и трудными для распознавания без понимания их поведения. Альтернативное поведение может вызвать появление фаз метастабильного равновесия,

которые не являются фазами, присущими равновесной фазовой диаграмме, и при некоторых условиях скорее могут образоваться эти метастабильные фазы, чем стабильные.

Таким образом, для любого данного исходного состава в результате действия различных механизмов можно получить совершенно разные продукты в зависимости от реальной температуры. Это иллюстрируется рис. 6.10, на котором изображен общий вид температурной и временной зависимости образования переходных фаз.

Превращения, зависящие от времени, лучше всего изображаются на *TTT*-диаграммах, которые можно рассматривать как неравновесные фазовые диаграммы в том смысле, что они представляют фазовые изменения как функции степени переохлаждения и времени, т.е. в зависимости от термальной истории. В идеале для превращения в твердом состоянии мы должны рассматривать две фазовые диаграммы: равновесную, показывающую, как превращение или реакция будут стремиться протекать за бесконечно большой период времени, и *TTT*-диаграмму, которая показывает, как это происходит на практике. Значение *TTT*-диаграмм для понимания превращений в твердом состоянии невозможно переоценить, но, к сожалению, в настоящее время существует очень мало опубликованных *TTT*-диаграмм по сравнению с числом равновесных фазовых диаграмм. Стоит отметить, что при интерпретации так называемых «равновесных» фазовых диаграмм часто необходима известная осторожность. Даже если равновесие считается установленным, никогда нельзя исключить вероятность того, что оно окажется метастабильным. Изучение роли кинетики в поведении фаз, участвующих в превращении, может пролить свет на истинную природу фазовых соотношений.

6.4. Влияние скорости охлаждения на масштаб структур распада

В большинстве минералов структуры распада образуются в результате разложения гомогенного твердого раствора благодаря существованию низкотемпературного сольвуса, как показано на рис. 6.12. *TTT*-кривые процессов, которые могут при этом происходить, позволяют определить широкие категории скоростей охлаждения (рис. 6.13) с точки зрения последовательности действующих процессов. В этом разделе мы несколько подробнее рассмотрим одну из этих категорий, показанную кривой *D* на рис. 6.13, где единственным процессом является гетерогенная нуклеация, чтобы определить возможное влияние диапазона скоростей охлаждения в пределах этой категории на масштаб структур распада.

Одно из обычных свойств структур распада в минералах — это то, что в любом конкретном образце пластинки распада имеют приблизительно равный размер и в общем одинаковым образом распределены в зернах минерала. В медленно остывающих породах масштаб распада более крупный, чем в породах, остывающих быстро, и это обстоятельство долгое время использовалось петрологами для качественного описания скорости охлаждения. Вооруженные некоторыми сведениями о нуклеации и диффузии и данными об их температурных зависимостях, мы можем теперь ис-

следовать возможность использования этих структур для количественной оценки скоростей охлаждения.

Все скорости охлаждения, попадающие в категорию D на рис. 6.13, могут считаться почти равновесными, поскольку они соответствуют сравнительно небольшой степени переохлаждения. При таких малых скоростях охлаждения процесс первоначальной нуклеации очень чувствителен к этой степени переохлаждения. Как мы уже видели в разд. 6.6, скорость нуклеации будет незначительной до тех пор, пока не будет достигнута определенная степень переохлаждения. На этой стадии образуется множество изолированных нуклеусов. Вокруг каждого нуклеуса имеется «сфера влияния», или дальность диффузии, представляющая собой участок, из которого этот

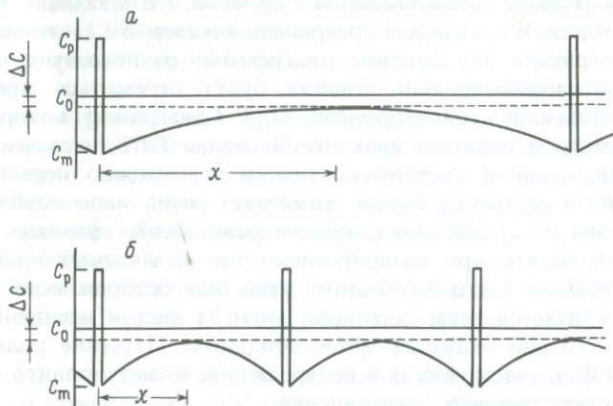


Рис. 6.16. Профили концентрации около пластинки, образовавшейся при медленном охлаждении (а) и более быстром охлаждении (б). C_p и C_m – равновесные концентрации пластинки и матрицы соответственно, C_0 – валовой состав исходного твердого раствора, а ΔC – критическая степень пересыщения, необходимая для нуклеации.

нуклеус извлекает растворенный материал. При очень медленном охлаждении и сравнительно высокой температуре сольвуса эта сфера влияния с радиусом $(Dt)^{1/2}$ будет большой и в ее пределах концентрации раствора снижаются до величин ниже критического пересыщения. Следовательно, пока не возрастет степень пересыщения, в этой области не может произойти другого явления нуклеации. Вне этой сферы влияния могут образовываться другие нуклеусы, быстро формируя вокруг себя свои собственные области обеднения раствора. То обстоятельство, что новые нуклеусы не образуются в зоне обеднения вследствие чувствительности скорости нуклеации к пересыщению при малых значениях ΔT , в значительной мере определяет равновесное пространство нуклеуса на самых ранних стадиях процесса распада.

Если температура снижается медленно, скорость диффузии в направлении падающей концентрации будет достаточно высокой для сохранения

обедненной зоны вокруг каждого нуклеуса, так что пересыщение между нуклеусами не будет превышать критического значения. По этой же причине не будет происходить и дальнейшего образования нуклеусов. Медленный рост ранее образованных нуклеусов будет продолжаться при почти равновесных условиях до тех пор, пока не будут достигнуты равновесные концентрации выделений и матрицы. На рис. 6.16, а приведена диаграмма, иллюстрирующая эту ситуацию. ΔC — величина концентрации раствора матрицы, соответствующая критической степени пересыщения, необходимой для нуклеации. C_0 — первоначальный валовой состав матрицы перед нуклеацией, а C_p и C_m — равновесные концентрации выделения и матрицы соответственно. Тот факт, что величины ΔC , C_p и C_m могут меняться с температурой, на данной стадии не является существенным.

Если начальная скорость охлаждения была выше, времени на нуклеацию остается меньше, и поэтому дальность диффузии или сфера влияния вокруг первоначальных нуклеусов будет меньше. Для условий, близких к равновесным, мы применим тот же аргумент, что и в предыдущем случае, и, следовательно, между ранее сформировавшимися нуклеусами дальнейшей нуклеации происходить не будет. В этом случае, однако, расстояния между нуклеусами будут меньше, как показано на рис. 6.16, б.

Если нуклеация происходит таким образом, в условиях, близких к равновесным, масштаб процесса первичной нуклеации сам по себе может быть использован как мера скорости охлаждения при известных константах действующей диффузии. Качественно это положение можно проиллюстрировать вариациями масштаба структур распада в пироксенах, показанных на серии микрофотографий (рис. 6.17). При исключительно медленном охлаждении возникает сравнительно мало редко разбросанных пластинок, тогда как в быстро остывающих пироксенах эти пластинки имеют электронно-микроскопический масштаб. Хотя из простого соотношения $x \approx (Dt)^{1/2}$ видно, что изменение масштаба микроструктуры на один порядок величины эквивалентно изменению скорости охлаждения на два порядка, в настоящее время у нас нет достаточных данных по скоростям диффузии, чтобы количественно оценить скорости охлаждения.

6.4.1. Замороженные профили диффузии¹. В вышеприведенных примерах мы принимали, что после того, как вблизи равновесия произошла первоначальная нуклеация, скорость диффузии оставалась достаточно высокой для того, чтобы атомы раствора успевали выводиться из всего объема участка между соседними пластинками по мере понижения температуры, т.е. что дальность диффузии существенно не менялась. На практике такая ситуация возможна лишь в том случае, если температуры не отклоняются от равновесной. Как только температура опускается ниже этого значения, даль-

¹ Употребляемый здесь термин *stranded* буквально означает «севший на мель» и не имеет аналога в русской литературе. Поскольку смысл его заключается в фиксации процесса при быстром понижении температуры, но не настолько быстром, как при закалке, в качестве соответствующего русского термина мы предлагаем термин «замороженный». — *Прим. перев.*

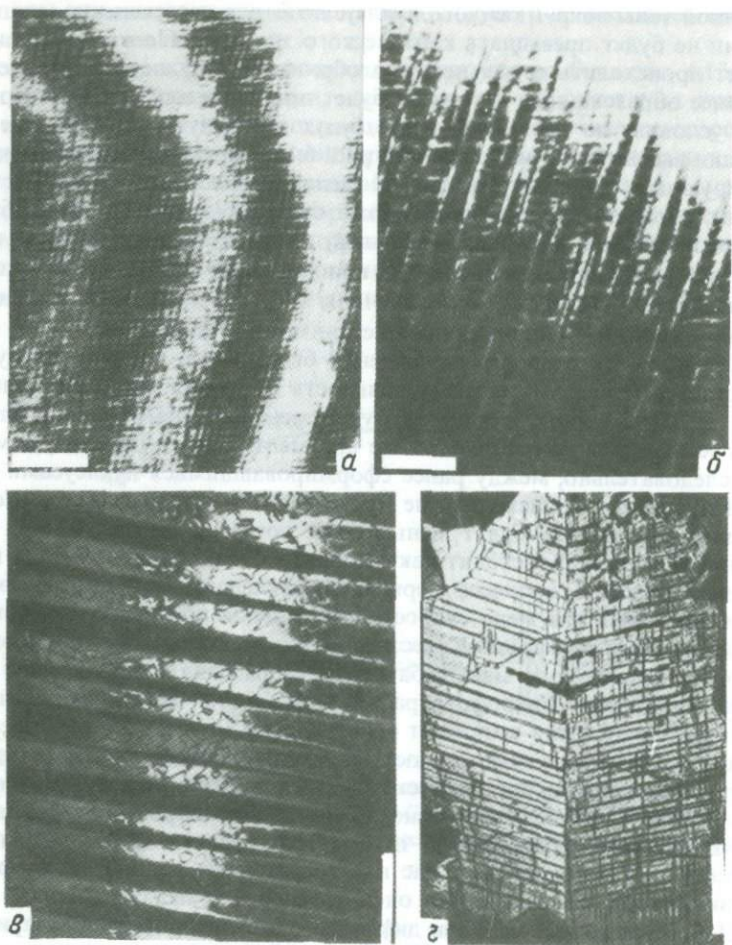


Рис. 6.17. Серия микрофотографий, показывающая диапазон масштабов выделений при распаде авгит-пироксенового твердого раствора. Масштаб выделившихся пластинок зависит как от скорости охлаждения, так и от исходного состава твердого раствора. *а* – тонкая спиновальная микроструктура «близнецов» в лунном авгите. Длина масштабной полоски 0,1 мкм; *б* – более грубые выделения пироксена, образующего два набора пластинок в авгитовой матрице. Длина масштабной полоски 0,1 мкм; *в* – темнопольная электронная микрофотография пластинки пироксена в авгитовой матрице. Пластинка пироксена обнаруживает антифазные домены, связанные с переходом низкий – высокий. Длина масштабной полоски 0,5 мкм (фото любезно предоставлено Нордом мл.); *г* – оптическая микрофотография двойнированного кристалла авгита с выделениями пластинок пироксена. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

ность диффузии обязательно должна сократиться вследствие сильной температурной зависимости коэффициентов диффузии, особенно при высокой энергии активации. Когда дальность диффузии становится заметно меньше первоначального расстояния между нуклеусами, концентрация раствора между пластинками становится постоянной и образуются «замороженные» профили диффузии.

При падении температуры участки в пределах замороженного профиля могут стать пересыщенными в отношении распада, и в конечном счете появляется вторая генерация нуклеусов. Там, где нет дефектов, вторая генерация может развиваться путем гомогенной нуклеации при большем пере-

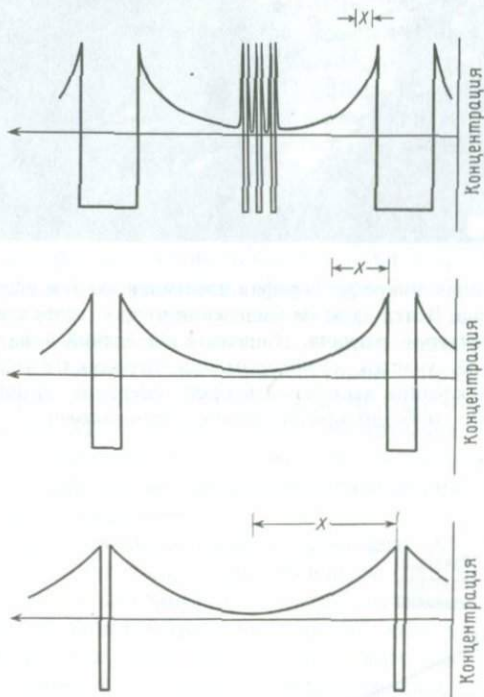


Рис. 6.18. Уменьшение дальности диффузии x по мере падения температуры приводит к образованию профиля замороженной диффузии. Если концентрация раствора между пластинками превысит критическую величину пересыщения, может образоваться вторая генерация пластинок.

охлаждения. В тех случаях, когда кинетика препятствует образованию стабильной фазы, в пределах замороженного профиля могут формироваться GP-зоны. Как правило, пластинки второй генерации отделены от первичных пластинок зоной, свободной от выделений, пересыщение в которой было недостаточным для нуклеации. Такое развитие схематически показано на рис. 6.18, и рис. 6.19 представляет собой электронную микрофотографию, на которой видны пластинки второй генерации и свободная от выделений зона вокруг пластинки распада авгита в ортопироксене.

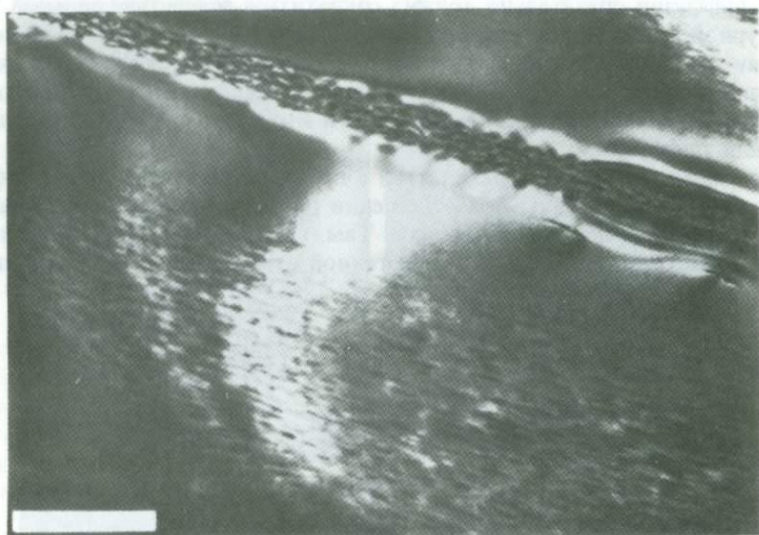


Рис. 6.19. Электронная микрофотография пластинки авгита, выделившегося из матрицы ортопироксена. Вслед за этим выделения второй генерации образовали GP-зоны с тонкой структурой распада. Лишенная выделений зона вокруг пластинки, выделившейся первой, — участок, на котором концентрация Са упала ниже величины, необходимой для нуклеации выделений второй генерации. Длина масштабной полоски 1,0 мкм. (Фото любезно предоставлено Чемпнессом.)

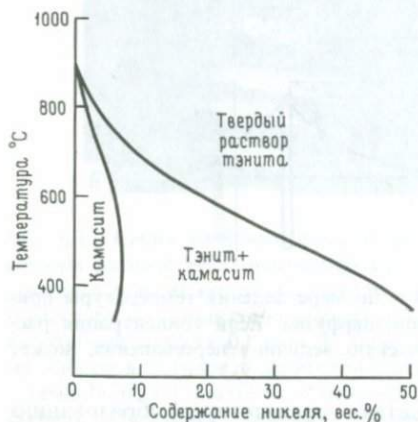


Рис. 6.20. Равновесная фазовая диаграмма богатой Fe части системы Fe-Ni ниже 1000°C.

Как уже упоминалось выше, масштаб первичной микроструктуры, образованной первоначальной нуклеацией, может быть использован для оценки скорости охлаждения при условии знания коэффициентов диффузии. Форма замороженного профиля диффузии, которая складывается на поздних стадиях охлаждения, также может быть использована для получе-

ния информации о скоростях охлаждения. Пример такого рода определения, проведенного по структурам распада в Fe-Ni-метеоритах, будет кратко описан в следующем разделе.

6.4.2. Структуры распада и скорости охлаждения в Fe-Ni-метеоритах.

а. Фазовая диаграмма Fe-Ni. На рис. 6.20 изображена фазовая диаграмма субсолидуса части системы Fe-Ni. Выше 900°C устойчив единый гомогенный железоникелевый сплав тэнит, имеющий гранцентрированную кубическую структуру. В чистом железе ниже этой температуры происходит фазовый переход в объемно-центрированную структуру, растворимость никеля в которой значительно понижается. Эта объемно-центрированная кубическая фаза называется камаситом. В результате этого превращения на фазовой диаграмме появляется инверсионный интервал, как уже упоминалось в разд. 4.5. В это широкое двухфазное поле камасит + тэнит попадают валовые составы большинства железных метеоритов.

Рассмотрим поведение железного метеорита с 10% Ni при его охлаждении примерно от 900°C. При 700°C метеорит войдет в двухфазное поле камасит + тэнит, и, если охлаждение медленное, из материнского тэнита начнет выделяться камасит. Наиболее благоприятное энергетически соотношение ориентировки этих двух фаз (обеспечивающее наилучшее соответствие двух структур)—выделение камасита в виде пластинок на плоских сетках {111} тэнита. Четыре набора камаситовых пластинок образуют октаэдрическую систему, которая особенно эффектно выглядит на полированной и протравленной поверхности железного метеорита (рис. 6.21). Такая структура называется видманштеттовой (правильнее, но редко видманштеттеновой) по имени Кун Алуа де Видманштеттена, который наблюдал ее в начале XIX в., а метеориты, обнаруживающие эту структуру, называются октаэдритами. Такие структуры невозможно воспроизвести экспериментально, так как для сохранения равновесия требуется исключительно медленное охлаждение.

По мере охлаждения метеорита, содержащего 10% Ni, содержание Ni как в камасите, так и в тэните увеличивается (рис. 6.20), свидетельствуя о том, что камасит для сохранения валового состава должен расти за счет тэнита. Для оценки равновесных соотношений этих двух фаз можно применить правило рычага (разд. 4.4). По мере того как все больше тэнита преобразуется в камасит, Ni должен диффундировать в остающуюся тэнитовую матрицу, как того требует фазовая диаграмма. Этот процесс продолжается приблизительно до 500°C, когда содержание Ni в камасите начинает уменьшаться. В результате этого диффузионного процесса развивается характерный профиль диффузии, который при падении температуры становится замороженным.

б. Профили диффузии. При высоких температурах дальность диффузии для Ni достаточно велика, чтобы сохранить равновесные концентрации Ni как в тэнитовых, так и в камаситовых участках. Однако по мере падения температуры и, следовательно, сокращения дальности диффузии Ni не может больше диффундировать до центров тэнитовых полос, и концентрация Ni на их краях возрастает. При дальнейшем падении температуры ширина уравновешенной полосы по краям этих фаз уменьшается, что приводит

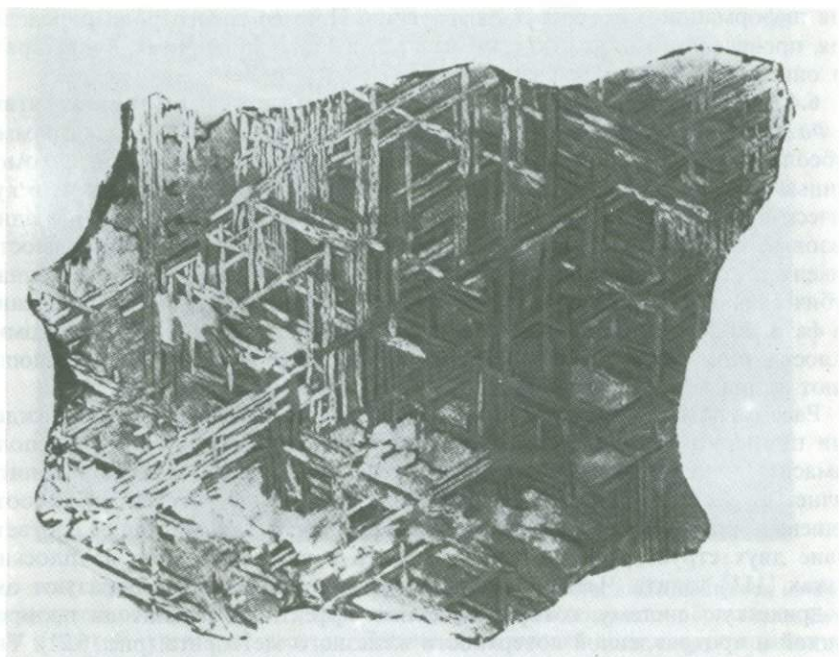


Рис. 6.21. Полированная и травленая поверхность железного метеорита Waingaromia (Новая Зеландия), обнаруживающая видманштеттовы фигуры, образовавшиеся при выделении пластинок камасита на плоскостях $\{111\}$ тэнитовой фазы-хозяина. (С любезного разрешения Смитсоновского института, Вашингтон.)

к образованию в тэните характерного М-образного профиля диффузии (рис. 6.22). Наиболее бедные Ni внутренние части выделений тэнита, весьма далекие от равновесия при низких температурах, в конце концов могут стать настолько нестабильными, что распадутся на тонкозернистый агрегат камасит + тэнит, называемый плесситом. Существует множество морфологических разновидностей плессита, и возможно, что в неравновесных условиях могут действовать различные механизмы, которые не приводят к видманштеттовому типу нуклеации и роста.

На рис. 6.22 показаны схематические профили диффузии, иллюстрирующие их развитие при падении температуры с ростом пластинок камасита. В камасите равновесие сохраняется до сравнительно низких температур, так как диффузия Ni в камасите гораздо быстрее, чем в тэните. Ниже приблизительно 500°C граница камасита на фазовой диаграмме меняет наклон, и содержание Ni в камасите должно, следовательно, понижаться. Ободененные Ni края камаситовых полос показывают, что при температурах ниже 500°C диффузия в камасите также не успевает за охлаждением.

Толщина камаситовых пластинок в железных метеоритах зависит главным образом от трех факторов. Во-первых, как показывает фазовая диаграмма, концентрация Ni определяет количество камасита при любой

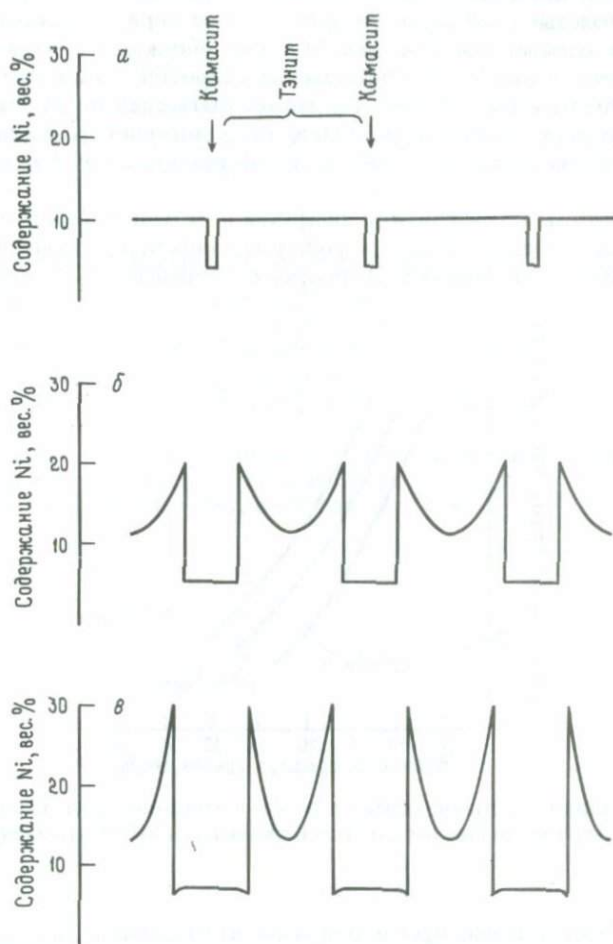


Рис. 6.22. Серия диаграмм, показывающих развитие замороженных М-образных профилей диффузии в тэнните при росте пластинок камасита в условиях падения температуры.

равновесной температуре. Во-вторых, температура нуклеации оказывает сильное влияние на коэффициенты диффузии и, следовательно, на длительность сохранения равновесия. При данном содержании Ni материал, который проходит нуклеацию при более высоких температурах (т.е. ближе к критической температуре), образует более грубые структуры, чем тот, у которого нуклеация происходит при более низких температурах. Это обстоятельство связано с третьим фактором, которым является скорость охлаждения. Метеорит, прошедший более длительное время в определенном

температурном интервале, ближе подойдет к равновесию и будет содержать более толстые пластинки камасита, чем метеорит с тем же содержанием Ni , но остывавший быстрее. Мы уже обсуждали это в разд. 6.4.

в. *Скорости охлаждения.* Определение скоростей охлаждения по микроструктурам железных метеоритов может быть сделано путем изучения как замороженных профилей диффузии, так и конечной толщины пластинок камасита, поскольку оба этих явления связаны с одними и теми же факторами.

Когда известны коэффициенты диффузии и их зависимости от температуры и состава, можно вычислить форму замороженных профилей диффузии, связанную с различными скоростями охлаждения и температурами

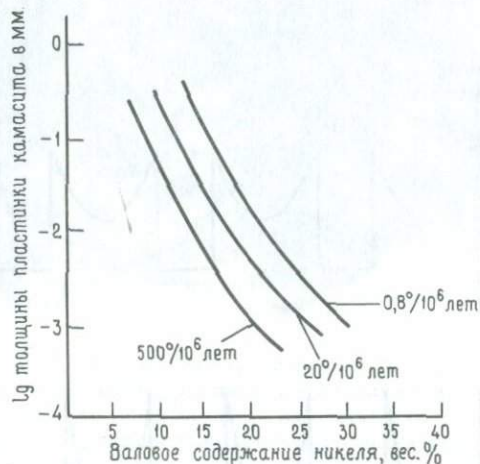


Рис. 6.23. Толщина пластинок камасита (в мм) в зависимости от валового содержания никеля для трех различных скоростей охлаждения. (По Голдстейну и Шорту, 1967.)

нуклеации. Эти расчетные профили можно затем сравнивать с профилями, измеренными прямым анализом, пока не будет получено хорошее соответствие. Этот метод был применен к большому числу метеоритов [6], и было установлено, что октаэдриты должны были остывать очень медленно, теряя лишь от 1 до 10°С за каждый миллион лет. Такие медленные темпы охлаждения показывают, что метеориты остывали под покровом слабо проводящего тепло материала, по-видимому, силикатной коры более крупных материнских тел. Оценки размера таких материнских тел, основанные на скоростях охлаждения и теплопроводностях, колеблются от 70 до 200 км, что является лишним свидетельством происхождения октаэдритов из малых планет пояса астероидов.

Более быстрые методы определения скорости охлаждения основаны на конечной толщине камаситовых пластинок в метеоритах с данной концентрацией никеля. Данные предыдущего метода можно нанести на диаграм-

му, показанную на рис. 6.23, и непосредственно с графика считывать скорость остывания. Хотя этот метод не учитывает влияния различных температур нуклеации на толщину пластинки, все же следует иметь в виду его применимость к земным минералам. Можно ожидать, что по мере пополнения данных о скоростях диффузии в минералах могут быть разработаны аналогичные методы получения количественной информации о скоростях остывания по микроструктурам, подобным изображенным на рис. 6.17.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Burke J. 1965. The kinetics of phase transformations in metals. Pergamon Press, Oxford.
- Chadwick G. A. 1972. Metallography of phase transformations. Butterworths.
- Goldstein J. I., Short J. M. 1967. The iron meteorites, their thermal history and parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1733.
- Greenwood H. J. 1963. The synthesis and stability of anthophyllite. *Journ. Petrology* **4**, 317.
- McConnell J. D. C. 1975. Microstructures of minerals as petrogenetic indicators. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **3**, 129.
- Wasson J. T. 1974. Meteorites. Springer-Verlag, pp. 54-60.

ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ I: ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В предыдущих главах мы обсудили термодинамику, механизмы и кинетику типов превращений, наиболее часто встречающихся в минералах. Теперь мы в состоянии детально рассмотреть некоторые минеральные превращения как для того, чтобы вновь подчеркнуть некоторые, уже отмеченные места, так и для того, чтобы показать их применение для расшифровки поведения минералов. Мы не будем стремиться полностью охватить какую-либо минеральную систему; выбирались такие примеры, которые, будучи довольно хорошо изученными, могли служить для иллюстрации некоторых конкретных процессов. Такие же общие принципы можно последовательно применять к любому минералу.

Для понимания структурного и химического фона минеральных систем, которые будут здесь обсуждаться, может возникнуть необходимость вернуться к соответствующим разделам гл. 2 и 3. В последующих главах в определенном смысле продолжалось обсуждение вопросов, затронутых в этих более ранних главах в рамках теории процесса превращения. В данной главе обсуждаются некоторые примеры полиморфных превращений. С минералами кремнезема мы уже познакомились, и здесь главное внимание будет уделено некоторым сторонам минералогии полевых шпатов, пироксенов и сульфидов. В гл. 8 будут описаны примеры процессов распада, а в гл. 9 — отдельные системы, отличающиеся весьма метастабильным поведением, когда в происходящих процессах главную роль играет кинетика. В таких условиях различия между процессами полиморфных превращений и распада становятся неопределенными и действующий механизм зависит от скорости охлаждения.

7.1. Полиморфные превращения в полевых шпатах

Полиморфные превращения в конечных членах — альбите $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, санидине KAlSi_3O_8 и анортите $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — обусловлены прежде всего упорядочением Al и Si по тетрадрам алюмосиликатного каркаса. Однако поведение в каждом случае совершенно различно, что связано как с отношением Si:Al, так и с природой катионов в каркасе.

Полевошпатовая структура описана в разд. 3.6.2. Топологическая симметрия (когда сняты все искажения и одинаково химическое содержание атомных позиций) трехмерного каркаса сцепленных тетраэдров при высо-

ких температурах является моноклинной, и эти тетраэдры образуют два набора, связанные симметрией. Их можно обозначить T_1 и T_2 , как показано на рис. 3.30. В этих условиях распределение Al и Si должно быть разупорядоченным. Эта структура является исходной для последующих превращений, которые будут происходить при охлаждении.

7.1.1. Превращения в альбите $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Самая характерная черта процесса упорядочения Si и Al в альбите состоит в том, что он происходит в триклинной структуре. Еще до начала упорядочения при температуре около 1100°C происходит переход из моноклинного состояния в триклинное. Прежде чем рассматривать Al, Si-упорядочение, обсудим вкратце природу и последствия этого перехода.

а. Моноклинный — триклинный альбит. Как отмечалось в разд. 3.6.2, влияние температуры на структуру выражается в удлинении похожих на колеччатый вал цепочек и увеличении размеров катионных позиций. При охлаждении каркас стремится к сжатию вокруг катионной позиции. Присутствие большого катиона, такого, как калий, может предотвратить это сжатие и удержать каркас в моноклинном состоянии. Атом натрия для этого слишком мал, и ниже критической температуры каркас внезапно сжимается вокруг атомов натрия, тепловые колебания которых становятся недостаточными для удержания каркаса в расширенном состоянии.

Колебания атомов натрия в моноклинном альбите были описаны с точки зрения позиционной разупорядоченности такого типа, как показано на рис. 2.1. Если это так, то по всему кристаллу должны существовать домены с атомом Na в одной из четырех возможных позиций, хотя прямых признаков такой доменной структуры пока не найдено. В качестве возможного объяснения существования четырех вероятных положений Na было сделано предположение, что эти четыре типа доменов составляют вместе некоторый локальный порядок в пределах тетраэдрических образований AlSi_3 . Внутри каждого домена Al может занимать любую из четырех возможных тетраэдрических позиций, и отсюда каждое положение Na, по-видимому, зависит от непосредственного окружения атомами Al и Si. Следует отметить, что, когда мы говорим о беспорядке в тетраэдрических позициях, мы не имеем в виду совершенно случайный разброс атомов Al и Si в структуре. Для сохранения местного баланса заряда атомы Al все же должны, видимо, окружаться атомами Si даже в разупорядоченном состоянии. Этот порядок может существовать в очень ограниченном объеме (вплоть до размеров элементарной ячейки) без согласования между различными образованиями AlSi_3 . В этом смысле разупорядоченное состояние в полевых шпатах отличается от такового, например, в простых сплавах.

Переход в триклинную структуру представляет собой искажение, происходящее настолько быстро, что его невозможно зафиксировать закалкой. Температура этого перехода, по-видимому, зависит от термической истории исследуемого образца, а следовательно, и от степени местной упорядоченности Al и Si. При замещении Na на K эта температура быстро падает вследствие того, что больший катион препятствует сжатию структуры. При добавлении 15 мол. % калишпатового компонента критическая

температура падает от свыше 1000°C до приблизительно 700°C . В моноклинном состоянии между $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 существует полная смешимость, тогда как в триклинном состоянии, где катионная позиция меньше, растворимость калия, очевидно, сильно ограничена.

Одна из важных особенностей перехода моноклинной симметрии в триклинную состоит в том, что, вследствие изменения симметрии, из материнской моноклинной структуры образуются четыре возможные ориентировки искаженной триклинной ячейки. Как это происходит, показано на рис. 7.1. В моноклинной ячейке оси c и b взаимно перпендикулярны и лежат параллельно плоскости симметрии и оси второго порядка соответственно. При переходе в триклинную структуру ячейка искажается, и плоскость симметрии и ось второго порядка исчезают. Само искажение с равной вероятностью может быть либо «левым», либо «правым». При

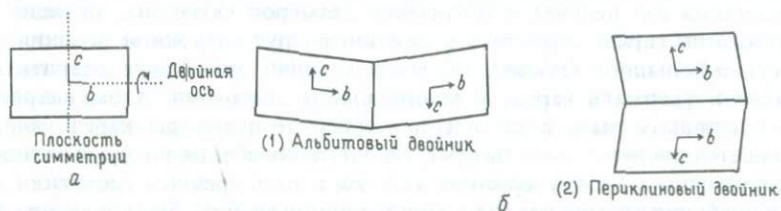


Рис. 7.1. *a*—элементарная ячейка моноклинного альбита, имеющая плоскость симметрии и ось второго порядка; *b*—два различных варианта соотношений двух равновероятных искажений в триклинную ячейку: 1—с параллельными осями c , приводящими к альбитовому двойнику, 2—с параллельными осями b , приводящими к периклиновому двойнику.

нуклеации, однако, возникают участки этих двух различных конфигураций, а граница между ними представляет собой двойниковый шов. Далее, эти два участка могут соотноситься между собой двумя различными способами, т. е. возникают два типа двойниковых швов. Если эти участки расположены так, что у них совпадает направление c , то двойниковый шов совпадает со старой плоскостью симметрии моноклинной структуры, и двойники эти называются альбитовыми. Если же у них совпадает направление b и двойниковый шов параллелен прежней оси второго порядка, образуются периклиновые двойники. Как можно видеть из рис. 7.1, чтобы связать участок периклинового двойника с альбитовым, необходимо слегка его повернуть и таким образом получить все четыре возможные ориентировки.

При нуклеации триклинной структуры образуются домены каждой из этих четырех ориентировок, и в результате возникает тонкая доменная структура. Эта двойниковая структура может укрупниться только за счет переориентировки одного из доменов, однако такой процесс труднодостижим на практике. Альбитовый двойниковый шов имеет меньшую энергию, чем периклиновый, и поэтому можно ожидать, что он будет более предпочтительным. Такое двойникование весьма обычно в альбите и может возникать также при росте.

б. Упорядочение Al и Si в альбите. В структуре триклинного альбита имеются четыре различных набора тетраэдрических позиций, обозначаемых T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} и T_{2m} , как показано на рис. 3.33 и описано в разд. 3.6.2. При отношении Al:Si, равном 1:3, возможно образование полностью упорядоченной структуры за счет выделения атомов Al в один набор позиций. В альбите алюминий диффундирует в позиции T_{1o} , так как атомы кислорода в этом тетраэдре более тесно связаны с атомом Na, и поэтому более низковалентный Al электростатически более предпочтителен для локализации в этой позиции, чем Si. На рис. 7.2 показано распределение Al по этим четырем позициям в зависимости от температуры. В разупорядоченном состоянии степень заполнения алюминием всех четырех позиций равна 0,25, тогда как в полностью упорядоченном состоянии весь алюминий сосредоточен в T_{1o} .

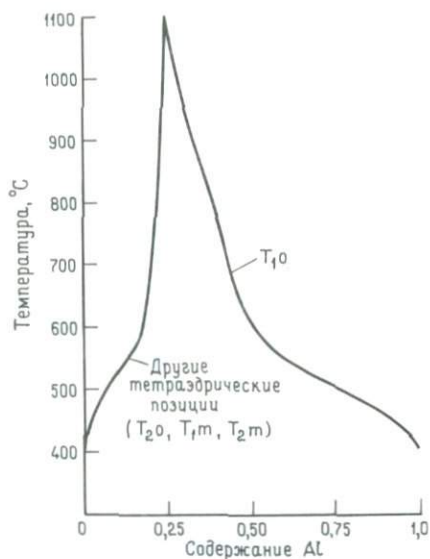


Рис. 7.2. Распределение Al в альбите в зависимости от температуры. В полностью разупорядоченном состоянии занятость каждой позиции Al составляет 0,25. При охлаждении Al мигрирует из трех других позиций в позицию T_{1o} . При 400°C весь Al находится в позиции T_{1o} . (По Стюарту и Риббе, 1969.)

Разупорядоченный триклинный альбит принято называть высоким альбитом, а низкотемпературную упорядоченную форму — низким альбитом. Любой промежуточной температуре соответствует «равновесная» степень упорядоченности, достигаемая после длительного отжига. Эти промежуточные состояния упорядоченности обычно называются промежуточными альбитами. Поскольку промежуточные альбиты не очень широко распространены, было высказано предположение, что превращение высокий — низкий альбит не является непрерывным процессом, а может включать в себя скачкообразное изменение параметра упорядоченности при некоторой критической температуре.

Хотя в отношении типа происходящего перехода имеется много неясностей, мы вкратце обсудим существо вопроса и один из путей его решения. Во-первых, нам нужно каким-то образом определить степень упорядо-

ченности. В процессе упорядочения происходит заметное изменение размеров ячейки, и обычно используются некоторые геометрические свойства, связанные с этим изменением. Вопрос, следовательно, сводится к тому, как это свойство, а значит, и степень упорядоченности меняются в зависимости от температуры. На рис. 7.3 показаны три возможных варианта. Их не следует принимать безоговорочно, так как могут существовать и промежуточные варианты.

В сухих условиях скорость упорядочения, зависящая от обмена Al и Si, исключительно мала, тогда как в присутствии паров воды она ускоряется приблизительно в 10^7 раз. Это показывает, что в каждом случае действует различный механизм диффузии. Хотя эти механизмы неизвестны, предполагается, что присутствие протонов (возможно, связанное с вакантными

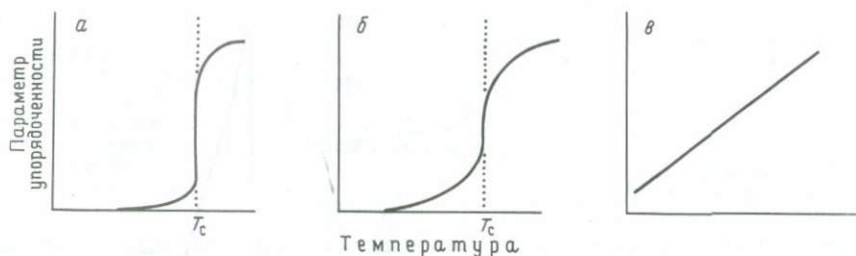


Рис. 7.3. Изменение параметра упорядоченности в зависимости от температуры для переходов первого рода (а), переходов второго рода (б) и постепенного обмена между позициями, где каждой температуре соответствует определенная степень упорядоченности (в).

позициями) может использоваться ионами Al^{3+} для уравнивания заряда с Si^{4+} и таким образом способствовать обмену Al и Si в структуре.

Мак-Кензи и другими были проведены эксперименты по определению степени упорядоченности в гидротермальных условиях в зависимости от температуры и времени. В интервале между 980 и 700°C степень упорядоченности спустя определенный период времени приближается к постоянной величине, характеризующей данную температуру. Это свидетельствует о непрерывности процесса упорядочения. Ниже 700°C ситуация неясна, но есть данные, указывающие на скачкообразное значительное увеличение скорости упорядочения при более низких температурах.

Изучая кинетику процесса упорядочения в зависимости от температуры, можно получить некоторые сведения о природе этого превращения. С этой точки зрения были проанализированы данные Мак-Кензи, а результаты нанесены на диаграмму Аррениуса (разд. 6.1). Полученная диаграмма показана на рис. 7.4, а. Между 700 и 550°C наблюдается заметный разрыв, что указывает на скачкообразный характер процесса. Низкотемпературная линия соответствует скоростям, приблизительно в 500 раз превышающим те, которые были бы получены экстраполяцией высокотемпературной линии в область низких температур. Эта ситуация соответствует превраще-

нию типа показанного на рис. 7.4, б, обнаруживающего некоторые свойства переходов как первого, так и второго рода.

Энергия активации диффузии (определяемая наклоном линий на рис. 7.4 а) в обоих случаях близка: 61,5 ккал/моль при высоких T и 56 ккал/моль при низких T . Частотный фактор и, следовательно, энтропия активации для низкотемпературной линии выше. Таким образом, при низких температурах свободная энергия активации ниже и процесс протекает быстрее. Это увеличение в доэкспоненциальной части графика Аррениуса может быть связано с заметно большей свободной энергией обмена при упорядочении Al и Si ниже 600°C. Это происходит в том случае, если стабильное состояние ниже этой температуры имеет существенно более высокую степень упорядоченности по Al—Si. Все же некоторые споры

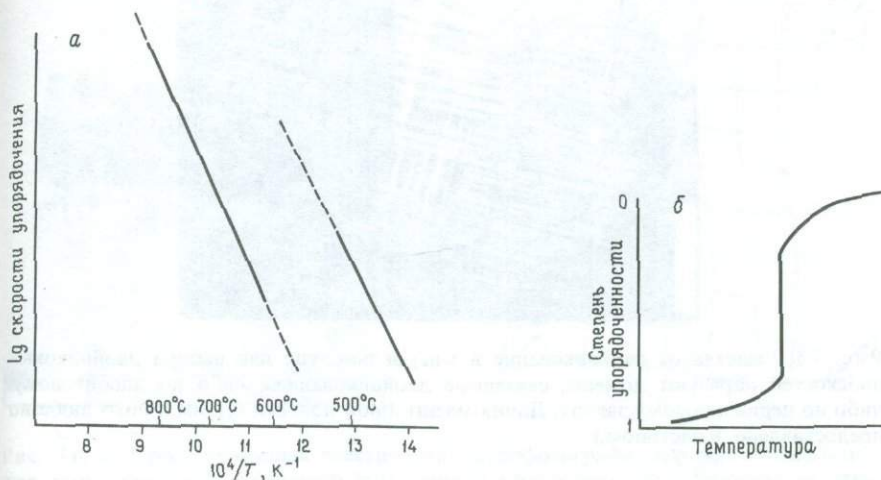


Рис. 7.4. а—диаграмма Аррениуса для скорости упорядочения Al и Si в альбите (по Мак-Коннеллу и Мак-Ки, 1960); б—изменение степени упорядоченности в зависимости от температуры для ситуации, изображенной на рис. 7.4, а.

в отношении интерпретации этих экспериментальных данных с позиции двух отдельных энергий активации продолжают, и в рекомендуемой литературе можно найти более подробный анализ этого вопроса.

7.1.2. Упорядоченность в калиевом полевоом шпате. Санидин—ортоклаз—микроклин. Разупорядоченная форма калиевого полевого шпата, существующая стабильно при высоких температурах, моноклинна и по структуре близка к моноклинному альбиту. Однако присутствие более крупного иона K в санидине препятствует простому сжатию структуры до триклинной симметрии, как это наблюдается при высоких температурах в альбите. Конечно, в какой-то степени это сжатие оказывает свое влияние, но главной причиной перехода санидина в триклинный микроклин при сравнительно низких температурах является упорядочение ионов Si и Al по тетраэдрическим позициям. В идеале переход моноклинного санидина

в триклинный микроклин должен тем не менее очень близко напоминать переход моноклинный – триклинный в альбите. Причина отсутствия такого сходства связана с тем обстоятельством, что процесс упорядочения, от которого зависит превращение, требует взаимной диффузии ионов Si и Al в тетраэдрических позициях. Это исключительно медленный процесс, масштабы которого следует выражать скорее в геологической шкале, чем в лабораторных понятиях времени.

В моноклинном санидине имеются только два набора тетраэдрических позиций (рис. 3.32), и поэтому образовать полностью упорядоченную структуру с отношением Al:Si, равным 1:3, невозможно. Любая тенденция к упорядочению Al в какую-либо определенную позицию выделит ее

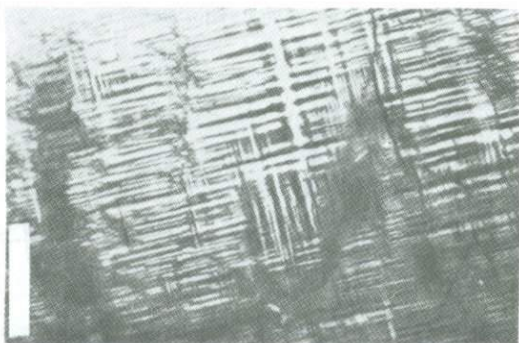


Рис. 7.5. Решетчатое двойникование в микроклинe, где два набора двойниковых плоскостей образуют домены, связанные двойникованием либо по альбитовому, либо по периклиновому закону. Длина масштабной полоски 0,1 мм. (Фото любезно предоставлено Колстоном.)

среди прочих в наборе, т.е. участок, в котором ион Al систематически занимает одну из позиций T_1 , а Si – три другие позиции, становится триклинным благодаря местной утрате как плоскости симметрии, так и оси второго порядка (рис. 3.33). В структуре санидина имеются две позиции, каждая из которых в данном участке может предпочтительно заполняться ионом Al. Эта двойственная вероятность и приводит к наблюдающемуся в микроклинe двойникованию, и мы можем рассматривать вероятности периклинового и альбитового двойникования отдельно, как это уже отмечалось выше (рис. 7.1). Таким образом, тонко и сложно сдвойникованный микроклин (рис. 7.5) содержит четыре субиндивида, два из которых связаны альбитовым законом (отличаются утратой плоскости симметрии), а два других – периклиновым законом (отличаются потерей первоначальной оси второго порядка в материнской структуре санидина).

Если бы неисклyчительно медленная диффузия Al и Si в калиевом полево м шпате, переход моноклинный – триклинный происходил бы очень просто. В реальных же обстоятельствах ситуация сложнее, так как необходимо учитывать, что простому переходу между санидином и микроклином

может препятствовать кинетика. Ввиду таких ограничений материнскому санидину не остается ничего другого, как по мере возможности упорядочиваться на основе своей моноклинной симметрии. На практике это означает, что существуют очень маленькие локальные участки, в пределах которых имеет место альтернативный выбор позиции Al. Такое локальное упорядочение не связано с необходимостью нуклеации триклинной фазы. Электронно-микроскопические исследования показывают, что в этой альтернативной структуре локальные участки отстоят друг от друга на расстояние порядка 100 Å и что в отличие от микроклина между этими участками нет границ двойникового типа. Такие участки можно рассматривать как начальные триклинные домены. Электронная микрофотография этой

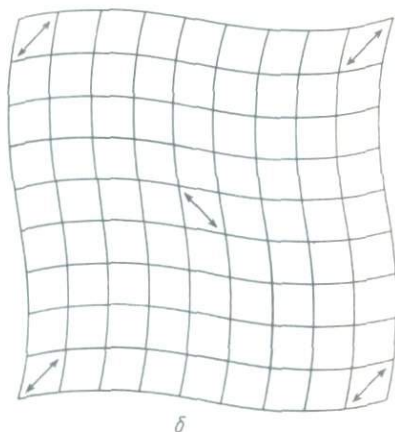


Рис. 7.6. *а*—Просвечивающая электронная микрофотография адуляра, показывающая типичную модулированную (ритмичную) микроструктуру. Направления этих двух модуляций соответствуют двойниковым плоскостям альбитовых и периклиновых двойников в решетчатом микроклизе. Длина масштабной полоски 0,05 мкм; *б*—модель, иллюстрирующая характер искажений в адуляре, присущий микроструктуре, показанной на рис. 7.6, *а*. Благодаря местному упорядочению Al и Si отдельные участки деформированы, хотя общая симметрия остается моноклинной. (По Мак-Коннеллу, 1971.)

микроструктуры показана на рис. 7.6, *а*, а схематическое изображение характера искажений—на рис. 7.6, *б*. Важно отметить, что эта тонкая решетчатая структура не то же самое, что тонкомасштабное двойникование микроклина. Во-первых, здесь не происходит ни образования внутренних фазовых границ, ни какого-либо изменения симметрии. Более того, сам механизм образования этой ритмичной структуры совершенно иной.

Эта альтернативная моноклинная структура особенно хорошо наблюдается в адуляре—калиевом полевом шпате, который кристаллизуется в моноклинной симметрии значительно ниже температуры упорядочения. Совершенно такое же объяснение можно предложить для случая метаста-



Рис. 7.7. Электронная микрофотография ортоклаза из гранодиорита Невады, показывающая преимущественный рост одного из альтернативных участков упорядочения Al в модулированной структуре ортоклаза. Гомогенный участок нуклеировался и вырос из ортоклаза и знаменует первую стадию образования микроклина. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

бильной фазы ортоклаза. Здесь снова происходит тонкомасштабное локальное упорядочение, и материал кинетически замораживается в отношении возможного перехода в триклинную фазу — микроклин. Электронно-микроскопическое исследование типичного ортоклаза из медленно остывавшего гранодиорита показывает, что процесс перехода из ортоклаза в микроклин сопровождается локальным ростом участков с предпочтительным заполнением Al различных позиций (рис. 7.7), и этот процесс имеет много общего с нормальным процессом нуклеации.

Было также обнаружено, что при достаточно низких температурах процесс непосредственной нуклеации собственно микроклина сам по себе может быть подавлен и что в этом случае вместо него происходит переход в микроклин в виде гомогенного процесса, при котором относительные количества двух локальных вариантов упорядочения становятся неодинаковыми. Таким образом, кристалл медленно и равномерно движется от состояния с моноклинными параметрами решетки к конечному состоянию с параметрами микроклина. Другими словами, в результате такого дисбаланса в распределении напряжения в кристалле укрупняются участки, в которых имеет место некоторая степень упорядоченности Al и Si, способны постепенно «обернуться» из моноклинного состояния в триклинное через непрерывную серию промежуточных стадий. Таким образом, в этих

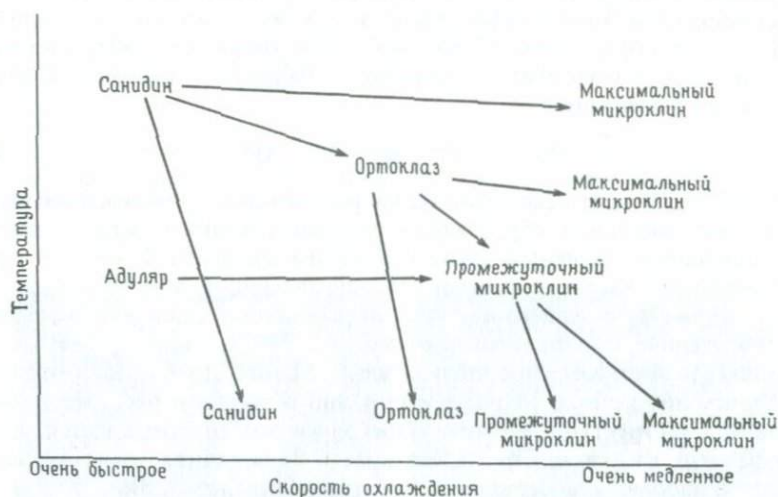


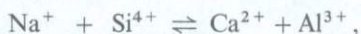
Рис. 7.8. Схематическая «карта маршрутов», показывающая возможные варианты поведения калиевого полевого шпата в зависимости от температуры и времени.

низкотемпературных «промежуточных», как их принято называть, микроклинах возможны различные «степени триклинности», соответствующие распространению упорядоченности. Второй механизм образования микроклина из модулированной структуры мы будем называть путем промежуточного микроклина.

Можно свести воедино различные возможные варианты поведения калиевого полевого шпата при охлаждении на схематической диаграмме (рис. 7.8), показывающей соотношение кинетики и температуры при различных возможных процессах. С другими сторонами поведения щелочных полевых шпатов мы познакомимся в следующей главе, где будем обсуждать процессы, происходящие при охлаждении разупорядоченных моноклинных твердых растворов промежуточных составов.

7.1.3. Превращения в анортите $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Анортит отличается от конечных членов серии щелочных полевых шпатов несколькими важными особенностями. Несмотря на близость основной каркасной структуры, распределение Al и Si определяется присутствием в каркасе двухвалентного Ca^{2+} и, следовательно, отношением Al:Si, равным 1:1, что обуславливает сохранение баланса заряда. В результате этого анортит имеет гораздо более сильную тенденцию к упорядоченному распределению Al и Si, чем щелочные полевые шпаты, и можно считать, что чистый анортит, An_{100} , остается полностью упорядоченным практически вплоть до точки плавления.

a. Упорядочение Al и Si в анортите. Как схематически показано на рис. 3.34, чередующиеся атомы Al и Si вызывают необходимость удвоения элементарной ячейки по оси *c* по сравнению с высоким альбитом. Эта ячейка триклинна. Такое упорядочение Al и Si мы будем называть анортитовой схемой упорядочения. Полностью упорядоченная структура возможна лишь в чистом анортите; добавление альбитового компонента вызывает парное замещение:



что неизбежно вносит некоторую разупорядоченность. При высоких температурах это приводит к образованию разупорядоченного твердого раствора с триклинным конечным членом — высоким альбитом. Поле этого разупорядоченного твердого раствора в направлении к анортиту выклинивается в связи с удвоением ячейки вследствие сильной тенденции к упорядочению по анортитовой схеме.

В плагиоклазах состава приблизительно от An_{70} до An_{90} при охлаждении происходит переход от разупорядоченного твердого раствора высокого альбита к структуре анортита. Поскольку это сопровождается удвоением размера ячейки, имеется возможность образования трансляционных вариантов анортитовой структуры, как это описывалось в разд. 5.5.2 и схематически показано на рис. 7.9. Границы между этими участками представляют собой антифазные домены. Под электронным микроскопом эти домены можно наблюдать, формируя темнопольное изображение (разд. 1.2) и используя дополнительные пятна, появляющиеся на картине электронной дифракции при удваивании элементарной ячейки. Такое изображение приведено на рис. 7.10, *a*.

Изучение таких доменов в богатых Ca плагиоклазах, образовавшихся в различных геологических условиях, приводит к предположению, что их размеры и морфология зависят как от состава, так и от термической истории. Следовательно, они могут быть потенциально полезны для определения геологических скоростей остывания. Зависимость от состава выражается в том, что температура перехода к анортитовой схеме упорядочения понижается по мере повышения содержания альбита. Вот почему увеличение содержания альбита неизбежно понижает возможную степень упорядочения по Al и Si и позволяет переходу от упорядоченного к разупорядоченному состоянию происходить при более низкой температуре. Следова-

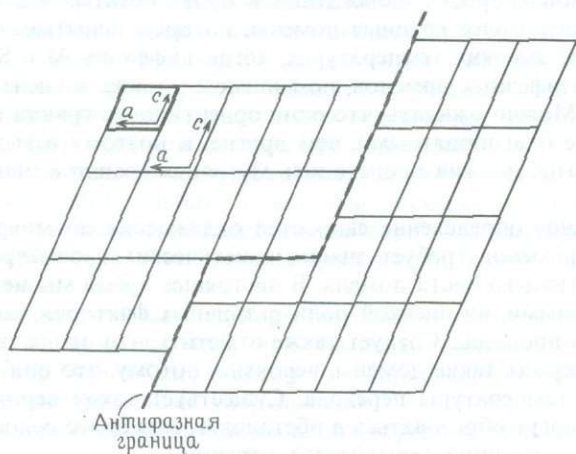


Рис. 7.9. Антифазная граница, образовавшаяся при удвоении оси c в упорядоченной структуре апортита. Элементарная ячейка разупорядоченного состояния выделена жирной линией.

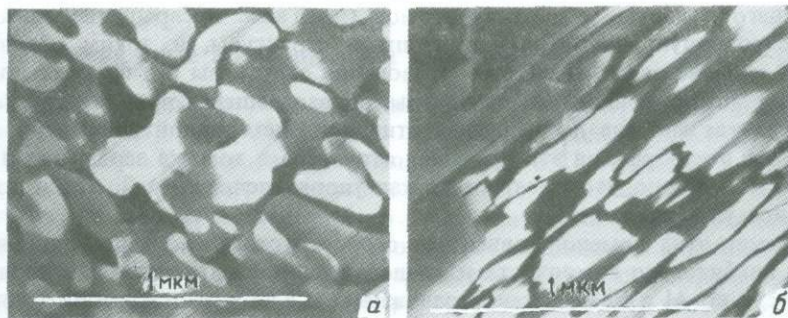


Рис. 7.10. *a* – темнопольная электронная микрофотография, показывающая антифазные домены, образовавшиеся в результате удвоения оси c при упорядочении Al и Si в апортите; *б* – темнопольная электронная микрофотография той же части кристалла, что и на рис. 7.10, *a*, но полученная при другом дифракционном максимуме, чтобы показать антифазные домены, возникшие в результате потери симметрии при позиционном упорядочении атомов Ca в апортите. (Фото любезно предоставлено Мак-Лареном.)

но, при данной скорости охлаждения в более богатых Са плагиоклазах будут возникать более крупные домены, которые испытывают превращение при более высоких температурах, когда диффузия Al и Si ускоряется.

Форма антифазных доменов, по-видимому, также зависит от скорости охлаждения. Можно ожидать, что одни ориентировки границ будут энергетически более благоприятными, чем другие, и поэтому в медленно остывающем образце должна происходить миграция границ к плоскостям низких энергий.

Качественное определение скоростей охлаждения по микроструктурам антифазных доменов требует знания кинетических параметров образования и последующего роста домена. В настоящее время мы не располагаем ни этими данными, ни оценкой роли различных факторов, которые могут влиять на эти процессы. Следует также отметить, что не все основные плагиоклазы содержат такие домены, вероятно, потому, что они кристаллизовались ниже температуры перехода. Существует также вероятность того, что домены могут образоваться в обстановке, еще более осложняющей интерпретацию с позиций термической истории.

б. Домены упорядоченности Са. В чистом анортите выше приблизительно 240°C относительно маленький атом Са способен «болтаться» в упорядоченном алюмосиликатном каркасе и в этом смысле оставаться неупорядоченным. Ниже этой температуры каркас скручивается и сжимается вокруг катиона, который в результате смещается одним из двух возможных путей. Это изменение можно рассматривать как переход от ближнего к дальнему порядку атомов Са. Такое превращение снижает трансляционную симметрию триклинной структуры, и, таким образом, снова появляется возможность образования структуры антифазных доменов. Ее можно отличить от структуры, образовавшейся при упорядочении Al и Si, так как она дает другие пятна при электронной дифракции. На рис. 7.10, б изображена эта доменная структура в том же зерне, что и на рис. 7.10, а; видно, что имеет место как упорядочение Al и Si, так и позиционное упорядочение Са.

Размер этих доменов зависит от скорости охлаждения, но с добавлением альбитового компонента и, следовательно, увеличением разупорядоченности по Al и Si положение осложняется. Как и в отношении многих других сторон минералогии плагиоклазов, интерпретация природы и происхождения этих доменов спорна. В литературных ссылках приведены источники, которые могут быть использованы для более детального знакомства с данным вопросом.

7.1.4. Выводы. В нашем кратком очерке, посвященном поведению полевошпатовых конечных членов при превращении, следует подчеркнуть несколько положений.

1. В щелочных полевых шпатах упорядочение по Al и Si может происходить как в триклинной структуре, где для полного упорядочения не требуется дальнейших изменений симметрии, так и в моноклинной структуре, где процесс упорядочения Al и Si ответствен за переход в триклинную симметрию. По какому из этих вариантов пойдет упорядочение, зависит от размера катиона. В первом случае (альбит), когда в результате сжатия кар-

каса вокруг атомов Na уже образовались триклинные домены, упорядочение, хотя и медленное, происходит без структурных осложнений. Во втором случае (санидин) возникают две возможности: либо в результате процесса нуклеации формируется полностью упорядоченная триклинная структура (микроклин), либо постепенно развивается модулированная по упорядоченности и искажению структура (ортоклаз).

2. Между моноклинными альбитом и санидином существует полная смесимость, но переход альбита в триклинную симметрию сильно ограничивает диапазон возможного твердого раствора. Следовательно, коренное различие в размерах катионов Na и K при более низких температурах приведет к сольвусу.

3. В плагиоклазах между разупорядоченным триклинным высоким альбитом и составом около An_{90} при высоких температурах существует твердый раствор, вне области которого упорядоченная структура образуется по анортитовой схеме упорядочения.

4. Схема упорядочения Al и Si в альбите коренным образом отличается от таковой в анортите, и они несовместимы в том смысле, что их нельзя смешать в единый гомогенный полевошпатовый каркас. На этом основании мы можем ожидать, что при низких температурах между упорядоченным альбитом и упорядоченным анортитом не будет существовать промежуточных фаз. Однако, как мы увидим в следующей главе, возможность альтернативного метастабильного поведения в промежуточных плагиоклазах приводит к образованию сложных микроструктур.

7.2. Полиморфные превращения в пироксенах

Поведение пироксенов в пределах пироксеновой трапеции (рис. 3.22) удобно рассматривать с помощью конфигурации двух основных силикатных цепочек. Как мы уже упоминали в разд. 3.4.1, типичной для пироксенов является структура диопсида (рис. 3.20), где силикатные цепочки практически прямые и симметрично эквивалентны (цепочки с вершинами тетраэдров, направленными «вправо», и с вершинами, направленными «влево», связаны между собой осью симметрии второго порядка). В результате возникает моноклинная структура, которую мы будем называть диопсидовой или клинопироксеновой структурой. В конечном члене — диопсиде $CaMgSi_2O_6$ ионы Ca^{2+} занимают большие позиции M2, а ионы Mg^{2+} — меньшие позиции M1. (Заметьте, что в пироксенах катионные позиции значительно меньше по размеру, чем в полевых шпатах, и в этой структуре Ca^{2+} считается крупным катионом.) Диопсидовая структура с ее прямыми цепочками и восьмерной координацией позиции M2 образуется тогда, когда позиция M2 занята в основном крупным катионом, таким, как Ca^{2+} .

На другом основании трапеции, где практически нет кальция, а катионы Fe^{2+} и Mg^{2+} существенно меньше по размеру, более стабильным становится иное расположение силикатных цепочек. В результате перемещения цепочек относительно друг друга координация позиций M2 снижается до шестерной, как и в позиции M1, становясь таким образом более

приемлемой для катионов меньшего размера. Такая структура является ромбической и поэтому называется ортопироксеновой.

Соотношения между ортопироксеном и клинопироксеном показаны на рис. 7.11, где сравниваются их элементарные ячейки. Ортопироксен можно рассматривать как sdвойникованный в масштабе элементарной ячейки клинопироксен. Это приводит к повторяющейся ромбической элементарной ячейке с $c_{\text{орто}} = c_{\text{клино}}$, $a_{\text{орто}} = 2a_{\text{клино}} \sin \beta$ (рис. 7.11). Соотношение между этими структурами — один из вопросов, которые будут обсуждаться далее в этой главе.

Первый вопрос, который мы теперь должны задать, — что происходит в составах, лежащих между противоположными основаниями трапеции,

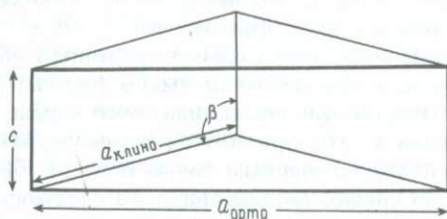


Рис. 7.11. Соотношения между элементарной ячейкой ортопироксена (жирная линия) и двумя sdвойникованными элементарными ячейками клинопироксена (тонкая линия).

т. е. при промежуточных содержаниях кальция? Поскольку структура ортопироксена в значительной мере представляет собой реакцию на возрастающее содержание малых катионов, можно ожидать, что ниже определенного содержания кальция ромбическая структура становится более стабильной.

При высоких температурах структура диопсида стабильна в весьма широком диапазоне содержаний Ca, почти до бескальциевой стороны трапеции. Как мы уже указывали в разд. 3.4.1, колебания решетки при высоких температурах могут удерживать силикатные цепочки в растянутом состоянии даже при снижении содержания кальция в позициях M2. Высокотемпературная структура пижонита близка к диопсидовой авгитовой, и между ними существует значительная область твердого раствора.

Однако при более низких температурах в бедных кальцием составах стабильной фазой становится ортопироксен. Температура перехода между диопсидовой и ортопироксеновой структурами по мере увеличения содержания кальция быстро снижается. Другими словами, поле устойчивости диопсидовой структуры при понижении содержания кальция сужается и у бескальциевого конца трапеции при высоких температурах может практически выклиниваться. Поэтому авгитовый состав сохраняет диопсидовую структуру от точки плавления вплоть до комнатных температур. Такой состав, как пижонит, должен обладать диопсидовой структурой при высоких температурах и ортопироксеновой структурой при более низких

температурах, тогда как в почти бескальциевом пироксене, называемом гиллерстеном (энстатит-ферросилитовый твердый раствор с составами от En_{50} до En_{70}), ромбическая структура вполне может быть стабильной вплоть до точки плавления.

В составе конечного члена энстатита $MgSiO_3$ положение еще больше осложняется тем обстоятельством, что выше $1000^\circ C$ стабильной становится пироксеновая структура третьего типа, называемая протоэнстатитовой. Мы не станем рассматривать сложное поведение при превращениях в этом углу, а обратим внимание на более обычные составы пироксенов вокруг пижонита.

7.2.1. Поведение пижонита при охлаждении. *а. Низкотемпературная модификация структуры клинопироксена.* Как мы видели, при высоких температурах пижонит имеет клинопироксеновую структуру, подобную диопсидовой, тогда как при низких температурах стабильная форма имеет структуру ортопироксена. Переход из клино- в ортопироксен требует перестройки силикатных цепочек и представляет собой, таким образом, реконструктивное превращение.

Снова мы сталкиваемся с ситуацией, когда идеальное поведение при охлаждении включает процесс, требующий значительной структурной перестройки и относительно высокой энергии активации. Кинетически это превращение будет медленным, и можно ожидать, что оно будет происходить только вблизи равновесия в медленно остывающих глубинных породах. Заметьте, однако, что двойниковые соотношения между этими двумя структурами позволяют предполагать, что этот механизм может быть обусловлен воздействием стресса, и к этому моменту мы вернемся позже.

В более быстро остывавших породах, если температура падала ниже равновесной температуры перехода клинопироксен – ортопироксен, снова имеет место ситуация, когда следует рассмотреть другие способы, с помощью которых высокотемпературная структура может снизить свою свободную энергию. Диопсидовая структура в пижоните при более низких температурах нестабильна, так как колебания решетки не могут более удерживать силикатные цепочки основы в практически выпрямленном состоянии, когда позиции становятся слишком велики для имеющихся катионов. Если при охлаждении не происходит перестройки цепочек в более экономичную структуру ортопироксена, то достигаются температуры, при которых эти цепочки сокращаются за счет сжатия структуры вокруг позиции M2. Это простой переход замещения, достаточно быстрый, чтобы происходить даже при закалке. Температура этого превращения сильно зависит от состава, быстро снижаясь с примерно $1000^\circ C$ для богатых Mg пижонитов по мере увеличения содержания Ca или Fe.

В структуре диопсида все силикатные цепочки, будучи эквивалентными, связаны осью симметрии второго порядка, которая проходит через катионные позиции (рис. 3.20). В процессе превращения не все цепочки сокращаются в одинаковой степени, и эквивалентность между ними теряется, причем слои сокращенных цепочек чередуются со слоями все еще выпрямленных цепочек. Хотя ось второго порядка теряется, структура остается моноклинной и будет называться структурой низкого клинопироксена.

Можно, следовательно, сказать, что диопсид обладает структурой высоко-го клинопироксена.

Превращение высокой—низкой клинопироксен можно рассматривать как альтернативное метастабильное поведение, проявляющееся в неравновесных условиях, когда образование стабильной структуры клинопироксена кинетически затруднено.

Поскольку это превращение включает образование двух неэквивалентных наборов силикатных цепочек, возникают две различные возможности. В высокотемпературной структуре цепочка может либо оставаться выпрямленной, либо сжаться. Если процесс происходит за счет случайной нуклеации и роста, как в действительности, по-видимому, и происходит, в местах стыковки двух доменов с обратной последовательностью сокращенных и выпрямленных цепочек образуются антифазные границы. Это схематически показано на рис. 7.12, *а* и иллюстрируется электронной микрофотографией антифазных доменов в пижоните (рис. 7.12, *б*).

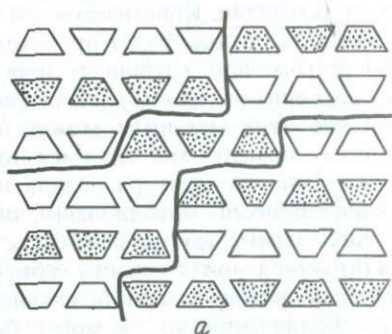
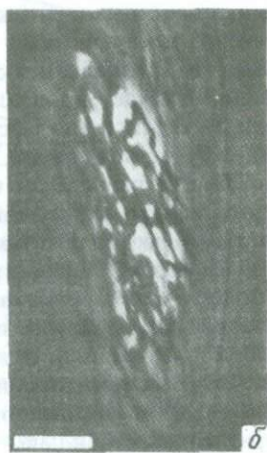
*а**б*

Рис. 7.12. *а*—модель структуры низкого пижонита с цепочками, показанными с торца. Крапом помечены сократившиеся цепочки, жирные линии—антифазные границы; *б*—электронная микрофотография антифазных доменов, образовавшихся в результате перехода высокой—низкой в пижоните. Длина масштабной полоски 0,2 мкм. (Фото любезно предоставлено Карпентером.)

Сжатие высокой клиноструктуры еще больше снижает растворимость кальция в пижоните, и можно ожидать отторжения некоторого количества богатого кальцием компонента. Установлено, что часть этого кальция мигрирует к границе домена. Локальная кристаллическая структура на антифазной границе зависит от ее ориентировки. В некоторых ориентировках граница имеет структуру, близкую к диопсидовой, с относительно большой позицией M2, связанной с выпрямленными частями силикатных цепочек. Степень возможной диффузии кальция в эти благоприятные катионные позиции на границе зависит от скорости охлаждения.

В сравнительно быстро остывших пижонитах антифазные домены имеют неправильную форму и рваные края (рис. 7.12). При более медленном охлаждении происходит реорганизация границ и образуются домены более правильной формы и с более плавными очертаниями; эти границы ориентируются так, чтобы обеспечить максимальное число удобных позиций для локальной концентрации кальция. Там, где существует градиент концентрации Са (например, в замороженном профиле диффузии вокруг ранее выделившихся пластинок авгита), антифазные границы непрерывно меняют свою ориентировку, как показано на рис. 7.13.

Поскольку растворимость кальция в пижоните с температурой падает, пижонит из медленно остывавших интрузий неизменно содержит выделившиеся пластинки богатой кальцием авгитовой фазы. Соотношения между пластинками распада и антифазными границами будут обсуждаться в по-

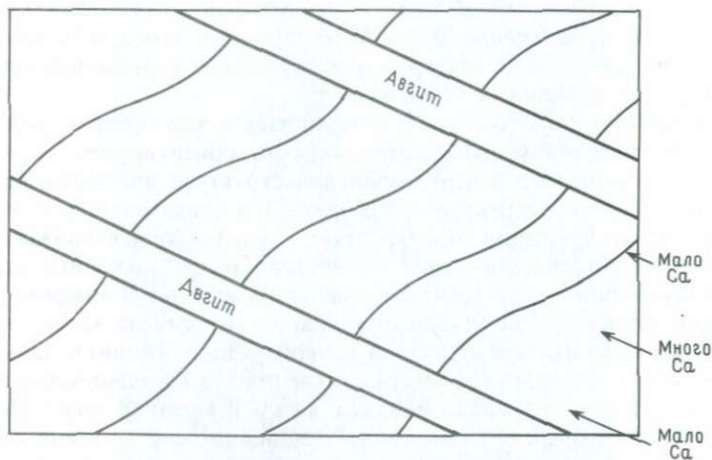


Рис. 7.13. Градиенты концентрации Са вокруг выделившейся раньше пластинки авгита вызывают непрерывное изменение ориентировки антифазных границ (кривые линии) в матрице пижонита. (Зарисовка с электронной микрофотографии Карпентера.)

следующем разделе, посвященном процессам распада, но все же здесь следует отметить, что обогащенные кальцием антифазные границы могут представлять собой в высшей степени удобные места для локализации выделившихся при распаде фаз, так как они имеют и структуру, и состав, приближающиеся к таковым авгита.

Поскольку переход высокий – низкий клинопироксен в пижоните происходит, по-видимому, за счет случайной нуклеации, размер антифазных доменов должен быть связан со скоростью охлаждения через температуру перехода. При более медленном охлаждении образуется меньше нуклеусов, имеющих больше времени для роста, и формируется более крупнозернистая микроструктура. Когда превращение происходит путем гомогенной

нуклеации в однофазном пижоните, размер домена может быть использован в качестве индикатора скорости охлаждения. Большинство пижонитов, однако, содержат фазы распада, и межфазные границы представляют собой удобное место для усиленного образования низкой клиноструктуры за счет гетерогенной нуклеации. Это приводит к образованию обманчиво больших антифазных доменов. Градиенты состава, которые могут также иметь место в подобных случаях, будут локально менять температуру перехода и, следовательно, размеры доменов. Использование их для оценки скоростей охлаждения может, таким образом, во многих случаях быть ограниченным.

б. Превращение пижонит — ортопироксен. В глубинных интрузиях пижонит в конечном счете превращается в ортопироксен. Механизм этого превращения, по-видимому, чувствителен к внешнему стрессу. Действительно, соотношения между клино- и ортопироксенами в области низкокальциевых составов все еще спорны и существенно осложнены влиянием стресса на это превращение. Здесь будет принято, что для пижонитовых составов при низких температурах и в отсутствие стресса наиболее стабильной фазой является ортопироксен.

Структура ортопироксенов, образовавшихся путем превращения из пижонита при медленном охлаждении, обычно ориентирована случайным образом по отношению к первоначальной структуре пижонита, несмотря на близкое сходство структур обеих фаз. Это свидетельствует о реконструктивном превращении, при котором случайно ориентированные нуклеусы ортопироксена образуются и растут за счет пижонита, сохраняя с материнской фазой некогерентные границы и используя диффузию в минимальной степени. Поскольку структура ортопироксена может принять еще меньше кальция, чем структура низкого клинопижонита, дальнейшее охлаждение обычно сопровождается выделением из ортопироксена небольших количеств богатой кальцием фазы, каковой является авгит. Последовательность превращений из высокого клинопироксена в низкий клинопироксен и в ортопироксен характеризуется снижением растворимости кальция на каждой ступени, и поэтому возможно несколько этапов выделения авгита.

Когда пижонит в виде пластинок заключен в авгите (продукт распада богатого Са твердого раствора), напряжения, связанные с расположением относительно тонкой пластинки внутри моноклинной структуры, во многих случаях будут препятствовать дальнейшему превращению его в ортопироксен. Эта моноклинная фаза будет «стабилизирована» авгитом благодаря близости их структур. Если в этих условиях переход все же происходит, то механизм его, по-видимому, будет иным. Поскольку структуры этих двух полиморфных модификаций различаются относительным положением соседних силикатных цепочек, возможной основой механизма перехода является продольный сдвиг цепочек. Напряжения могут вызвать такие изменения в упаковке силикатных цепочек, которые можно охарактеризовать как механизм «двойникования элементарной ячейки», предположительно изображенный на рис. 7.11. На рис. 7.14 приведена электронная микрофотография авгита, содержащего пластинку пижонита, который об-

наруживает «структуру поленицы» в расположении силикатных цепочек, характеризующую первую стадию превращения в ортопироксен. Образовавшийся таким путем ортопироксен наследует свою структурную ориентировку от материнского клинопироксена и может быть с ним когерентен.

Превращение низкого клинопироксена в ортопироксен в отсутствие стресса вводит нас в круг некоторых вопросов, возникающих, когда, несмотря на близкое подобие структур, переход из одной в другую требует реконструктивного превращения. Различия в свободных энергиях этих фаз малы, так что ни одна из них не имеет заметного преимущества в стабильности перед другой. Сочетание малой движущей силы свободной энергии



Рис. 7.14. Электронная микрофотография авгита, содержащего пластинки выделившегося пижонита. Структура поленицы в пластинках пижонита может быть предшественником образования при низких температурах ортопироксена – стабильной низкотемпературной фазы. Длина масштабной полоски 1,0 мкм. (По Чемпнессу и Копли, 1976, фото любезно предоставлено Чемпнессом.)

и высокой энергии активации дает в результате очень медленное превращение, а при механизме случайной нуклеации – вероятность неравновесного поведения. Тесная связь между этими фазами заставляет, однако, предполагать, что воздействие любого сдвигового стресса (даже порожденного

нагреванием) открывает возможность действия другого механизма превращения и пониженной энергии активации. Становятся обычными вызванные стрессом когерентные взаимные прорастания, затрудняющие разгадку фазовых соотношений. Следует выявлять термодинамический эффект стрессовой составляющей, хотя различать факторы, влияющие на механизм и на термодинамику, очень трудно. Таким образом, фазовые соотношения среди бескальциевых фаз все еще являются предметом дискуссии.

7.3. Превращения в амфиболах

Выше уже упоминалось о структурных аналогиях между пироксенами и амфиболами (разд. 3.4.2), поэтому превращения среди амфиболов будут иметь много общего с поведением пироксенов. Их поведение опять зависит главным образом от распределения сравнительно крупных атомов кальция. В моноклинных амфиболах, имеющих высокую клиноструктуру при всех температурах, позиция М4 (ср. с М2 в пироксенах) содержит много Са, который предотвращает структурное сжатие двойных силикатных цепочек при охлаждении. Куммингтонит – аналог пижонита – имеет структуру высокого клиноамфибола при высоких температурах и низкую клиноструктуру при низких температурах. В бедных Са составах при дальнейшем охлаждении происходит превращение в структуру ортоамфибола.

Поскольку основные черты поведения амфиболов и пироксенов близки, эти превращения здесь не будут описываться. В данном разделе мы обсудим упорядочение Fe^{2+} и Mg^{2+} в ортоамфиболе. Здесь существует прямая аналогия с упорядочением в ортопироксенах, но мы опишем амфиболы, поскольку их кинетика хорошо изучена и, следовательно, геологические приложения более очевидны.

7.3.1. Кинетика реакции обмена $Fe^{2+} - Mg^{2+}$ в антофиллите. Мы рассматриваем упорядочение Fe^{2+} и Mg в антофиллите как обменную реакцию потому, что при этом процессе не происходит никаких фазовых превращений. Как описывалось в разд. 5.5.1, если упорядочение происходит за счет разделения между двумя или более топологически неэквивалентными позициями, то для перехода от разупорядоченного к упорядоченному состоянию не требуется изменений симметрии. Последняя уже определена топологией структуры и не зависит от распределения катионов. Разделение катионов между позициями может происходить постепенно в зависимости от температуры, и каждой конкретной температуре соответствует определенное равновесное распределение.

В (Mg, Fe)-ортопироксенах и Mg, и Fe^{2+} распределены по позициям М1 и М2, хотя при понижении температуры Fe^{2+} отдает заметное предпочтение большей позиции М2. В ортоамфиболе – антофиллите (Mg, Fe)₇Si₈O₂₂(OH)₂ ион Fe^{2+} в процессе упорядочения тоже отдает предпочтение позиции М4 и в упорядоченном состоянии составляет лишь малую долю в позициях М1, М2 и М3. Даже в разупорядоченном состоянии распределение далеко от случайного, и преобладающая часть Fe^{2+} находится в позиции М4.

Поскольку в процессе упорядочения не происходит никаких превраще-

ний, при обсуждении этой кинетики мы не имеем дела с понятиями критической температуры и переохлаждения. Однако эта реакция контролируется диффузией, и кинетика ее будет описываться законами скоростей и *ТТТ*-кривыми, подобными уже обсуждавшимся. *ТТТ*-кривые реакции постепенного упорядочения имеют много особенностей, отличающих их от кривых, которые были описаны в разд. 6.3, и, прежде чем продолжать более детальное обсуждение антофиллита, мы познакомимся с ними подробнее.

а. *ТТТ*-кривые постепенных реакций катионного обмена. *ТТТ*-кривые могут строиться для различных степеней достигнутой упорядоченности в зависимости от температуры и времени. Горизонтальный участок кривой означает равновесное распределение (т.е. даже за бесконечное время дальнейшего упорядочения не происходит), и каждой температуре соответствует различное равновесное распределение. Последовательные кривые,

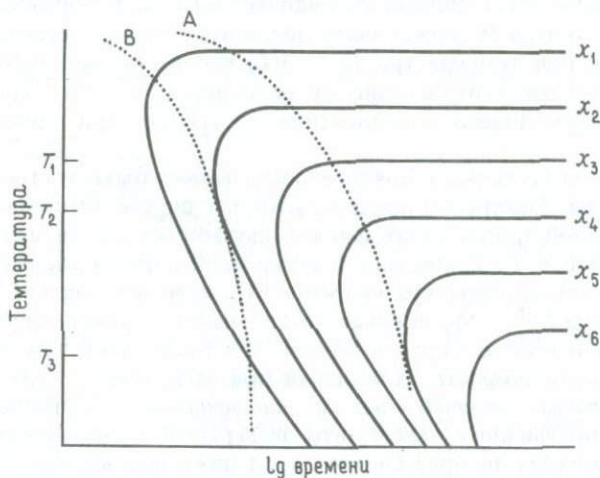


Рис. 7.15. *ТТТ*-кривые для различной степени упорядоченности ($x_1 \rightarrow x_6$), достигаемой в зависимости от температуры и времени в реакциях непрерывного обмена. Для кривой охлаждения А равновесие сохраняется вплоть до температуры T_1 . Неравновесное упорядочение продолжается до температуры T_3 , где кривая охлаждения тангенциальна по отношению к кривой *ТТТ*. Для кривой охлаждения В равновесие при охлаждении не сохраняется и упорядочение при T_2 прекращается, а степень упорядоченности определяется кривой x_2 . (По Зейферту, 1977.)

показывающие возрастающую степень упорядоченности, в области низких температур асимптотически сближаются. Это показано на схематических *ТТТ*-кривых рис. 7.15. При различной степени упорядоченности равновесное распределение достигается за разное время: при более низких температурах достижение большей степени упорядоченности требует большего времени. На этой диаграмме изображены шесть кривых, варьирующих от полностью упорядоченной x_6 до почти полностью разупорядоченной x_1 . В изотермических условиях кривые показывают время, необходимое для

того, чтобы разупорядоченный материал достиг различной степени упорядоченности, пока в конце концов для данной температуры не будет достигнуто равновесное распределение.

Влияние на процесс упорядочения скорости охлаждения можно проследить при наложении кривой охлаждения на TTT -диаграмму. Упорядочение может происходить лишь тогда, когда по мере падения температуры пересекаются кривые все более высокой степени упорядоченности. Если пересекаются горизонтальные участки этих кривых, это означает, что при данной температуре минерал достигнет равновесия. Если мы рассмотрим кривую медленного охлаждения А на рис. 7.15, то увидим, что равновесие достигается вплоть до температуры T_1 , где степень упорядоченности определяется линией x_3 . Ниже этой температуры упорядочение происходит, но равновесие больше не достигается. Ниже температуры T_3 при этой скорости охлаждения дальнейшего упорядочения не может происходить, и конечное состояние имеет степень упорядоченности x_5 . В образце, остывающем быстрее (кривая В) может быть достигнута только степень упорядоченности x_2 , и при температуре T_2 упорядочение прекращается. В случае быстрого охлаждения отклонение от равновесия, а также кинетический предел для дальнейшего упорядочения наступают при более высокой температуре.

Максимальная степень упорядоченности может быть достигнута у кинетического температурного предела, который определяется как температура, при которой кривая охлаждения располагается тангенциально по отношению к кривой TTT для данной конкретной степени упорядоченности. Ниже предельной температуры скорость охлаждения минерала превышает скорость обмена $Fe^{2+} - Mg$, и никакого дальнейшего упорядочения не происходит. Если известна скорость обмена при предельной температуре, то можно вычислить скорость охлаждения при этой температуре.

б. TTT -кривые упорядочения в антофиллите. Кинетика обмена $Fe^{2+} - Mg$ в антофиллите такова, что экспериментально невозможно достигнуть равновесия за приемлемое время даже при высоких температурах. Следовательно, экспериментально невозможно ни построить серию кривых TTT , ни определить непосредственно предельные температуры.

Решение этой проблемы было предложено Мюллером (1969), который вывел теоретическую модель кинетики и термодинамики таких обменных реакций в простых системах. Эта модель приложима к фазам, являющимся частью идеального твердого раствора, т.е. в процесс обмена должны быть вовлечены только два катиона с дополнительными условиями, предусматривающими, что при охлаждении не должно происходить никаких фазовых превращений, а различие в энергетике катионных позиций должно быть достаточно велико, чтобы создать заметную температурную зависимость распределения катионов. Большинство силикатов, кроме ортопироксенов и амфиболов, по отмеченным критериям не удовлетворяют этой модели.

Мюллеровская модель была успешно применена к антофиллиту Зейфертом и Вирго, обнаружившими, что полученные при высоких температурах экспериментальные данные хорошо согласуются с предсказанными

этой моделью. Упомянутые авторы исследовали обмен Fe^{2+} между позицией М4 и позициями М1, М2 и М3. Степень заполнения позиции катионом Fe^{2+} можно определить с помощью мёсбауэровской спектроскопии. Применение этой модели требует, чтобы были экспериментально определены следующие параметры: 1) валовое содержание Fe^{2+} в образце; 2) начальная концентрация Fe^{2+} в позиции М4; 3) изменение концентрации Fe^{2+} в позиции М4 в зависимости от времени при данной температуре; 4) равновесное распределение катионов при этой температуре. Тогда модель позволяет рассчитать константы скорости упорядочения и разупорядочения, по которым можно построить кривые *ТТТ*.

На рис. 7.16 показаны *ТТТ*-кривые, полученные таким образом для антофиллита состава $\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,09}\text{Fe}_{1,17}\text{Mg}_{5,79}\text{Si}_{7,87}\text{Al}_{0,18}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, т.е. содержащего некоторое количество Na в позиции А и немного Al^{3+} , замещающего Si^{4+} в каркасе. Как уже упоминалось, один из необходимых

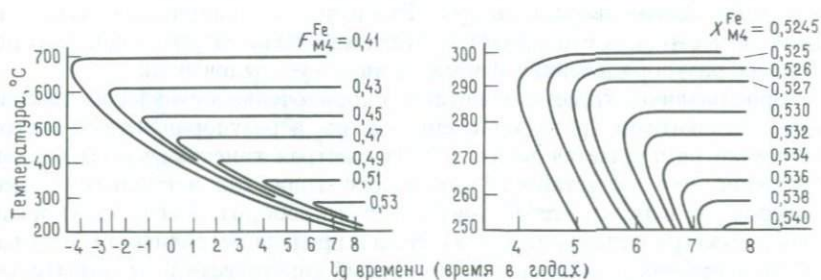


Рис. 7.16. *ТТТ*-кривые при различных значениях $X_{\text{M4}}^{\text{Fe}}$, представляющей собой мольную долю $\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}}$ в позициях М4: а—для антофиллита, кристаллизовавшегося при 720°С; б—для антофиллита, кристаллизовавшегося при 300°С. (По Зейферту и Вирго, 1975.)

параметров—начальная концентрация Fe^{2+} в позиции М4, т.е. степень упорядоченности при температуре кристаллизации, при условии, что равновесие достигнуто. На рис. 7.16 *ТТТ*-кривые показаны для антофиллита, кристаллизовавшегося при 720 и 300°С. Степень упорядоченности измеряется параметром $X_{\text{M4}}^{\text{Fe}}$, который представляет собой атомную долю $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ в позиции М4.

На практике такие кривые можно использовать для определения скоростей охлаждения (предположительно линейных), когда известны температуры кристаллизации и измерена степень упорядоченности в природном образце. Должно быть также известно влияние на кинетику изменения валового состава. Используя эти кривые, Зейферт и Вирго обнаружили, что максимальная скорость охлаждения их образца антофиллита была равна примерно $1 \cdot 10^{-4} \text{°C}$ в год для всех значений температуры кристаллизации, согласующихся с данным составом.

Такой метод определения скоростей охлаждения свободен от многих вносящих неопределенность влияний гетерогенных процессов, связанных с нуклеацией новой фазы, и независим от других методов, описанных ранее.

7.4. Упорядочение катионов в составах, близких к халькопириту CuFeS_2

Упорядочение катионов в сульфидах отличается от описанного в предыдущем примере (антофиллит) в нескольких важных отношениях. В антофиллите катионы занимают топологически определенные позиции и в процессе упорядочения не происходит никаких изменений симметрии. Наоборот, в большинстве сульфидов катионы занимают позиции, которые, будучи эквивалентными в разупорядоченном состоянии, теряют эту эквивалентность при упорядочении. Как описывалось в разд. 5.5.1, это приводит к образованию сверхструктуры. Такой процесс сопровождается изменением симметрии, и существует критическая температура, выше которой стабильна разупорядоченная форма, а ниже — упорядоченная.

Второе различие касается кинетики. Упорядочение в сульфидах по сравнению с силикатами протекает очень быстро, и разупорядоченное состояние нередко не поддается закалке. Хотя быстрая кинетика может создать впечатление, что метастабильность такого типа, как в силикатах, здесь маловероятна, нередко все обстоит как раз наоборот. Когда разупорядоченная структура охлаждается ниже своего предела устойчивости, вступает в действие процесс, наиболее благоприятный кинетически и не обязательно наиболее стабильный. Таким образом, процессы упорядочения могут часто маскировать идеальное поведение, которое может быть связано с более дальней диффузией и потому является более медленным.

В нашем первом примере поведения сульфидов мы опишем ситуацию, когда упорядочение происходит, но в зависимости от различной скорости охлаждения образуются разные фазы с неодинаковой степенью упорядоченности.

В стехиометрическом халькопирите CuFeS_2 при низких температурах атомы меди и железа имеют упорядоченное распределение в половине тетраэдрических позиций кубической плотнейшей упаковки атомов серы. Следовательно, по сравнению с неупорядоченным распределением эта элементарная ячейка удвоена (рис. 2.4). В разупорядоченном состоянии твердый раствор с такой кубической структурой существует в довольно широком диапазоне катионных составов (рис. 3.12), но в данном разделе мы рассмотрим поведение при охлаждении одного такого состава с общей формулой $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ ($x \approx 0,125$), т. е. разупорядоченный, обогащенный катионами халькопирит.

В разупорядоченном состоянии избыточные катионы будут распределены более или менее случайным образом среди вакантных тетраэдрических позиций, так что любой процесс упорядочения имеет две стороны, которые следует рассмотреть. Во-первых, какие позиции будут вакантны, а какие заняты и, во-вторых, каким образом эти два катиона, Cu и Fe, рас-

пределяются по занятым позициям? Таким образом, мы получаем возможность изучить несколько стадий частичной упорядоченности.

С такими твердыми растворами можно проводить эксперименты, наблюдая поведение образца *in situ* под электронным микроскопом в течение циклов нагревания и охлаждения. Это позволяет делать быстрая кинетика данных превращений. Полученные результаты показывают, что в составах, близких к $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, в зависимости от скорости охлаждения могут образоваться три различные сверхструктурные фазы. На полуколичественной *TTT*-диаграмме (рис. 7.17) они обозначены I, II и III. Прежде всего следует отметить, что единственной стабильной фазой на этой диаграмме является фаза III. Она образуется при сравнительно медленном охлаждении. При более высоких скоростях охлаждения возникают метастабильные состояния.

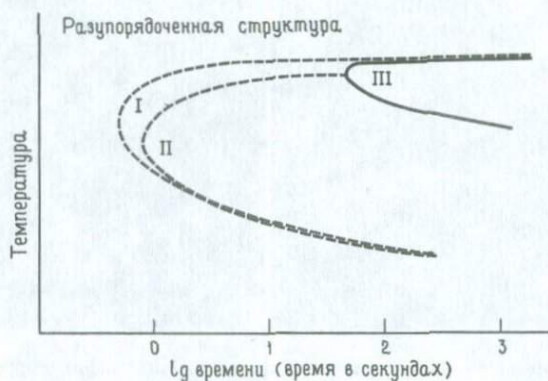


Рис. 7.17. *TTT*-диаграмма превращений катионного упорядочения в обогащенном металлом халькопирите. Фазы I и II метастабильны по отношению к фазе III и образуются при более быстром охлаждении.

При максимальных скоростях охлаждения разупорядоченная структура может быть закалена. При несколько более медленном охлаждении образуется фаза I. Она сохраняет кубическую ячейку, но благодаря некоторому процессу упорядочения размеры повторяющихся элементов решетки удваиваются. Еще более медленное охлаждение приводит к образованию фазы II из фазы I. Фаза II все еще остается кубической, но отличается дальнейшим удвоением повторяющейся элементарной ячейки. Эта более крупная сверхструктура означает, что происходит некоторое дальнейшее упорядочение. *TTT*-диаграмма показывает, что при низких температурах эта фаза может в метастабильном состоянии сохраняться очень долго, так как кинетический порог образования фазы II находится при более высокой температуре.

Образование фазы III сопровождается более радикальным изменением структуры, чем предыдущие две ступени. Фаза III представляет собой тетрагональную сверхструктуру кубической ячейки, поэтому необходимы из-

менения кристаллографической системы. Теоретически можно показать, что происходящие изменения симметрии обеспечивают значительную степень упорядоченности, но кинетически представляют собой более трудно протекающий процесс (см. список литературы). Таким образом, в диапазоне скоростей охлаждения имеются фазы, образование которых затруднено кинетическими причинами, и альтернативное метастабильное поведение приводит к формированию частично упорядоченных фаз I и II. Фаза I связана с упорядочением вакантных и занятых позиций, тогда как в фазе II происходит дальнейшее упорядочение в катионных позициях.

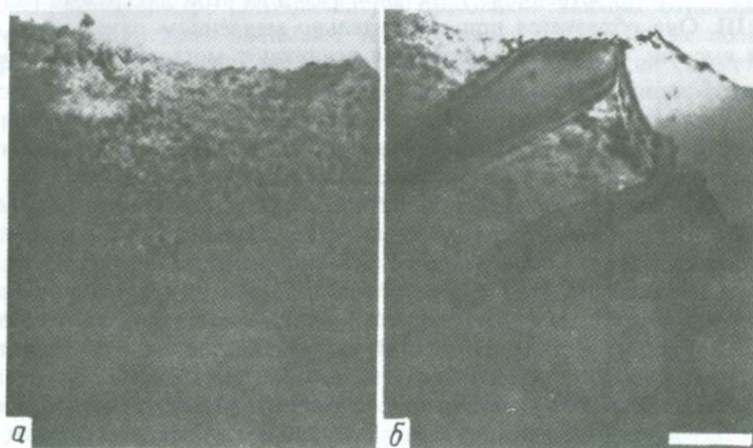


Рис. 7.18. *а* – просвечивающая электронная микрофотография нарушенной микроструктуры фазы II (круп) в обогащенном металлом халькопирите; *б* – то же зерно после искусственного отжига; видно образование пластинок более стабильной фазы III за счет нуклеации из фазы II. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

О том, что фаза II еще не вполне упорядочена, свидетельствует ее микроструктура и последующее поведение во время отжига при более высоких температурах. Она имеет нарушенную или решетчатую микроструктуру, указывающую на некоторые попытки в локальном масштабе к переходу в другую фазу. Отжиг подтверждает, что это попытки перехода в фазу III и что при более высоких температурах, когда кинетика более благоприятна, это может быть достигнуто двумя путями. Во-первых, за счет нуклеации и роста из нарушенной структуры (рис. 7.18) могут образоваться sdвойникованные пластинки фазы III. Второй механизм заключается в прогрессивном укрупнении решетчатой структуры за счет предпочтительного роста одного или другого субиндивида с образованием в конце концов sdвойникованных прорастаний фазы III (рис. 7.19).

Это сильно напоминает поведение разупорядоченного санидина, который в равновесных условиях переходит в микроклин, но при более быстром охлаждении образует модулированную структуру (ортоклаз), которая может в конечном счете образовать микроклин либо за счет прямой

нуклеации, либо за счет укрупнения модуляций. Хотя детали этого процесса не вполне ясны, во всех случаях действуют, по-видимому, одни и те же законы.

Изучение поведения при упорядочении $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ вскрывает некоторые проблемы, с которыми сталкиваются при выделении минеральных ассоциаций без учета кинетики превращений. В этой области составов известны две природные минеральные фазы. Одна из них, талнахит, по-видимому, имеет состав приблизительно $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$, а состав другой, мойхукита, примерно $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$. Они считаются отдельными и стабильными

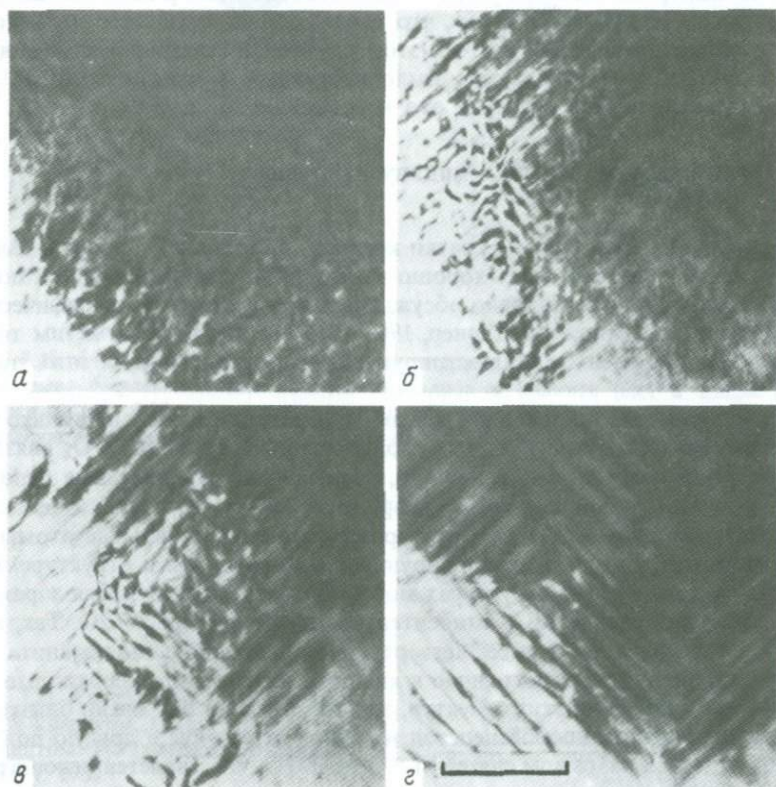


Рис. 7.19. Серия просвечивающих электронных микрофотографий обогащенного металлом халькопирита, показывающая образование фазы III (г) из фазы II (а) за счет предпочтительного роста одной или другой модуляции. Этот механизм следует сравнить с изображенным на рис. 7.18. Длина масштабной линейки 0,2 мкм.

фазами, тем не менее их структуры соответствуют фазам II и III соответственно.

Электронно-микроскопическое исследование природных минералов подтверждает, что талнахит обладает нарушенной структурой, подобно

фазе II, но что при составе около $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ упорядоченная, стабильная структура (III) недостижима. При этом составе полностью упорядоченная структура геометрически невозможна, и метастабильная структура талнахита остается замороженной. Природный мойхукит приблизительного состава $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ведет себя так же, как показано на рис. 7.17. Таким образом, минералы талнахит и мойхукит кинетически соотносятся между собой так же, как ортоклаз и микроклин, хотя в первом случае метастабильное существование талнахита обусловлено изменением кинетики упорядочения в зависимости от состава.

Хотя минералы талнахит и мойхукит относительно редки, значение их исследования заключается в том, что управляющие их поведением законы имеют общее применение и что в этом случае кинетика процессов достаточно быстра, чтобы их можно было наблюдать в динамике, тогда как в других аналогичных системах это невозможно.

7.5. Полиморфизм Al_2SiO_5 – андалузит, кианит, силлиманит

В настоящем разделе мы кратко коснемся некоторых вопросов, имеющих отношение к этой очень хорошо известной, но слабо изученной полиморфной системе. Она широко обсуждалась в книгах по метаморфической петрологии (см., например, Тернер, 1968), так что здесь мы отметим только несколько моментов, иллюстрирующих законы поведения этих полиморфов.

Структуры этих трех полиморфных модификаций имеют несколько общих черт. Во всех трех структурах изолированные тетраэдры SiO_4 связаны между собой посредством атомов Al, образующих параллельные цепочки октаэдров AlO_6 , имеющих общие ребра (рис. 7.20, а). Октаэдры в цепочках содержат половину всего Al структурной формулы; остальные атомы Al располагаются в полиэдрах, варьирующих от структуры к структуре. Основные различия в этих структурах можно описать, рассматривая характер ориентировки цепочек AlO_6 относительно друг друга (рис. 7.20). Так, вторая половина атомов Al имеет четвертую координацию в силлиманите, пятую в андалузите и шестую в кианите. Главное, что необходимо отметить при сравнении этих структур, это то, что хотя они очень близки во многих отношениях, любой переход из одной структуры в другую должен сопровождаться разрывом связей Si—O и Al—O, т. е. является реконструктивным превращением.

Фазовые соотношения между минералами кианитом, андалузитом и силлиманитом детально исследованы петрологами, так как эта группа является, по-видимому, ключевой для интерпретации режимов температуры и давления. Общая форма соответствующей фазовой диаграммы показана на рис. 7.21, но в деталях возможны очень значительные отклонения, особенно в положении «тройной точки». Это обычно связано с трудностями, свойственными термодинамике описываемой системы.

При обсуждении термодинамики полиморфизма подобного типа очень важно понимать суть различия между термодинамическими параметрами

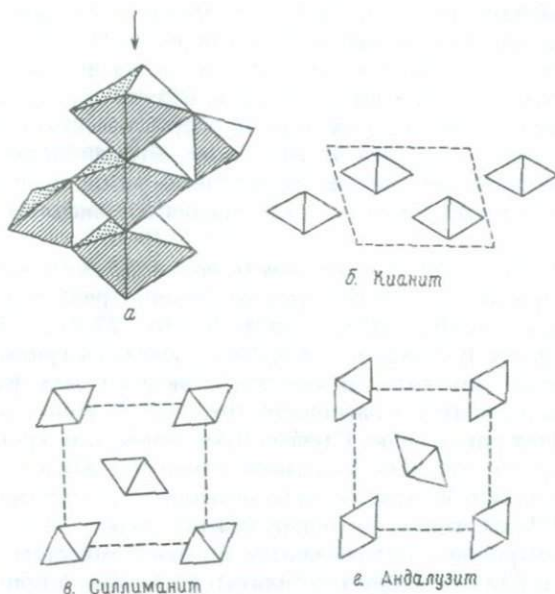
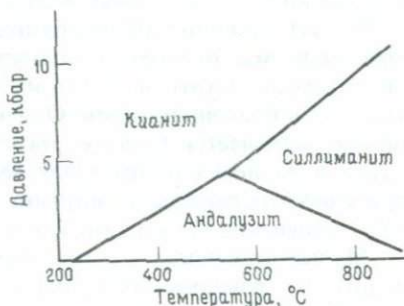


Рис. 7.20. а—связь октаэдров AlO_6 с тетраэдрами SiO_4 в структурах силикатов глинозема; б—расположение цепочек октаэдров в кяните (вид в направлении стрелки на рис. 7.20, а); в—расположение цепочек октаэдров в силлиманите; г—расположение цепочек октаэдров в андалузите.

Рис. 7.21. Соотношения стабильности между кянитом, андалузитом и силлиманитом. (По Ричардсону, Гилберту и Беллу, 1969.)¹



фаз, участвующих в превращении, и термодинамикой процесса, при помощи которого происходит превращение одной фазы в другую. Последняя выражается в терминах термодинамики активированного состояния, сущность которой обсуждалась в разд. 6.1. Часто возникает путаница из-за то-

¹ В настоящее время большинство петрологов считают наиболее достоверной диаграмму Холдевэя (1971) с параметрами тройной точки $501^\circ C$ и $3,76$ кбар.—Прим. перев.

го, что не проводится четкого различия между терминами «свободная энергия» (ΔG) и «свободная энергия активации» (ΔG^*). Первый термин выражает разницу в свободной энергии между двумя данными фазами при определенной температуре (или давлении) и, будучи независимым от механизма, представляет собой единственную энергетическую составляющую, от которой зависит кинетика превращения. Второй термин относится к разнице свободной энергии между исходной фазой и активированным комплексом, определяет кинетику превращения и зависит от его механизма.

а. Разности свободной энергии между полиморфными модификациями. Каждая фаза при данной температуре обладает определенной свободной энергией, определяемой соотношением $G = H - TS$, где H – энтальпия, а S – энтропия фазы. В случае полиморфизма имеются критические температура и давление, при которых свободные энергии двух фаз равны, т.е. $\Delta G = 0$, и фазы находятся в равновесии (рис. 3.4). В этой точке движущая сила превращения равна нулю. Степень отклонения этих кривых как функций температуры и давления показывает изменение ΔG в зависимости от этих переменных. Это в свою очередь, очевидно, зависит от наклона кривой G каждой фазы, т.е. от энтропии каждой фазы.

Величины энтропии рассчитываются по теплоемкостям при высоких температурах, и близость структур силикатов алюминия приводит к очень близким значениям энтропии. Во всем диапазоне температур ΔS пары андалузит – силлиманит составляет всего лишь около 0,3 кал/(моль·°C), а для пар кианит – андалузит и кианит – силлиманит около 2 кал/(моль·°C). В пересчете на свободную энергию это дает обычные разности свободной энергии между полиморфными модификациями даже при температурах и давлениях значительно выше или ниже критических равновесных.

Малые величины ΔG не обязательно влияют на кинетику фазовых превращений; мы приводили примеры, когда для осуществления перехода оказывалось достаточно очень малой величины ΔG , если механизм и кинетика были благоприятными. Однако, если единственным механизмом вращения оказывается процесс реконструктивной нуклеации, как это имеет место в данном случае, малая величина ΔG сильно увеличивает размер критического радиуса и энергию активации для нуклеации, как показывают уравнения (5.3) и (5.4) (разд. 5.2).

Малые величины ΔG 1) понижают вероятность нуклеации одной фазы в другой в равновесных условиях; 2) исключительно сильно затрудняют определение фазовых границ в эксперименте; 3) создают проблему метастабильной кристаллизации из материнских реагентов, которые сами обладают высокой свободной энергией. Хотя эти аспекты и связаны между собой, мы прокомментируем каждый из них в отдельности.

1. Малое изменение ΔG в широком диапазоне температур означает, что для снижения активационной энергии и создания движущей силы протекания реакции требуется очень сильное отклонение от равновесия. Таким образом, любой признак превращения фаз в твердом состоянии не означает близость PT -условий к равновесным, а скорее наоборот.

2. В экспериментах, где исходная смесь выдерживается при определенных *PT*-условиях и затем определяется фазовый состав продуктов реакции, установление фазового равновесия будет исключительно чувствительным к таким малым эффектам, как энергия напряжения, поверхностная энергия, наличие примесей и т. д., которые могут при этом играть роль критических факторов. Например, если исходный материал тонко измельчен, возникающая составляющая поверхностной энергии будет около 100 кал/моль, а энергии напряжения даже еще выше. Изменение величины ΔG приблизительно на 100 кал/моль вызовет смещение положения видимой кривой равновесия кианит–андалузит на величину около 50°C, а кривой андалузит–силлиманит–на 300°C, что делает бессмысленным какое-либо петрологическое приложение. В этой связи необходимо также принимать во внимание возможный термодинамический эффект замещения алюминия трехвалентным железом и разупорядоченность по Al и Si в силлиманите.

Наоборот, если мы хотим определить границы фазовых полей с точностью $\pm 50^\circ\text{C}$, мы должны использовать методы, позволяющие определять свободную энергию с точностью ± 15 кал/моль для линии андалузит–силлиманит и ± 100 кал/моль для реакций с участием кианита. Это незначительные величины по сравнению с внутренней энергией решеток этих минералов, достигающей 10^5 кал/моль. Некоторые методы, использованные для построения этой фазовой диаграммы, обобщены Файфом.

3. Третья проблема, создаваемая малыми величинами ΔG ,— это проблема метастабильной кристаллизации из исходной фазы или фаз, имеющих высокие свободные энергии. Если мы берем стекло или смесь окислов состава Al_2SiO_5 и пытаемся синтезировать любую из полиморфных модификаций вблизи ее равновесных *PT*-условий, то ΔG реакции синтеза будет очень большой по сравнению с ΔG между самими полиморфными модификациями. Это показано на рис. 5.8. Таким образом, существует энергетически очень сильная тенденция к кристаллизации какой-либо полиморфной модификации, но какая из них фактически будет кристаллизоваться, зависит не столько от термодинамических, сколько от кинетических факторов, таких, как предпочтительная нуклеация и т. д. К экспериментам, основанным на этих методах, следует относиться с осторожностью.

В метаморфических породах силикаты алюминия обычно образуются при реакциях дегидратации типа



имеющих большую ΔG по сравнению с ΔG между полиморфами. Какая из полиморфных модификаций—стабильная или метастабильная—образуется, зависит от относительных скоростей их нуклеации и роста. В такой гетерогенной системе, как горная порода, роль предпочтительной нуклеации трудно оценить, хотя наличие множества возможных очагов нуклеации и флюидной фазы позволяет считать, что за геологическое время не должно быть заметного преимущества для образования метастабильной фазы и одновременного подавления стабильной, т. е. метастабильный рост не

может быть важным фактором. Можно ожидать возникновения обеих фаз в довольно широком диапазоне условий — ситуация, подтверждаемая природными ассоциациями.

Повсеместное закономерное нахождение Al_2SiO_5 в природе подтверждает положение о том, что равновесную фазовую диаграмму можно использовать в общем виде для разделения метаморфических режимов низкого и среднего давления, хотя любые количественные выводы следует считать спекулятивными.

б. Превращения между полиморфными модификациями. Кинетика непосредственного превращения одного полиморфа в другой при изменении PT -условий будет зависеть от общей свободной энергии активации процесса. Она включает несколько отдельных энергий активации и зависит от механизма превращения. Нуклеация одной фазы в другой в сухом состоянии будет сопровождаться разрывом связей $Al-O$ и $Si-O$ и диффузией, а оба этих процесса связаны с высокими энергиями активации. Свободная энергия активации образования критического нуклеуса также будет большой, как уже упоминалось выше. Таким образом, в твердом состоянии кинетика таких превращений будет исключительно медленной даже в масштабе геологического времени, и можно ожидать, что сохранение этих фаз в сухих системах в метастабильном состоянии должно быть обычным явлением.

Общая свободная энергия активации связана с энтальпией активации и энтропией активации обычным образом ($\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$), так что при механизме, увеличивающем энтропийную составляющую, свободная энергия активации может быть снижена и превращение ускорено. (Заметьте, что это не зависит от термодинамики самих фаз.) Механизм такого рода обеспечивает присутствие флюидной фазы, и эксперименты показывают, что за геологически короткое время можно ожидать постепенного роста неустойчивой фазы и одновременного роста более стабильной фазы, хотя степень отклонения от равновесия неизвестна.

Таким образом, условия нахождения этих полиморфных модификаций в природе определяются как термодинамикой самих фаз (что приводит к вероятности метастабильного роста), так и механизмов превращения одной фазы в другую (что приводит к сохранению фаз в метастабильном состоянии). Обычное сосуществование в природных парагенезисах двух и даже всех трех полиморфных модификаций свидетельствует о том, что здесь действуют какие-то сочетания упоминавшихся факторов. Однако в случае сложных пород существует вероятность того, что простое на вид полиморфное превращение одной фазы в другую происходит путем серии реакций с участием других минералов. В каждом отдельном случае необходимо оценивать степень метастабильности. Главную роль играет H_2O , которая влияет не только на кинетику, но и на химизм фазы; этот вопрос обсуждается во многих книгах по метаморфической петрологии.

Здесь имеет смысл провести краткое сравнение относительных достоинств использования минеральных реакций в породах и гомогенных процессов, таких, как упорядочение катионов в минерале, в качестве потенциальных индикаторов геологической истории породы. Многие мине-

ральные реакции ставят те же проблемы, что были описаны для полиморфных модификаций Al_2SiO_5 , и исследования кинетики сильно затрудняются недостаточным знанием влияний размера зерна, стресса, каталитического эффекта флюидных фаз, нуклеации и т.д. Степень, до которой экспериментальная кривая равновесия реакции, если она действительно отражает равновесие, может применяться к различным природным породам, остается под вопросом. С другой стороны, превращения постепенного упорядочения, хотя не вполне еще понятые, как правило, свободны от этих влияний и потому потенциально более перспективны как источник количественных данных по термальной истории.

7.6. Фазовые превращения при высоком давлении

Изменения, происходящие в минерале при понижении температуры, сопровождаются понижением энтропии и внутренней энергии. Внутренняя энергия понижается потому, что растет координация атомов по мере сокращения размеров катионных позиций. Реакция катионных полиэдров на изменение температуры уже обсуждалась, особенно в отношении щелочных полевых шпатов и пироксенов.

Увеличение давления производит эффект, во многих отношениях подобный понижению температуры. Это можно видеть из простых термодинамических соотношений превращений, зависящих от давления. Для любой фазы

$$G = H - TS.$$

Если давление не пренебрежимо мало, в энтальпийном члене необходимо рассматривать составляющую PV :

$$G = E + PV - TS.$$

Если сосуществуют две полиморфные модификации, то ΔG при равновесии между ними равно нулю:

$$E_1 + PV_1 - TS_1 = E_2 + PV_2 - TS_2,$$

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = 0.$$

Поскольку увеличение давления приводит к уменьшению объема, член $P\Delta V$ будет отрицательным. Следовательно, полиморфное превращение при возрастающем давлении должно сопровождаться увеличением внутренней энергии, уменьшением энтропии или обоими этими процессами одновременно.

Таким образом, в первом приближении можно ожидать, что увеличение давления или понижение температуры могут вызвать похожие структурные изменения в тех минералах, структуры которых могут быть описаны в терминах простых катионных многогранников. Во многих силикатах каркас из тетраэдров остается инертным, тогда как катионные позиции в зависимости от температуры и давления расширяются или сжимаются. Примером такого превращения, вызванного температурой, может служить

переход моноклинного альбита в триклинный, который мы уже обсуждали (разд. 7.1.1). Наш первый пример влияния давления на некоторые минералы — аналогичное структурное сжатие, которое может быть вызвано в щелочных полевых шпатах увеличением давления.

При более высоких давлениях во многих минералах происходят дальнейшие превращения, приводящие к образованию более плотных структур с более высокой координацией. Такие превращения интенсивно изучались с целью попытаться объяснить изменения плотности и сейсмические раздели, наблюдающиеся в мантии Земли. Было обнаружено большое число таких превращений, особенно Рингвудом с коллегами, которые описаны в его книге (см. список литературы). В этом разделе мы рассмотрим превращение оливина в шпинелевую структуру. Механизмы многих из этих превращений при высоком давлении пока еще не известны. Однако законы поведения и диапазон типов превращений одинаково хорошо применимы к превращениям, вызванным как давлением, так и температурой.

7.6.1. Превращения моноклинный — триклинный в санидине при высоком давлении. При температуре, приближающейся к 1100°C , и атмосферном давлении в альбите происходит структурное сжатие алюмосиликатного каркаса вокруг позиции щелочного металла, которая слишком мала, чтобы удерживать каркас в моноклинной симметрии. По мере увеличения содержания калия температура этого превращения понижается благодаря значительному увеличению размера катионной позиции, вызванному этим замещением. Параметры ячейки полевого шпата при температуре перехода почти постоянны в широком диапазоне составов, указывая на то, что существует некий критический эффективный размер катионной позиции, ниже которого это превращение будет происходить. Другими словами, превращение — это событие, контролируемое структурой.

Эффективный размер катионной позиции можно изменить тремя способами: путем изменения температуры, содержания калия или давления. На этом основании Хазен предсказал, что богатые калием щелочные полевые шпаты, в разупорядоченном состоянии остающиеся моноклинными при комнатной температуре, при возрастающем давлении должны переходить в триклинное состояние, причем чем выше калиевоcть санидинов, тем больших давлений они потребуют для этого перехода. Эксперименты, которые он затем выполнил, подтвердили это предсказание для санидина состава Og_{67} , испытавшего превращение при 12 ± 1 кбар, и санидина состава Og_{82} , испытавшего превращение при 18 ± 1 кбар при комнатной температуре. Таким образом, в этом случае температура, давление и состав вели себя как структурно аналогичные переменные, причем увеличение давления было эквивалентно понижению температуры или увеличению отношения $\text{Na}:\text{K}$.

Эти результаты свидетельствуют о том, что можно определить некоторое давление P , температуру T и состав X , при которых структура находится в критической геометрии и готова к сжатию в триклинную симметрию. Это можно изобразить на изоструктурной поверхности PTX (рис. 7.22), где можно показать, что превращение контролируется геометрией структуры. PTX -поверхности, которые могут быть рассчитаны, возможно,

тесно связаны с границами фазовых полей. Отсюда, используя основные структурные данные, можно предсказывать некоторые фазовые равновесия.

С помощью этого сравнительно нового подхода можно получить данные о поведении многих минералов, стабильности которых ограничены геометрическими пределами относительных размеров соседних многогранников. Подходящими объектами такого исследования могут быть также пироксены и амфиболы. Влияние давления на превращение высококи пижонит – низкоки пижонит может, например, заключаться в повышении температуры, при которой происходит структурное сжатие. Следовательно, при интерпретации размеров антифазных доменов в пижоните придется учитывать давление.

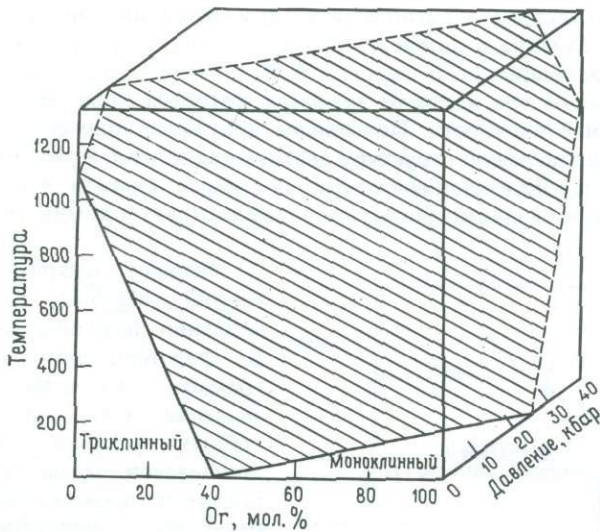


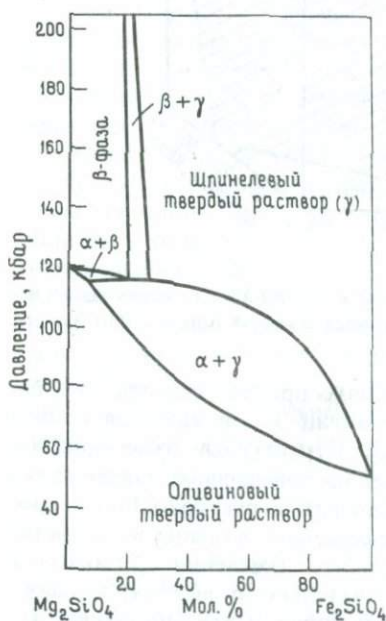
Рис. 7.22. Поверхность давление – температура – состав (PTX) для перехода моноклиный – триклиный в разупорядоченных щелочных полевых шпатах. (По Хазену, 1976.)

7.6.2. Превращение оливин – шпинель. Обычно принято считать, что, по-видимому, главным минералом верхней мантии Земли является оливин приблизительного состава $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$. Структурные изменения, которые могут происходить в оливине в ответ на повышенное давление, будут заключаться в образовании более плотных, структурно более компактных фаз и окажут, следовательно, существенное влияние на свойства мантии. Сейсмические данные показывают, что изменения сейсмической скорости и, следовательно, плотности действительно происходят в районе крупного раздела, расположенного на глубине приблизительно 400 км, что соответствует давлению примерно 130 кбар и температурам около $1500^{\circ}C$.

В последнее время было высказано предположение, что увеличение

плотности, вызываемое фазовыми переходами, может быть одним из механизмов, генерирующих глубокофокусные землетрясения, а также движущей силой для погружающихся плит океанической коры в тектонике плит. Интерпретации такого рода в значительной степени зависят от кинетики происходящих фазовых превращений, которые в свою очередь зависят от механизма. Для определения таких механизмов пока не проведено электронно-микроскопических исследований, хотя фазовый переход можно осуществить экспериментально с помощью установок высокого давления и температуры.

Структуру оливина можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, в которой Si занимает одну восьмую тетраэдрических позиций, а Mg, Fe — половину октаэдрических позиций. В структуре шпинели атомы кислорода образуют близкую к кубической плотнейшую упаковку с катионами в той же координации, что и в оливине. Переход из оливина в шпинель, таким образом, не сопровождается изменением координационного числа катионов, что вообще необычно для фазовых переходов при высоком давлении, которым свойственно значительное увеличение плотности. Повышение плотности примерно на 10% при переходе в шпинелевую структуру достигается за счет изменения распределения катионов по имеющимся позициям таким образом, что связи между катионными полиэдрами образуют более жесткую и компактную структуру.



Фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ при высоком давлении показана на рис. 7.23. В форстеритовом конце диаграммы, имеющем наибольшее значение для обсуждения мантийных условий, образованию шпинелевой фазы предшествует появление промежуточной β -фазы, имеющей «модифицированную шпинелевую» структуру. Температуры и давления этого перехода в шпинель согласуются с глубинами около 400 км в мантии, и переход этот привлекается для частичного объяснения наблюдаемых скачков сейсмической скорости.

Рис. 7.23. Схематическая фазовая диаграмма системы форстерит Mg_2SiO_4 — фаялит Fe_2SiO_4 при 1000°C . (По Рингвуду, 1975.)

Структурные изменения, сопровождающие превращение оливина в шпинель, требуют реконструктивного процесса с разрывом и реорганиза-

щей связей, так что вероятным механизмом здесь будет нуклеация и рост. Факторы, влияющие на кинетику такого перехода, подобны уже описанным для гомогенной и гетерогенной нуклеации, хотя в данном случае процесс контролируется давлением и температурой. Несмотря на то что это превращение в значительной мере является ответом на повышение давления, оно представляет собой термически активированный процесс. Следовательно, как только давление превысит равновесное (ΔP), скорость перехода экспоненциально возрастает с температурой. Так же как и в обсуждавшихся ранее полиморфных превращениях, температура и степень превышения равновесного давления, требуемые для осуществления такого радикального перехода, будут зависеть от факторов, определяющих размер критического нуклеуса (т.е. составляющие поверхностной энергии и напряжения) и скорости диффузии через поверхность раздела.

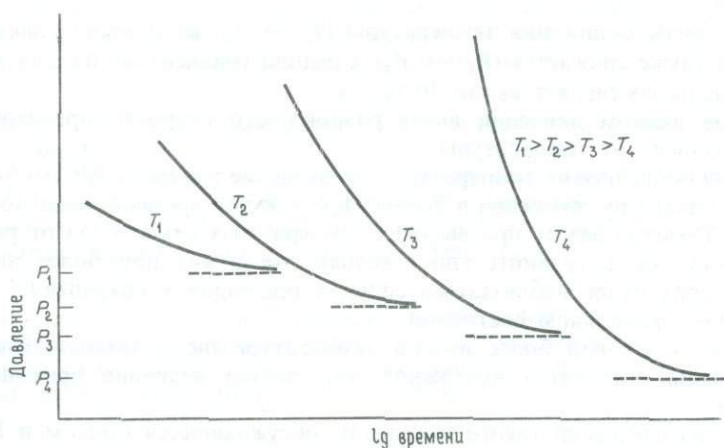


Рис. 7.24. Схематические кривые температура–давление–переход (ТРТ), иллюстрирующие кинетику перехода оливин–шпинель при четырех различных температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

В экспериментах по оливин-шпинелевому превращению оливин обычно очень мелко измельчен и к нему может быть добавлена вода. Сдвиговые напряжения, возникающие в экспериментальных установках, значительно выше тех, которые можно ожидать в мантии. Все эти факторы влияют на свободную энергию активации и отсюда на кинетику, так что скорости превращения, определенные таким путем, будут на несколько порядков выше мантийных. Мантийные оливины также, по-видимому, рекристаллизованы при высоких температурах и поэтому крупнозернисты и сравнительно свободны от стрессовых напряжений. Следовательно, доминирующим механизмом может быть гомогенная нуклеация, требующая более глубокого проникновения в метастабильную область. Если многие свойства мантии связывать с фазовыми переходами, то важным вопросом становится

ся вопрос о степени сохранения оливина в метастабильном состоянии по отношению к переходу в шпинель.

Температурная зависимость кинетики означает, что для осуществления превращения помимо превышения давления необходима достаточно высокая температура, допускающая заметную диффузию атомов. Ниже определенной предельной температуры превращение не может происходить независимо от того, насколько высоко давление. Таким образом, если мантийный материал недостаточно разогрет, оливин не может перейти в шпинель. Санг и Бернс рассчитали, что эта предельная температура для Mg_2SiO_4 составляет около $700^\circ C$. Выше этой температуры скорость превращения зависит как от T , так и от ΔP .

На рис. 7.24 показаны четыре кривые время–давление–переход (TPT) для гетерогенной нуклеации шпинели для иллюстрации кинетики при четырех различных температурах. Необходимо отметить следующие особенности:

1. По мере понижения температуры ($T_1 \rightarrow T_4$) равновесное давление перехода также снижается ($P_1 \rightarrow P_4$). Средний градиент dP/dT для этого превращения составляет около $30 \text{ бар}/^\circ C$.

2. При данном давлении выше равновесного скорость превращения сильно зависит от температуры.

3. При более низких температурах превышение давления ΔP , необходимое для начала превращения в данный промежуток времени, заметно возрастает. Таким образом, при высоких температурах отклонения от равновесия могут быть сравнительно невелики, тогда как при более низких температурах будет наблюдаться сильная тенденция к сохранению оливина в метастабильном состоянии.

4. При некоторой более низкой температуре (не показана) скорость превращения становится ничтожной при любой величине превышения давления.

Одно из следствий такого поведения, обсуждавшееся Сангом и Бернсом, касается судьбы оливина в холодной погружающейся литосферной плите, испытывающей субдукцию в мантию. Если скорость погружения плиты высока, температура в ее холодном центре может оставаться ниже кинетического предела $700^\circ C$ даже до глубин свыше 600 км , где превышение давления ΔP очень велико и оливин будет находиться в сильно метастабильном состоянии. Как только плита нагреется до температуры, превышающей предельную для кинетики, скорость превращения настолько возрастает и перепад свободной энергии столь велик, что переход приобретает взрывной характер. Энергия, высвобождаемая в виде сейсмических волн, более чем достаточна для генерирования глубокофокусных землетрясений. С понижением скорости погружения плиты глубина, на которой происходит превращение, будет уменьшаться.

Санг и Бернс довольно углубленно проанализировали и другие следствия перехода оливин–шпинель в отношении динамики мантии, но мы здесь не будем больше касаться этого вопроса. Становится очевидным, однако, что понимание термодинамики и кинетики такого рода поведения минералов может быть необходимо для понимания крупномасштабных тектонических процессов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

7.1

- McConnell J. D. C. 1971. Electron optical study of phase transformations. *Mineral. Mag.* **38**, 1.
- McConnell J. D. C., McKie D. 1960. The kinetics of the ordering process in triclinic $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Mineral. Mag.* **32**, 436.
- MacKenzie W. S. 1957. The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Am. J. Sci.* **255**, 481.
- Ribbe P. H. (ed.). 1975. *Feldspar Mineralogy. Mineral. Soc. America Short Course Notes.*
- Stewart D. B., Ribbe P. H. 1969. Structural explanation for variation in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. *Am. J. Sci.* **267A**, 144.

7.2

- Burnham C. W. 1973. Order-disorder relationships in some rock-forming silicate minerals. *Ann. Review Earth and Planetary Sciences* **1**, 313.
- Champness P. E., Copley P. The transformation of pigeonite to orthopyroxene. In: *Electron microscopy in Mineralogy. Wenk H. U. (ed.) Springer-Verlag, 1976.*
- Papike J. J., Cameron M. 1976. Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **14**, 37.

7.3

- Mueller R. F. 1969. Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions. *Miner. Soc. Am. Spec. Pap.* **2**, 83.
- Seifert F. A. 1977. Reconstruction of rock cooling paths from kinetic data on the Fe^{2+} -Mg exchange reaction in anthophyllite. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **286**, 303.
- Seifert F. A., Virgo D. 1975. Kinetics of the Fe^{2+} -Mg order-disorder reaction in anthophyllites: quantitative cooling rates. *Science* **188**, 1107.

7.4

- Putnis A. 1978. Talnakhite and mooihoeite: the accessibility of ordered structures in the metal-rich region around chalcopyrite. *Canad. Mineral.* **16**, 23.
- Putnis A., McConnell J. D. C. 1976. The transformation behaviour of metal-enriched chalcopyrite. *Contrib. Mineral. Petrology* **58**, 127.

7.5

- Brown G. C., Fyfe W. S. 1971. Kyanite-Andalusite equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.* **33**, 227.
- Fyfe W. S. 1976. Stability of Al_2SiO_5 polymorphs. *Chem. Geol.* **2**, 67.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M. 1969. Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point. *Am. J. Sci.* **267**, 259.
- Turner F. J. 1968. *Metamorphic Petrology.* McGraw-Hill.
- Vernon R. H. 1976. *Metamorphic processes.* George Allen and Unwin.

7.6

- Hazen R. M. 1976. Sanidine: predicted and observed monoclinic to triclinic reversible transformation at high pressure. *Science* **194**, 105.
- Hazen R. M. 1977. Temperature, Pressure and Composition: Structurally analogous variables. *Phys. Chem. Minerals* **1**, 83.
- Ringwood A. E. 1975. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle.* McGraw-Hill.
- Sung C. M., Burns R. G. 1976. Kinetics of high-pressure phase transformations: implications to the evolution of the olivine-spinel transition in the downgoing lithosphere and its consequences on the dynamics of the mantle. *Tectonophysics* **31**, 1.

ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ II: ПРЕВРАЩЕНИЯ С РАСПАДОМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В этой главе мы опишем поведение многих минеральных систем, где в условиях повышенных температур существуют твердые растворы, стремящиеся при охлаждении к распаду на различные по составу фазы. В гл. 4 обсуждались основы термодинамики такого превращения с точки зрения влияния на фазовую диаграмму положительной ΔH смешения, а в гл. 5 были описаны возможные механизмы разделения фаз. Здесь мы намерены показать, как некоторые из этих механизмов действуют в хорошо известных минералах и как сравнительная кинетика этих процессов может быть использована для интерпретации микроструктур и термической истории этих минералов.

Во многих случаях образующиеся микроструктуры являются результатом не только процессов распада, но также и полиморфных превращений, которые могут происходить как в одной, так и в обеих разделившихся фазах. Различные соотношения скоростей распада и полиморфных превращений в сочетании со скоростью охлаждения могут привести к совершенно разным минеральным структурам. Примерами этого служат как щелочные полевые шпаты, так и пироксены.

Распад может происходить также в результате изменения валового состава минерала. Наиболее обычный пример – окисление минералов, содержащих Fe^{2+} , часто приводящее к процессу, называемому распадом окисления. Мы покажем это на примере ранних стадий окисления оливинов и шпинелей.

Последний пример в этой главе иллюстрирует положение, что в минералах, кристаллизовавшихся при низких температурах, твердые растворы могут возникать метастабильно. Ниже определенной температуры эти твердые растворы будут существовать неопределенно долго, но если эти минералы затем нагреть до температуры выше этого кинетического порога, может произойти распад. Этот метод может быть использован для определения верхнего предела температуры кристаллизации. Таким образом ведет себя железосодержащий рутил, кристаллизовавшийся в гидротермальных условиях.

8.1. Поведение твердых растворов щелочных полевых шпатов при охлаждении

Мы уже обсуждали полиморфные превращения, происходящие при охлаждении двух конечных членов альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и санидина KAlSi_3O_8 при охлаждении (разд. 7.1). Теперь мы рассмотрим поведение при охлаждении промежуточных составов, которые при высоких температурах образуют непрерывный моноклинный твердый раствор между двумя конечными членами. Как мы уже предполагали, исходя из относительных размеров катионов (разд. 3.6.2), в данной системе при более низких температурах существует сольвус. Фазовая диаграмма ее показана на рис. 8.1.

В формировании микроструктур, которые могут образоваться при охлаждении, принимают участие три различных процесса: 1) инверсия моноклинного альбита в триклинный, происходящая мгновенно; 2) обособление

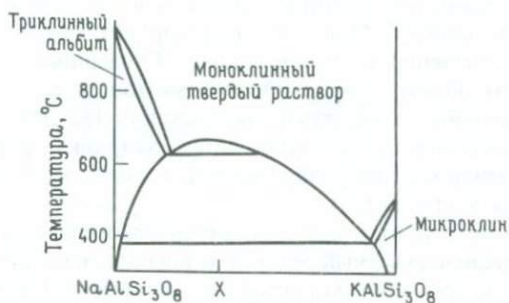


Рис. 8.1. Равновесная фазовая диаграмма системы щелочных полевых шпатов. Пунктирная линия — когерентный сольвус, а точечная линия — когерентная спинопаль. (По Робину, 1974.)

ионов натрия и калия, происходящее сравнительно быстро; 3) упорядочение Al и Si в богатой K фазе, протекающее исключительно медленно.

Конечный результат, следовательно, зависит от валового состава и скорости охлаждения. Образующиеся вставки распада называются пертитами и могут иметь размер от десятков ангстрем до нескольких миллиметров. В отличие от других силикатов медленно охлаждаемые щелочные полевые шпаты могут образовывать очень крупнозернистые структуры благодаря сравнительно высоким скоростям диффузии натрия и калия и тому обстоятельству, что распад не сопровождается миграцией кремния или алюминия в каркасной структуре.

Тот факт, что при обособлении калия и натрия алюмосиликатный каркас может оставаться практически не измененным, делает возможным сохранение когерентности и способствует таким процессам, как когерентная нуклеация и спинопаль распад. Действительно, близость размеров элементарных ячеек и упругих свойств участков, богатых K и Na, приводит

лишь к небольшому понижению ($\approx 80^\circ\text{C}$) когерентного сольвуса по сравнению с равновесным, так что при сравнительно высоких скоростях охлаждения когерентное поведение, по-видимому, играет важную роль. Когерентный сольвус и когерентная спинодаль на рис. 8.1 показаны пунктирной и точечной линиями соответственно.

Таким образом, имеются два различных механизма, с помощью которых может происходить распад. Во-первых, диффузия К и Na может создать различные по составу участки, тогда как алюмосиликатный каркас не прерывается на поверхностях раздела, а лишь изгибается, чтобы компенсировать различие размеров атомов К и Na. Когерентный механизм действует в условиях, когда второй механизм, гетерогенная нуклеация, по кинетическим причинам подавлен. Второй механизм заключается в нуклеации на поверхностях и дефектах, при этом структурный каркас новой фазы почти параллелен каркасу матрицы, но отделен от нее поверхностью раздела.

Здесь мы будем иметь дело главным образом с первым из упомянутых процессов и с первыми стадиями распада в быстро охлажденных щелочных полевых шпатах. Они довольно хорошо изучены и в некоторых случаях воспроизведены экспериментально. Описанные структуры ограничиваются, таким образом, криптопертитам (по размеру выходящими за пределы разрешения оптического микроскопа). На этих ранних стадиях преобладают когерентные процессы, и ориентировка, форма и последующая эволюция микроструктур определяются наибольшим снижением энергий напряжения в кристаллах.

Более крупные пертиты уже становятся некогерентными вростками, и в этом случае первоначальный механизм распада зачастую определить невозможно. Структуры, образующиеся при когерентной нуклеации или спиноподальном распаде, в конечном счете укрупняются, теряют когерентность и становятся неотличимыми от структур гетерогенной нуклеации. Крупные пертиты характеризуются замечательным разнообразием структур, что в некоторых случаях позволяет считать их произошедшими не за счет распада, а путем, например, катионного замещения. Хотя наиболее обычным механизмом образования пертитов является распад, экстраполяция от криптопертитов ко многим крупным формам, наблюдаемым в пегматитах, требует богатого воображения, и, вероятно, по крайней мере в некоторых случаях, структура в своем окончательном виде сформировалась при участии сложных механизмов диффузии, в том числе натрового метасоматоза. Таким образом, при использовании грубых пертитов в качестве индикаторов термической истории мы должны соблюдать осторожность.

Чтобы в общем виде описать последовательность процессов, происходящих в щелочных полевых шпатах на ранних стадиях распада, мы рассмотрим эволюцию нескольких микроструктур, наблюдаемых в криптопертитах, и свяжем их с относительными скоростями охлаждения.

8.1.1. Криптопертиты. а. Первые стадии. В таких исключительно быстро остывших породах, как закаленный материал, выброшенный при вулканических извержениях, щелочные полевые шпаты могут оставаться гомогенными в виде моноклинного санидина. Обычно же охлаждение происхо-

дит медленнее и большинство исследованных под электронным микроскопом криптопертитов, по-видимому, на ранних стадиях претерпели спиноподальный распад. Гетерогенная нуклеация в этих минералах не играла сколько-нибудь значительной роли. Как можно видеть из рис. 8.1, относительная вероятность когерентной нуклеации или спиноподального распада зависит от состава так же, как и от скорости охлаждения. На рис. 8.2 сравниваются экспериментально определенные TTT -кривые кинетики нуклеации и спиноподального поведения для состава, содержащего 37 вес. % $KAlSi_3O_8$. Кривая показывает, что скорость охлаждения свыше $\sim 5^\circ\text{C}/\text{ч}$ в интервале $600\text{--}400^\circ\text{C}$ будет слишком высокой для того, чтобы могла происходить нуклеация.

Наблюдения за длиной волны экспериментальной спиноподали подтверждают теоретический вывод (разд. 5.3) о том, что при температурах, близких к температуре спиноподали, длины волн стремятся к бесконечности и кинетика становится соответственно более медленной. Длина первоначально

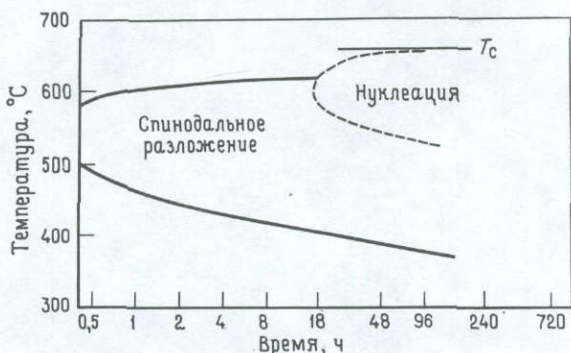


Рис. 8.2. Экспериментальная TTT -кривая процесса распада в высокотемпературном щелочном полевоом шпате состава, содержащего 37 вес. % Or (По Оуэну и МакКоннеллу, 1974.)

возникшей волны определяется степенью переохлаждения ниже спиноподальной температуры, хотя при последующем отжиге возможно укрупнение. Следовательно, сравнительно крупные спиноподальные структуры могут возникать непосредственно за счет спиноподального распада или путем укрупнения первоначально тонкой модуляции, что зависит от точной термической истории.

На рис. 8.3 показана относительно тонкая спиноподальная микроструктура в природном образце из лавового потока. На этой стадии и Na - и K -компоненты моноклинны, что требуется для полной когерентности. Богатый альбитом компонент, следовательно, пока не обнаруживает признаков перехода в триклинное состояние, так как структура удерживается от сжатия напряжениями когерентности. Ориентировка спиноподальной модуляции соответствует минимуму энергии напряжения при когерентном сосу-

ществовании двух моноклинных полевых шпатов. Между ориентировкой, вычисленной из параметров решетки и упругих свойств полевых шпатов, и наблюдаемой ориентировкой сохраняется очень хорошее соответствие.

б. *Инверсия в богатых Na участках.* По мере укрупнения микроструктур и падения температуры напряжения когерентности становятся уже недостаточными для сохранения моноклинной структуры в богатых Na участках. Когда при переходе в триклинную форму происходит сжатие структуры, неизбежна некоторая потеря когерентности. Чтобы свести к минимуму энергию напряжений, возникающих в сэндвичах тонких пластинок триклинной фазы, перемежающихся с моноклинными калиевыми участками, в натровых участках развивается тонкомасштабное полисинтетическое двойникование. Образование здесь альбитовых или периклиновых

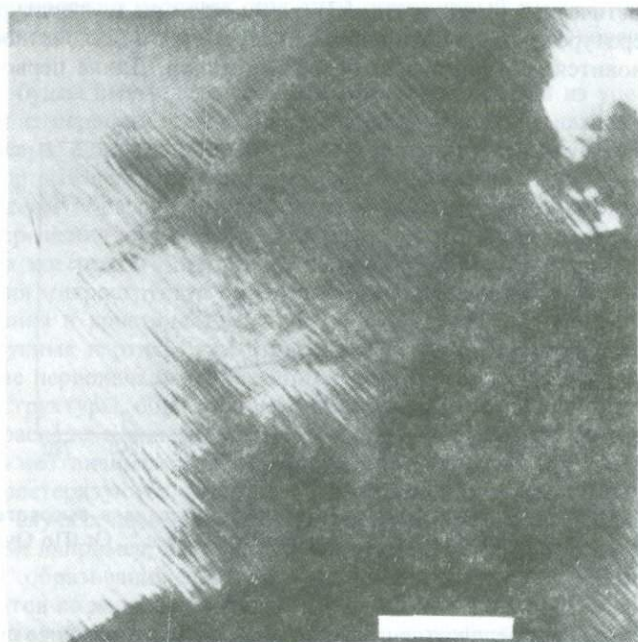


Рис. 8.3. Модулированная микроструктура, соответствующая процессу спиновального распада в природном образце щелочного полевого шпата. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

двойников геометрически равновероятно, хотя при увеличении степени упорядочения Al и Si наблюдается тенденция к преобладанию альбитовых двойников.

Это двойникование создает домены, в которых искажения имеют противоположную направленность (рис. 7.1), так что чем тоньше двойникование, тем больше «средняя» структура приближается к моноклинной. Это снижает энергию напряжения на поверхности раздела между триклинными

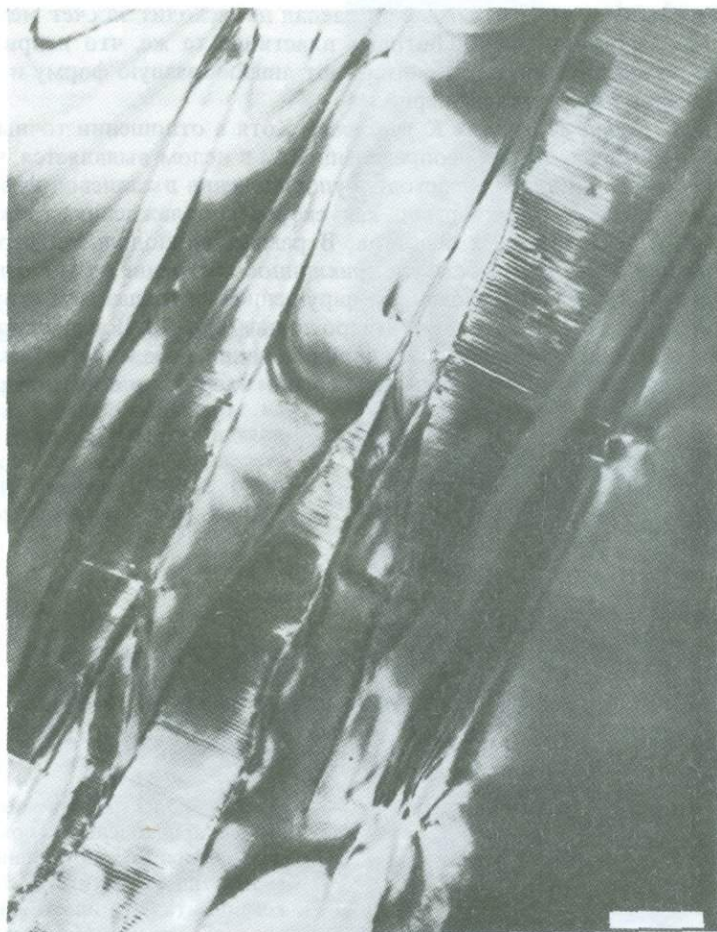


Рис. 8.4. Электронная микрофотография криптопертита валового состава Or_{72} . Клиновидные пластинки альбита обнаруживают тонкомасштабное двойникование по альбитовому закону с периодичностью, зависящей от толщины пластинки. Эта микроструктура свидетельствует о том, что пластинки альбита образовались при помощи процесса нуклеации и роста. Длина масштабной полоски 0,5 мкм. (Фото любезно предоставлено Мак-Лареном.)

натровыми и моноклинными калиевыми участками. По этой же причине периодичность альбитового двойникования зависит от толщины натровых участков — чем толще пластинка, тем крупнее двойникование.

Рис. 8.4 представляет собой электронную микрофотографию, показывающую такое тонкое двойникование в богатом альбитом участке криптопертита. В этом случае валовой состав более калиевый (Or_{72}), так что ко-

личество альбитовой фазы меньше и распад происходит за счет механизма нуклеации. Ориентировка альбитовых пластинок та же, что и при спиноподальном распаде, хотя они обычно имеют линзообразную форму и распределены в кристалле неравномерно.

в. Упорядочение в богатых К участках. Хотя в отношении точных деталей еще имеется некоторая неопределенность, в целом выявляется, что микроструктуры, связанные с переходом упорядочения в калиевой фазе, зависят наряду с такими факторами, как скорость охлаждения, также и от морфологии этих калиевых участков. В рамках спиноподальной структуры упорядочение Al и Si и переход в триклинное состояние могут быть первоначально связаны с образованием нарушенной ортоклазовой структуры, но затем «путем промежуточного микроклина» (рис. 7.1.2) возникают сравнительно крупные двойники. Это двойникование преследует ту же цель, что и в альбитовой фазе, — снизить энергию напряжений на поверхности

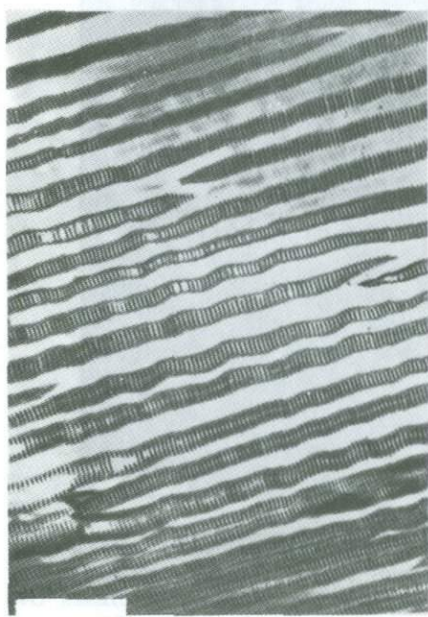


Рис. 8.5. Электронная микрофотография криптопертита, показывающая периодическое двойникование в пластинках богатого альбитом компонента. Эти пластинки имеют волнообразные поверхности раздела с богатой К матрицей. Длина масштабной полоски 0,5 мкм. (Фото любезно предоставлено Чемпнессом.)

раздела, хотя в этом случае двойники более крупные, так как угол триклинности (отклонение от моноклинной ячейки) меньше.

Как только калиевая фаза становится триклинной, возникающие напряжения стремятся изогнуть поверхности раздела, и они становятся волнообразными с длиной волны, зависящей от масштаба зарождающегося в этой калиевой фазе двойникования. На рис. 8.5 показана электронная микрофотография криптопертита, который, по-видимому, выделился с помощью спиноподального механизма. Альбитовый компонент тонко сдвойникован, а ортоклазовый компонент, очевидно, частично упорядочен и имеет



Рис. 8.6. Электронная микрофотография криптопертита с зигзагообразными границами раздела между тонко сдвойникованным натровым полевым шпатом и калишпатовой матрицей. Длина масштабной полоски 0,2 мкм. (Фото любезно предоставлено Уиллэймом.)

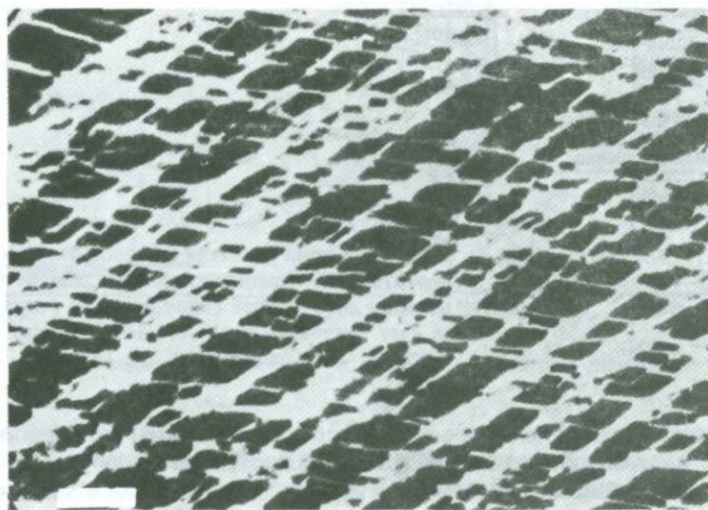


Рис. 8.7. Электронная микрофотография микропертита. Видны ромбовидные островки сдвойникованного альбитового компонента в матрице микроклиновой фазы. Длина масштабной полоски 1,0 мкм. (Фото любезно предоставлено Чемпнессом.)

некоторую степень триklinности. Поверхность раздела волнообразна, что позволяет снизить межповерхностное напряжение.

В образцах, имеющих более длительную термическую историю, этот процесс продвинулся дальше, границы реорганизовались чтобы снизить поверхностную энергию между триklinным калиевым полевым шпатом

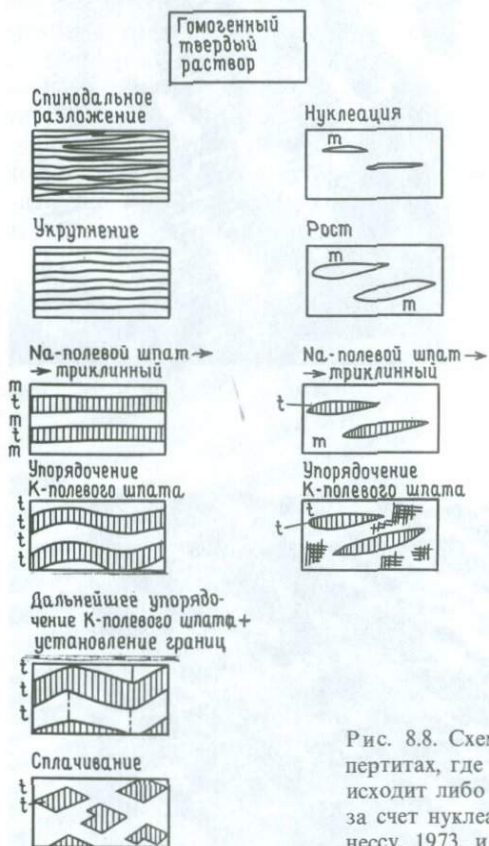


Рис. 8.8. Схема развития микроструктур в криптопертитах, где первоначальное разделение фаз происходит либо за счет спиноподального распада, либо за счет нуклеации и роста. (По Лоримеру и Чемпнессу, 1973, и Уиллэйму и др., 1976.)

и «псевдомоноклинным» (т.е. тонко сдвойникованным триklinным) натровым полевым шпатом. При этом появляются зигзагообразные поверхности раздела (рис. 8.6). Различия в упругих свойствах фаз в конечном счете приводят к «сплачиванию» или разрушению богатых Na участков, и в результате в матрице микроклиновой фазы образуются ромбовидные островки альбитовой фазы (рис. 8.7). Движущей силой этих процессов, происходящих в щелочном полевым шпате, первоначально претерпевшем спиноподальный распад, является необходимость снижения до минимума энергии напряжения.

В более богатых калием валовых составах, где механизмом первоначальным

чального распада являлась нуклеация (как показано на рис. 8.4), богатые К участки крупные и сравнительно свободны от напряжений. В этом случае переход в триклинное состояние происходит по обоим законам двойникования, и в конечном счете образуется типичная решетчатая структура микроклина. На рис. 8.8 представлена схема эволюции микроструктур, наблюдаемых в криптопертитах. Путь и стадия, на которой развитие останавливается, зависят от состава и скорости охлаждения.

8.2. Процессы распада в пироксенах

Процессы распада в пироксенах происходят главным образом в результате сокращения области твердого раствора между богатыми и бедными кальцием пироксенами при падении температуры. Структурный переход от клино- к ортопироксенам или от высоких клинопироксенов к низким сопровождается дальнейшим понижением растворимости Ca в бедных кальцием пироксенах. Оба этих превращения еще больше ограничивают размеры позиции M2 (см. разд. 3.4.1 и 7.2).

Составы фаз, образующихся при таких процессах распада, располагаются у противоположных оснований пироксеновой трапеции (рис. 8.9, а).

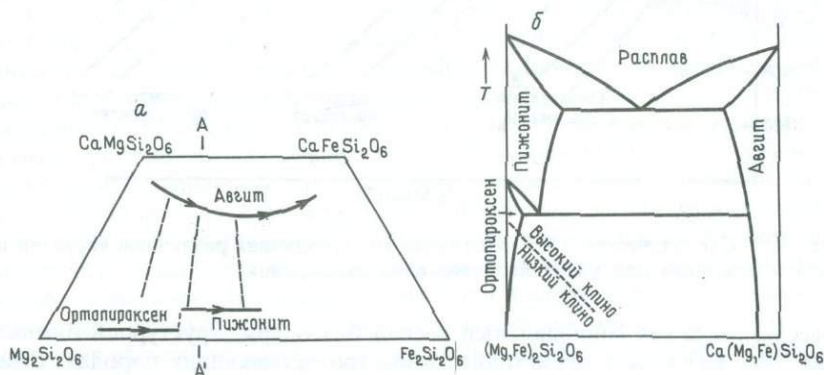


Рис. 8.9. а—пироксеновая трапеция; б—схематическая фазовая диаграмма сечения AA' трапеции.

Фазовая диаграмма, наиболее удобная для иллюстрации поведения при охлаждении, представляет собой разрез через центральную часть этой трапеции от авгита до пижонита (рис. 8.9, б). На нем видно сокращение полей твердых растворов пижонита и авгита при падении температуры. На стороне пижонита переход высокий клинопироксен—низкий клинопироксен происходит после метастабильного охлаждения ниже температуры перехода клиноортопироксен—ортопироксен.

На ранних стадиях кристаллизации толеитовой магмы авгит и ортопироксен кристаллизуются одновременно. По мере возрастания содержания железа в процессе фракционирования вместо ортопироксена начинает

кристаллизоваться пижонит. Совместно кристаллизующиеся фазы на рис. 8.9, *a* показаны пунктирными соединительными линиями. И ортопироксен, и пижонит содержат больше Са, чем могут стабильно вместить фазы при низких температурах, и при охлаждении из обеих этих фаз будет происходить выделение авгита. Пижонит сохраняется (метастабильно) только в сравнительно быстро остывших базальтах; в медленно остывавших интрузиях он превращается в ортопироксен.

В этом разделе мы сравним некоторые особенности выделения авгита из ортопироксена и из пижонита, чтобы проиллюстрировать процессы, описанные в гл. 5.

8.2.1. Выделение авгита из пижонита. Авгит может выделяться из пижонита с помощью нескольких механизмов в зависимости от скорости охлаждения. Гетерогенная нуклеация происходит вблизи температур рав-

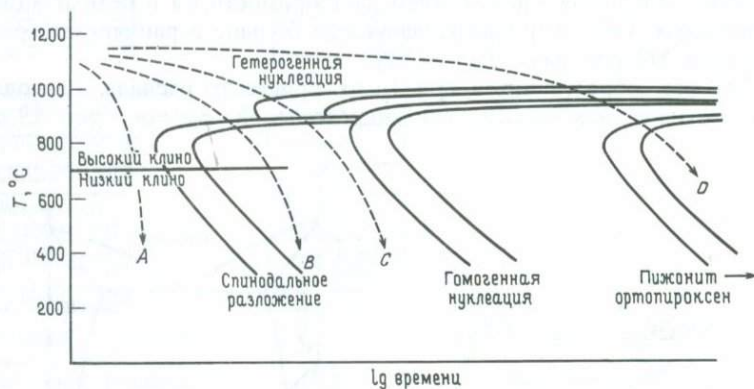


Рис. 8.10. Схематическая TTT -диаграмма, показывающая различный характер поведения пижонита при различных скоростях охлаждения.

новесия, тогда как спинодальный распад благодаря структурной близости этих двух фаз может происходить в быстро остывающих породах. Гомогенная нуклеация (в результате которой образуются структуры, трудно отличимые от укрупненной спинодальной структуры) может также иметь место, но, по-видимому, в сравнительно ограниченном диапазоне температур.

Схематические TTT -кривые на рис. 8.10 иллюстрируют эти варианты поведения относительно скоростей охлаждения. В пижонитах из различной геологической обстановки описано большое разнообразие микроструктур, позволяющих проникнуть в их термическую историю. Четыре кривые охлаждения, представленные на TTT -диаграмме, могут быть использованы для объяснения развития многих описанных микроструктур.

Кривая *A* показывает путь охлаждения пижонита, который минует выступы всех кривых распада и испытывает лишь превращение замещения в низкий пижонит. Этот переход показан прямой линией, потому что он происходит практически мгновенно. На рис. 8.11, *a* показан пижонит из ан-

дезита из Вейсельберга, ФРГ, в котором видны только антифазные домены, связанные с этим превращением.

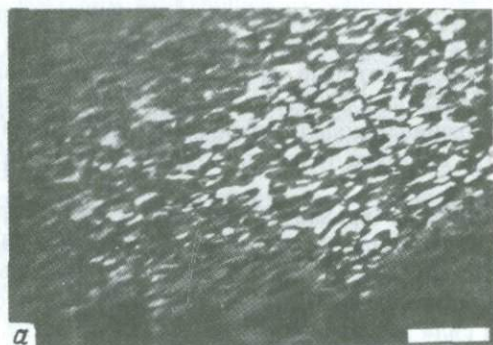
Кривая *B* отражает более медленное охлаждение, хотя все еще слишком быстрое для нуклеации авгита. Здесь твердый раствор разлагается при действии спинодального механизма, который на ранних стадиях, по-видимому, образует модуляции в двух направлениях одновременно, создавая структуру «твида». При укрупнении спинодали сохраняется только одна из этих модуляций. На рис. 8.11, *б* показана такая спинодальная микроструктура в лунном пижоните.

Еще более медленное охлаждение (кривая *C*) приводит к гетерогенной нуклеации. Авгит нуклеирует на границах зерен и других дефектах и растет на плоскостях (001) пижонита, так как в этой ориентировке межповерхностная энергия напряжения минимальна. Если пересыщение достаточно велико, т. е. велика движущая сила распада, могут возникать и другие, менее предпочтительные ориентировки пластинок. Так, хотя под влиянием межповерхностных энергий выделения авгита примерно вдвое чаще ориентированы по (100), чем по (001), при сильных пересыщениях эти соотношения могут измениться на обратные. Аналогичным образом, по-видимому, могут быть объяснены и два направления модуляции в спинодальной структуре. При укрупнении предпочтительное развитие получает энергетически более выгодное направление.

Скорость диффузии кальция в пироксене благодаря его большому ионному радиусу относительно мала, и в участках, прилегающих к выделениям авгита, нередко можно обнаружить замороженные профили диффузии. Зона, непосредственно соприкасающаяся с пластинкой, обедняется кальцием по сравнению с центральным участком между пластинками. Поэтому при более низких температурах в этих центральных участках может происходить вторичный распад с образованием вокруг пластинок авгита зоны, свободной от выделений. Этот вторичный распад может осуществляться за счет гетерогенной нуклеации или спинодального распада, в зависимости от скорости охлаждения и наличия удобных для нуклеации позиций в кристалле. Пижониты из Уин-Силл, Северная Англия, остывали со скоростью, при которой гетерогенная нуклеация могла происходить, но диффузия кальция не успевала за скоростью охлаждения и произошел вторичный распад (рис. 8.11, *в*).

Следует заметить, что в щелочных полевых шпатах вторичный распад не наблюдается, так как активационная энергия диффузии Na и K в полевом шпате ниже, чем для Ca в пироксене. При более высоких скоростях диффузии замороженные профили диффузии, по-видимому, не образуются (см. разд. 6.4.1).

Кривая охлаждения *D* отражает наиболее медленное охлаждение на рис. 8.10, и в этом случае нуклеация и рост авгита заканчиваются раньше инверсии пижонита в ортопироксен. Следовательно, ортопироксен сам может выделять авгит, как было показано в разд. 7.2.1. Рис. 8.12, *а* — оптическая микрофотография пироксена из медленно остывавшего Бушвелдского интрузивного комплекса, на которой видны многочисленные эпизоды распада и инверсии. После первоначальной кристаллизации из магмы этот



a



b



c

кристалл представлял собой сдвойникованный пижонит, из которого затем при охлаждении выделился авгит. Пластинки авгита в сдвойникованном кристалле пижонита образуют структуры «рыбьего скелета». При дальнейшем охлаждении весь кристалл пижонита преобразовался в единый кристалл ортопироксена. Ортопироксен, имеющий еще меньшую емкость в отношении Са, распался с выделением второй системы пластинок авгита. На рис. 8.12, б схематически показана эта последовательность событий.

Соотношение между антифазными доменами и пластинками распада. Образование антифазных доменов при переходе высокого пижонита в низкий и их соотношение с пластинками распада дают дополнительную информацию о тепловой истории, которую в большинстве других двухфазных систем получить нельзя.

Если инверсия в пижоните происходит до распада, то антифазные границы должны, по-видимому, продолжаться по обе стороны пластинок распада. Если распад предшествует инверсии, антифазные домены будут нуклеировать на поверхности раздела выделение-матрица. Как отмечалось раньше (разд. 7.2.1), антифазные домены, нуклеировавшие гетерогенно таким путем, будут крупнее тех, которые могут нуклеировать гомогенно внутри пижонита. Колебания в содержании Са на профиле диффузии также могут влиять на размеры доменов. Антифазные домены, прилегающие к авгитовым пластинкам, обычно оказываются крупнее располагающихся внутри пижонита.

Если известна температура инверсии высокого пижонита в низкий, определенная для каждого данного состава, то можно получить некоторое представление о температуре, при которой происходил распад.

Антифазные границы в пижоните также могут служить местами нуклеации при вторичном выделении авгита. Показанные на рис. 8.11, в мелкие пластинки между крупными выделениями авгита нуклеировали по антифазным границам. Заметьте, что вблизи крупных пластин эти антифазные границы «чисты» предположительно благодаря более низкому содержанию Са в этих участках. В некоторых ориентировках антифазные границы имеют такие структуру и состав, которые делают их идеальным местом для нуклеации авгита (разд. 7.2.1).

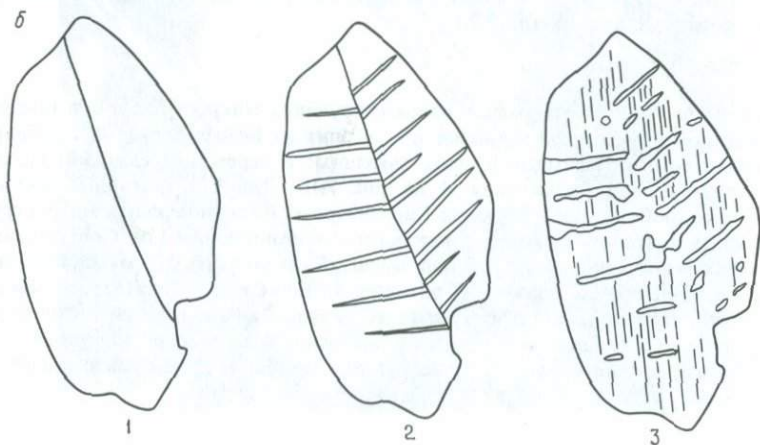
Рис. 8.11. Серия микрофотографий, иллюстрирующих микроструктуры в пижонитах с различной термической историей. а - пижонит из Вейсельберга, ФРГ, обнаруживающий только антифазные домены, связанные с переходом высокий-низкий. Соответствует кривой охлаждения А на рис. 8.10. Длина масштабной полоски 0,2 мкм. (Фото любезно предоставлено Карпентером.) б - спинодальная микроструктура, развитая в лунном пижоните, доставленном «Аполлоном-12». Соответствует кривой охлаждения В на рис. 8.10. Длина масштабной полоски 0,25 мкм. (Фото любезно предоставлено Чемпнессом.) в - пижонит из Уин-Силл, Новая Англия. Видны авгитовые пластинки распада и изогнутые антифазные домены в пижонитовой матрице (см. рис. 7.13). В богатых Са участках выделились вторичные пластинки авгита, по-видимому нуклеировавшего на антифазных границах. Длина масштабной полоски 0,3 мкм. (Фото любезно предоставлено Карпентером.)

Для количественной оценки TTT -кривых и скоростей охлаждения, показанных на рис. 8.10, в настоящее время недостаточно данных. Чтобы это сделать, необходимы следующие сведения: 1) положение сольвуса; 2) положение когерентной спинодали; 3) температуры перехода пижонит – ортопироксен; 4) температуры перехода высокого пижонита в низкий; 5) коэффициенты диффузии Са, контролирующей кинетику укрупнения. Хотя имеется довольно много полуколичественных данных, неизвестны ни коэффициенты диффузии, ни влияние изменения состава на эти параметры. Однако, когда мы будем иметь в своем распоряжении эти сведения, микроструктуры пироксенов с их сложностью и чувствительностью к геологической обстановке станут неоченимыми для количественного определения термической истории.

8.2.2. Выделение авгита из ортопироксена. Здесь прежде всего необходимо отметить, что структурные различия между ортопироксеном и авгитом



Рис. 8.12. *а* – оптическая микрофотография пижонита из Бушвелдского комплекса, претерпевшего инверсию в ортопироксен. Последовательность эпизодов распада и инверсии, приведших к образованию наблюдаемой структуры, иллюстрируется схемой *б*. Длина масштабной полоски 0,3 мм; *б* – рост сдвойнированного кристалла пижонита из расплава (1), выделение авгита из пижонита (2) и инверсия пижонита в ортопироксен, сопровождавшаяся утратой правильной структуры, образованной пластинками авгита, и повторным выделением авгита из ортопироксена (3).



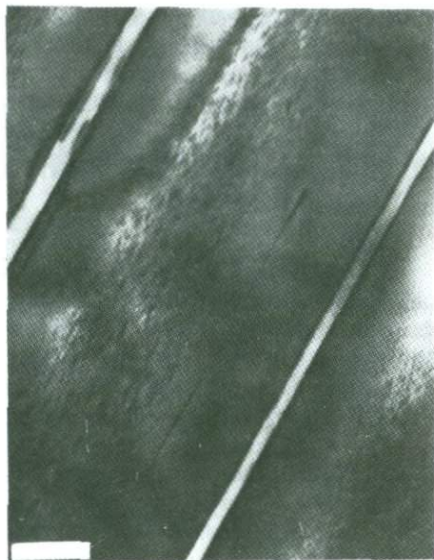


Рис. 8.13. Электронная микрофотография микроструктуры ортопироксена из Стиллиуотерского комплекса. К пластинкам авгита прилегают зоны, свободные от выделений, а в центральной части произошел вторичный распад с образованием богатых Са GP-зон. Длина масштабной полоски 0,5 мкм. (Фото любезно предоставлено Чемпнессом.)

не допускают действия спинодального механизма. Как уже упоминалось в разд. 5.4, в этих обстоятельствах неравновесное поведение может проявляться в образовании переходных фаз-выделений, имеющих структуру, более близкую к матрице, чем равновесная фаза, а значит, и меньшую активационную энергию для нуклеации. Их составы богаче растворенным компонентом по сравнению с матрицей.

Первыми из этих переходных фаз, образующихся при высоких скоростях охлаждения, являются GP-зоны, имеющие ту же структуру, что и матрица, и полностью с ней когерентные. При более медленном охлаждении и меньшей степени переохлаждения прежде образования равновесной фазы могут возникать другие промежуточные фазы. Сравнительная кинетика образования этих фаз показана на *ТТТ*-кривых (рис. 6.11).

Такие переходные фазы наблюдаются под электронным микроскопом в ортопироксенах из Стиллиуотерского комплекса. В этой медленно остывавшей интрузии авгит имел возможность нуклеировать гетерогенно и расти уступами (рис. 5.19). Даже при такой скорости охлаждения диффузия кальция в ортопироксене, где катионные позиции сравнительно малы, идет очень медленно, и равновесные составы между пластинками и матрицей могут сохраняться на расстояниях не более микрона. Таким образом, участки между пластинками авгита метастабильно сохраняют относительно высокое содержание кальция вплоть до температур, когда вторичная нуклеация равновесного выделения уже невозможна. В этих неравновесных условиях могут возникать переходные фазы.

Рис. 8.13 представляет собой электронную микрофотографию ортопироксена из Стиллиуотерского комплекса, на которой видны пластины авги-

та. Обратите внимание на широкие полосы около пластин, свободные от выделений, и GP-зоны с тонкой структурой распада в центральном участке. Они нуклеировали при более низких температурах из замороженных богатых Са участков. Тонкая пластинка—вторичная переходная фаза.

8.3. Кинетика выделения пирита из пирротинового твердого раствора

В системе Fe-S при сравнительно высоких температурах существуют две фазы сульфида железа. Как показано на высокотемпературной части фазовой диаграммы (рис. 8.14), пирротин $Fe_{1-x}S$ имеет обширное поле вакантного твердого раствора (разд. 3.2.2). Вторая фаза, пирит, имеет постоянный состав FeS_2 , и ее состав на этой фазовой диаграмме изображен линией. Между этими двумя фазами располагается двухфазная область.

При $425^\circ C$ составы пирротина, в которых содержание Fe $< 46,9$ ат. %, становятся нестабильными и выделяют пирит. При $325^\circ C$ равновесным будет состав с $47,3$ ат. % Fe. Эта ситуация может быть представлена кривыми на схематической диаграмме свободная энергия—состав для обеих фаз (рис. 8.15). Равновесные составы определяются общей касательной. При изменениях температуры относительно положение этих двух кривых будет меняться, вызывая смещение точки касания на пирротиновой кривой.

Пирротин имеет структуру, основанную на гексагональной плотнейшей упаковке атомов серы с катионами, случайным образом распределенными по октаэдрическим позициям. Пирит обладает структурой, которую можно сравнить со структурой NaCl с атомами серы, спаренными в виде гантелей. Если мерить по центрам гантельных пар серы, то они образуют кубическую плотнейшую упаковку с атомами Fe в октаэдрических позициях. Однако с точки зрения распада твердого раствора эти структуры совершенно разнородны. Следовательно, механизмом выделения пирита из пирротина будет нуклеация. Никаких переходных фаз неизвестно. Это отсутствие соответствия между двумя структурами приводит к тому, что пирит выделяется в виде мелких шариков.

Юнд и Холл решили экспериментально исследовать некоторые из факторов, влияющих на кинетику такого процесса распада. Их данные иллюстрируют некоторые аспекты теории нуклеации.

8.3.1. Влияние пересыщения. При $325^\circ C$ с пиритом равновесен состав пирротина с $47,31$ ат. % Fe. Были приготовлены образцы, содержащие $46,29$, $46,79$, $46,85$ и $47,13$ ат. % Fe, соответствующие пересыщению на $1,02$, $0,52$, $0,46$ и $0,18\%$ соответственно. По мере увеличения дефицита Fe в составе пирротинового твердого раствора возрастает пересыщение, и разность свободных энергий ΔG твердого раствора и выделяющихся фаз становится больше (рис. 8.15).

В ходе различной длительности экспериментов по отжигу при постоянной температуре ($325^\circ C$) определялась объемная доля выделившегося пирита. Результаты показаны на рис. 8.16. Как и следовало ожидать, влияние пересыщения весьма заметно. Теория нуклеации (см. рис. 5.2 и 6.2) пред-

сказывает, что скорость нуклеации связана с общим изменением свободной энергии при образовании нуклеуса новой фазы экспоненциальной зависимостью. В условиях, близких к равновесным, когда пересыщение незначительно, ΔG мала, и поэтому размер критического нуклеуса очень велик. Положительные вклады свободных энергий поверхности и напряжения компенсируют общее понижение свободной энергии. Как видно на

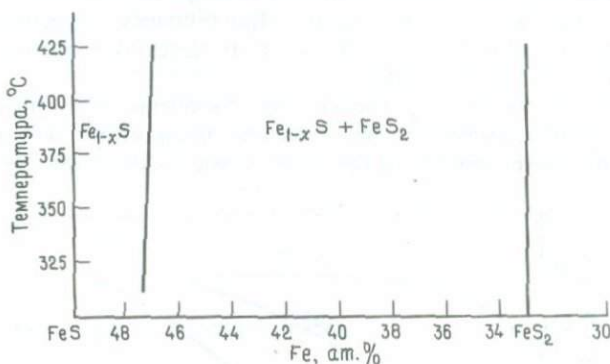


Рис. 8.14. Часть фазовой диаграммы системы FeS–FeS₂ при высоких температурах. Между стехиометрическим FeS₂ и пирротинным твердым раствором (Fe_{1-x}S) имеется двухфазная область.

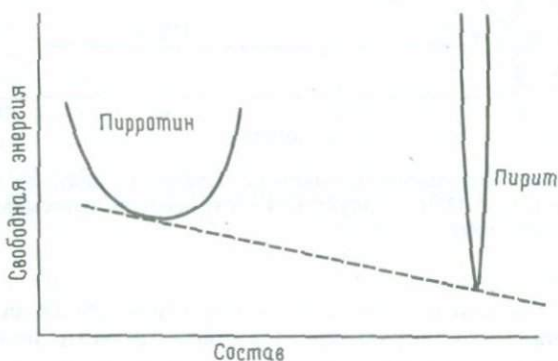


Рис. 8.15. Схематические кривые свободная энергия–состав для пирротинного твердого раствора и пирита.

рис. 8.16, в этих условиях никакого распада не произошло даже после выдержки около 500 ч (кривая D).

С ростом пересыщения ΔG увеличивается, отрицательная составляющая в общей свободной энергии становится преобладающей и размер критического нуклеуса уменьшается. Активационная свободная энергия ну-

клеации, пропорциональная $\frac{1}{(\Delta G)^2}$, также понижается, и поэтому скорость нуклеации возрастает.

8.3.2. Влияние примесей. Тот факт, что очень малые количества ($\sim 500 \text{ млн}^{-1}$) атомов некоторых примесей могут затормозить скорость нуклеации на несколько порядков, проливает некоторый свет на процесс формирования нуклеуса. Если атомы примеси крупные, как As, Sb и Bi, это торможение оказывается наибольшим. При большем пересыщении влияние примесей на скорость нуклеации не столь заметно, хотя рост зерен пирита как будто задерживается.

Юнд и Холл предлагают следующее объяснение этим наблюдениям. Нуклеация пирита вызывает значительное напряжение, которое может быть снижено за счет миграции вакансий к очагу нуклеации. Это, по-види-

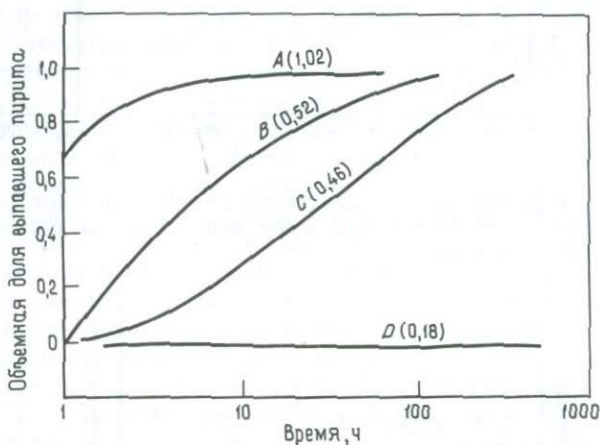


Рис. 8.16. Влияние пересыщения на кинетику выделения пирита из пиритинового твердого раствора при 325°C . Цифры в скобках — степень пересыщения Fe (ат. %). (По Юнду и Холлу, 1969.)

мому, особенно важно в случаях большого структурного несоответствия между нуклеусом и его окружением. Известно, что атомы примесей имеют сильное сродство вакансиям и другим дефектам, и между ними может быть высокая энергия связи. Если атомы примесей велики и, следовательно, диффундируют очень медленно, миграция вакансий может быть сильно замедлена. Таким образом, напряжение, связанное с нуклеацией, не может сниматься и нуклеация тормозится. При большем пересыщении энергия напряжения перестает играть важную роль и уравнивается общим снижением свободной энергии, и, следовательно, влияние примесей становится не столь заметным.

Скорость роста зерен пирита может также снижаться за счет примесей, предпочтительно накапливающихся на богатой дефектами поверхности

раздела пирит – пирротин. Низкая диффузионная способность этих атомов может привести к образованию пробки на поверхности раздела и затормозить рост. Возросшая подвижность атомов при более высоких температурах сильно снижает тормозящее влияние примесей на скорость распада.

Выводы, которые могут быть сделаны из этого исследования, вполне приложимы в общем смысле к процессам нуклеации, связанным с возникновением сильных напряжений. Сам по себе процесс нуклеации – явление случайное и может испытывать сильное влияние со стороны факторов, не имеющих ничего общего с чистой минеральной системой. Точные движения атомов при формировании нуклеуса могут изменяться в присутствии даже незначительных количеств примесей. В некоторых случаях, как мы видели здесь, они могут снижать скорость нуклеации; в других случаях они могут создавать более удобные очаги нуклеации и ускорять ее. Поскольку природные минералы неизменно содержат следы примесей, необходимо изучить их влияние, чтобы лабораторные исследования кинетики имели какое-то значение для познания природных процессов.

8.4. Процессы распада в шпинелях

Основная структура и колебания в химизме шпинелей были описаны в разд. 3.2.5, где было показано, что при высоких температурах возможны катионные замещения широкого диапазона, приводящие к образованию твердых растворов сложного состава. Их составы в общем отражают валовые составы вмещающих пород. При охлаждении область твердых растворов обычно сужается, особенно в тех случаях, когда радиусы изоморфных катионов сильно различаются. Поэтому в шпинелях наблюдаются разнообразные востки распада. Пластинчатые выделения в шпинели располагаются параллельно граням куба $\{100\}$ структуры шпинели.

Превращения распада сопровождаются перераспределением в пределах структуры с кубической плотнейшей упаковкой кислорода. Сходство структур и параметров элементарных ячеек конечных членов группы шпинели дает возможность такому перераспределению частично происходить в рамках когерентного кислородного каркаса, так что мы снова сталкиваемся с ситуацией, когда могут действовать и спинодальный распад, и гомотипная нуклеация.

Сравнительно высокие скорости диффузии катионов в структуре шпинели приводят к тому, что в зависимости от состава и скорости охлаждения образуется большое разнообразие структур распада. Размер востков распада изменяется от нескольких микрон до десятков ангстрем, и в некоторых случаях пороговые температуры диффузии снижаются даже до 250°C , так что эти минералы-окислы могут быть особенно полезны для оценки термической истории при таких температурах, когда в других минералах процессы уже остановились. Конечная цель состоит в том, чтобы в одной и той же породе иметь как можно больше индикаторов, а широкое геологическое распространение минералов группы шпинели делает их идеальными для этой цели.

Работа по исследованию механизмов и кинетики процессов распада в этих минералах только начинается, и все еще существуют обычные проблемы, связанные с недостатком ключевых данных, позволяющих количественно оценить уже сделанные наблюдения. Для ознакомления с некоторыми общими чертами поведения шпинелей при охлаждении кратко рассмотрим твердые растворы между фазами ульвошпинели Fe_2TiO_4 , магнетита Fe_3O_4 и плеонаста $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$. (Благодаря близости радиусов Mg^{2+} и Fe^{2+} между собственно шпинелью MgAl_2O_4 и герцинитом FeAl_2O_4 вплоть до комнатных температур существует полная смесимость. Магнезиальные составы этого твердого раствора называются плеонастом, который мы будем рассматривать в качестве единой фазы.)

8.4.1. Распад в системе магнетит–ульвошпинель–плеонаст. Конечные члены минералов группы шпинели обладают практически одинаковыми структурами, и среди них неизвестны никакие полиморфные превращения. Следовательно, распад в любой бинарной (или псевдобинарной) системе может быть описан с помощью простого сольвуса. Здесь мы примем, что в большинстве случаев этот сольвус будет симметричным, и будем иметь дело только с относительным положением сольвусов на оси температур.

В первом приближении, которое в шпинелях часто довольно хорошо выдерживается, мы можем оценить относительную смесимость между фазами, сравнивая параметры их решеток. Если нет каких-либо осложняющих структуры различий, размеры элементарных ячеек могут дать представление о легкости катионного замещения между фазами, которое связано с энтальпиями смешения, а отсюда и с температурами сольвусов. Три фазы, с которыми мы здесь имеем дело, характеризуются следующими размерами элементарных ячеек (параметр a в ангстремах): плеонаст–8,11 (шпинель–8,10, а герцинит–8,13), магнетит–8,39 и ульвошпинель–8,53.

Исходя только из размеров элементарной ячейки, мы можем предполагать, что наиболее ограниченной будет область твердого раствора между плеонастом и ульвошпинелью, а между плеонастом и магнетитом смешение будет более широким. Пара магнетит–ульвошпинель характеризуется более близкими параметрами, чем предыдущие две, и поэтому здесь возможна значительная область твердых растворов до весьма низких температур. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают это. Плеонаст–ульвошпинелевый сольвус при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$ срезается ликвидусом. В бинарной системе плеонаст–магнетит полный твердый раствор возможен выше $\sim 800^\circ\text{C}$, тогда как сольвус в системе магнетит–ульвошпинель располагается вблизи 500°C .

Фазовые соотношения в такой системе могут описываться с помощью двух сольвусов: одного–между гомогенным твердым раствором магнетит–ульвошпинель и плеонастом и другого–между магнетитом и ульвошпинелью. Положение пика первого сольвуса будет сильно зависеть от валового содержания титана, но в промежуточных составах он располагается около 1000°C . Эти два сольвуса схематически показаны на рис. 8.17.

В результате при относительно высоких температурах из твердого раствора будет выделяться плеонаст, оставляя матрицу твердого раствора

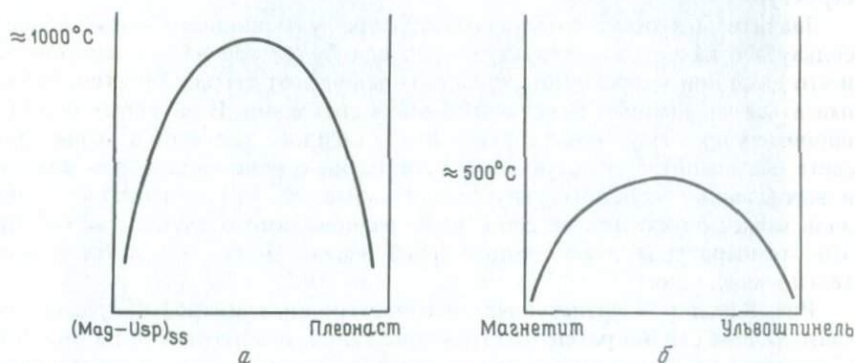
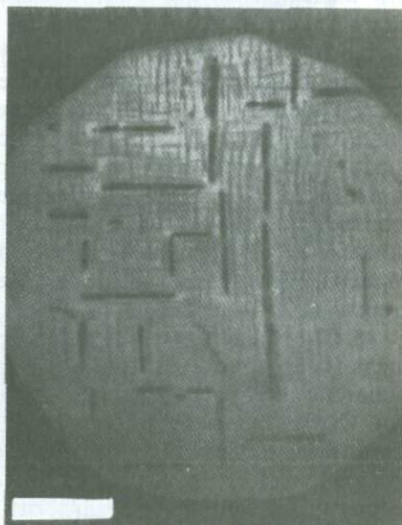


Рис. 8.17. Относительное положение температур сольвуса для двух шпинелевых систем: а – титаномагнетит – плеонаст и б – магнетит – ульвошпинель, ss – твердый раствор.

Рис. 8.18. Микрофотография в отраженном свете, на которой видны выделения пластинок плеонаста (черный цвет) в матрице магнетит-ульвошпинелевого твердого раствора. В матрице благодаря распаду на магнетит-ульвошпинелевом сольвусе развилась тонкая «структура ткани» (серый и белый цвета). Длина масштабной полоски 15 мкм. (Фото любезно предоставлено Прайсом.)



магнетит – ульвошпинель, который до более низких температур будет оставаться гомогенным. Рис. 8.18 изображает типичную микроструктуру, наблюдаемую в отраженном свете. Крупные пластинки представляют собой выделения плеонаста, тогда как матрица обнаруживает тонкую «структуру ткани», обусловленную распадом на сольвусе магнетит – ульвошпинель. В этом случае микроструктура, связанная с распадом плеонаста, вполне ясна, так как охлаждение происходило медленно. Учитывая, однако, что здесь возможны и гомогенная нуклеация, и спинодальный распад, при быс-

тром охлаждении можно ожидать образования более сложных микроструктур.

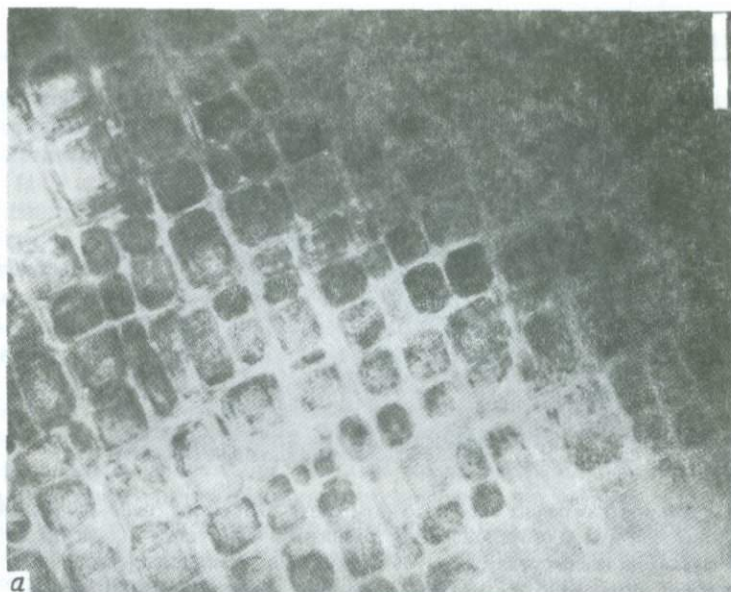
Значительно более низкая температура ульвошпинель-магнетитового сольвуса означает, что структуры распада будут гораздо более тонкими и что даже при умеренно быстром остывании этот твердый раствор может оказаться закаленным в метастабильном состоянии. В дайковых породах, например, промежуточные составы этого твердого раствора в отраженном свете оказываются гомогенными. Расчеты на основе параметров решетки и вычисленных констант упругости показывают, что когерентная спинодаль может опускаться на 200°C ниже равновесного сольвуса, так что при этих температурах даже спинодальный распад может протекать относительно медленно.

Рис. 8.19, *a* и *б* представляет две электронные микрофотографии, показывающие стадии развития структуры ткани, изображенной на рис. 8.18. Ульвошпинель выделялась, по-видимому, с помощью гомогенного механизма, образуя пластинки на плоскостях $\{100\}$. Дальнейший рост пластинок при падении температуры приводит к образованию решетки ульвошпинели с заключенными в ней блоками магнетита. Рис. 8.19, *б* показывает, что в центре крупной пластинки ульвошпинели (которая первоначально выделилась при более высокой температуре и содержала больше магнетита, чем тонкие пластинки) происходит вторичное выделение магнетита. Поверхности раздела между магнетитом и ульвошпинелью в этом случае, по-видимому, когерентные.

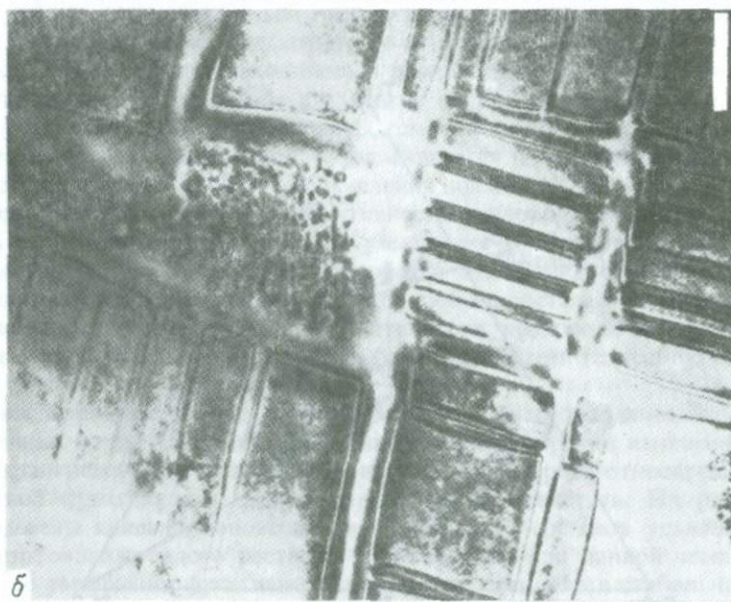
Из взаимоотношений между различными фазами распада можно получить богатую информацию относительно последовательности процессов, происходящих в широком температурном интервале. Наиболее полезны в этом плане, по-видимому, самые сложные микроструктуры, если понятии соответствующие процессы и их кинетика. Решение этой задачи затрудняется сложным химизмом многих шпинелей, и в настоящее время нам приходится довольствоваться качественными сравнениями относительных термических историй.

8.4.2. «Выделение» ильменита из железотитановых шпинелей. Ульвошпинель-магнетитовые твердые растворы очень часто содержат пластинки ильменита, который, по-видимому, выделялся на плоскостях $\{111\}$ шпинели. Структура, показанная на рис. 8.20, напоминает видманштеттовы фигуры в железных метеоритах, и в течение многих лет считали, что она свидетельствует о существовании обширного твердого раствора между сериями ульвошпинель-магнетит и ильменит-гематит. Составы этих фаз изображены на рис. 8.21.

Структуры упомянутых двух серий твердых растворов совершенно различны. В основе структуры твердого раствора ульвошпинель-магнетит лежит кубическая плотнейшая упаковка кислорода, тогда как в ильменит-гематитовом твердом растворе атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Между такими несхожими структурами можно ожидать лишь весьма ограниченной смесимости. Другое возможное объяснение заключается в том, что при высоких температурах структура ильменита переходит в структуру типа шпинелевой и тогда между двумя фазами



a



b

Рис. 8.19. Электронная микрофотография, изображающая две стадии развития структуры ткани в магнетит-ульвошпинелевой системе. а — разложение гомогенного твердого раствора с образованием богатых магнетитом участков (блоки) в богатой ульвошпинелью матрице, вероятно, по спинодальному механизму. Интрузия Ямакса, Канада. Длина масштабной полоски 0,2 мкм; б — развитие микроструктуры а приводит к укрупнению блоков магнетита в пластинчатой матрице ульвошпинели. В некоторых из более крупных пластин произошел вторичный распад богатой магнетитом шпинели. Дальнейшее укрупнение привело бы к оптически видимой структуре ткани, подобной показанной на рис. 8.18. Интрузия Таберг, Швеция. Длина масштабной полоски 0,2 мкм. (Фото любезно предоставлено Прайсом.)



Рис. 8.20. Микрофотография в отраженном свете структуры, напоминающей видманштеттовы фигуры и обусловленной развитием пластинок ильменита (белый и черный цвета) на плоскостях $\{111\}$ ульвошинелевой матрицы (серый цвет). Длина масштабной полоски 0,25 мм. (Фото любезно предоставлено Прайсом.)

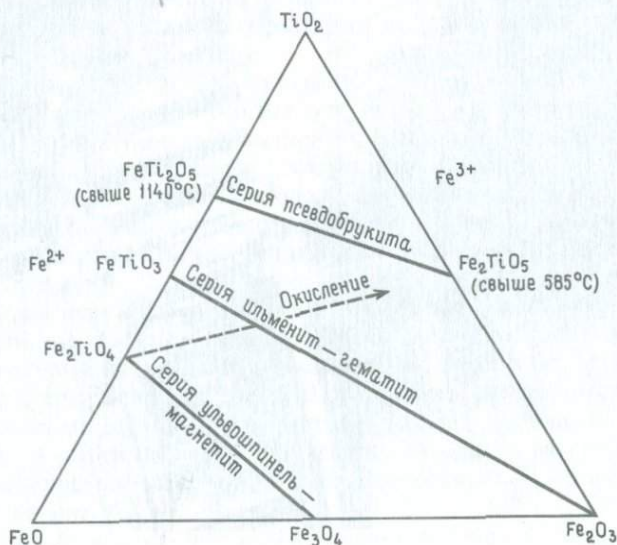


Рис. 8.21. Система железотитановых окислов с главными фазами и сериями твердых растворов. Пунктирная линия — тренд окисления.

образуются твердые растворы со шпинелевой структурой. Переход при охлаждении ильменитового конечного члена вновь в гексагональную упаковку действительно вызовет образование пластинок ильменита на плоскостях $\{111\}$ шпинели, так как на этих плоскостях слои атомов кислорода плотнейших упаковок параллельны и достигается наилучшее соответствие структур.

Экспериментальные исследования не подтвердили этой гипотезы, и растворимость ильменита в шпинелевой фазе оказалась слишком малой, чтобы можно было объяснить часто наблюдающиеся большие содержания ильменита. Попытки гомогенизировать пластинки ильменита не увенчались успехом, если при этом не менялся валовой состав с потерей кислорода.

Работа Баддингтона и Линдсли (1964) подтвердила, что этот тип структур «распада» не является результатом охлаждения однофазного твердого раствора до температур стабильного сольвуса. Они возникают в результате реакций окисления в твердом состоянии, когда фугитивность кислорода (или парциальное давление кислорода) превышает равновесную величину для конкретного магнетит-ульвошпинелевого состава.

В предыдущем разделе мы рассматривали поведение шпинелей, когда фазы сохраняли свою стехиометрию с отношением металл:кислород, равным 3:4, и поэтому находились в равновесии в смысле окисления или восстановления. Образование ильменита, однако, сопровождается изменением стехиометрии. При окислении, несмотря на то что отношение Fe:Ti остается постоянным, доля Fe^{3+} увеличивается и отношение металл:кислород понижается. Такой тренд окисления показан на рис. 8.21 пунктирной линией. На этой диаграмме фугитивность кислорода меняется, увеличиваясь слева направо, т.е. по мере увеличения содержания в фазах Fe^{3+} и уменьшения Fe^{2+} . Стабильность фаз в отношении окисления определяется фугитивностью кислорода, и для любого состава окисла равновесие устанавливается при заданных фугитивности кислорода и температуре. Выше этой фугитивности кислорода фаза будет иметь тенденцию к окислению, ниже — к восстановлению.

Окислительный распад, наблюдаемый во многих титаномагнетитах изверженных пород, получает объяснение при рассмотрении изменений фугитивности кислорода в остывающей интрузивной породе относительно равновесной фугитивности кислорода для титаномагнетита. На рис. 8.22, а изображены кривые равновесия двух различных составов ульвошпинель-магнетитового твердого раствора. Заметьте, что при данной температуре по мере увеличения фугитивности кислорода становятся стабильными составы с более высоким содержанием магнетита. На рис. 8.22, б проведены подобные же кривые для двух составов ильменит-гематитового твердого раствора. Наложением этих двух кривых мы находим точки пересечения, которые и определяют конкретные температуры и фугитивности кислорода, при которых эти два твердых раствора могут стабильно сосуществовать (рис. 8.22, в).

В остывающей изверженной породе фугитивность кислорода буферизуется присутствующими твердыми и флюидными фазами. Изменение фу-

гитивности кислорода будет следовать кривой соответствующего буфера, которая в общем может быть не такой крутой, как кривые равновесий, приведенные на рис. 8.22. Пример наложенной буферной кривой показан пунктирной линией на рис. 8.23. Пересечение этой линией охлаждения равновесных кривых в последовательности, ведущей к увеличению содержания магнетита, указывает на то, что будет происходить окисление и что, следовательно, будет «выделяться» ильменит-гематитовый твердый раствор соответствующего состава. На рис. 8.23 для простоты мы показали только две кривые равновесия для каждой фазы. Баддингтон и Линдсли вывели целое семейство кривых при малых сдвигах состава и таким образом определили равновесно сосуществующие составы ульвошпинель-магнетитового

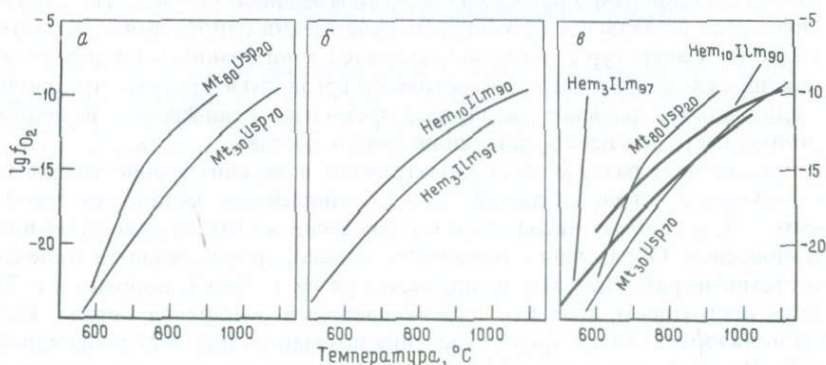


Рис. 8.22. *а*—кривые равновесия двух составов титаномagnetита в зависимости от фугитивности кислорода и температуры; *б*—кривые равновесия двух составов гематит-ильменитового твердого раствора в зависимости от фугитивности кислорода и температуры; *в*—наложение кривых из *а* и *б*. (По Баддингтону и Линдсли, 1964.)

и ильменит-гематитового твердых растворов для любой температуры и фугитивности кислорода. Эти кривые образуют основу геотермометров—кислородных барометров, которые можно применять к образовавшимся таким путем ильменит-титаномagnetитовым прорастаниям при условии, конечно, что в процессе окисления сохранялось равновесие. Следует заметить, что не все ильменит-титаномagnetитовые срastания образовались таким образом. Для некоторых структур более подходящим объяснением может быть одновременная кристаллизация. Вариации структур в таких прорастаниях недавно были широко исследованы Хаггерти (1976).

Наличие в шпинелях микроструктур, обусловленных явлениями окисления, добавляет еще одно измерение к информации, которая может быть получена при изучении этих минералов. Структурные соотношения между претерпевшими распад шпинелями и ильменитами со структурами «оксираспада» показывают относительную последовательность распада и окисления, сужая, таким образом, в какой-то мере неопределенность в определении температуры этих процессов. Более того, в таких системах, как

магнетит–ульвошпинель–плеонаст, раннее окисление при высоких температурах ведет к предпочтительной концентрации Al во вмещающей шпинели. В пределах дальности диффузии Al шпинель быстро достигает пересыщения, и твердые растворы плеонаста в непосредственной близости к пластинкам ильменита часто «вынуждены» распадаться.

Помимо использования в качестве индикаторов геологической истории эти процессы имеют важное значение для интерпретации магнитных свойств пород. Палеомагнитные исследования основаны на допущении, что Fe-Ti-окислы, присутствующие в породах, отражают состояние магнитного поля в момент своего образования. Распад и окисление изменяют магнитные свойства этих минералов. Хотя масштаб времени для этих про-

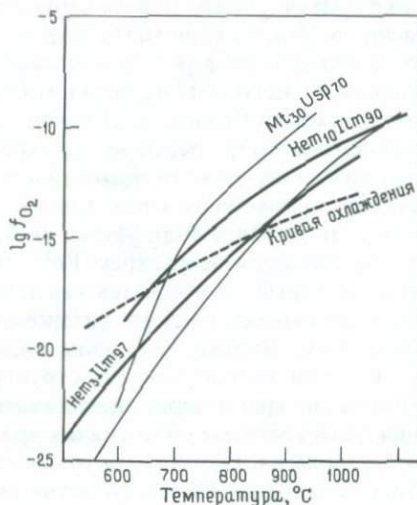


Рис. 8.23. Типичная буферированная кривая охлаждения (пунктирная линия), показывающая изменение фугитивности кислорода в зависимости от температуры, наложена на серию кривых равновесия, изображенных на рис. 8.22, в.

цессов обычно гораздо короче присущего магнитному полю Земли, все же в различной обстановке минералы подвергаются этим изменениям в большей или меньшей степени. Эволюция магнитной записи в породах, следовательно, неотделима от эволюции этих микроструктур.

8.5. Окислительный распад

Любой минерал-окисел, содержащий переходные металлы, которые могут существовать в более чем одном состоянии окисленности (например, Fe, Mn, Ti, Cr и т.д.), имеет поле стабильности, определяемое не только температурой и давлением, но также и фугитивностью кислорода. Влияние изменения фугитивности кислорода на химизм и структуру такого минерала может в общем виде рассматриваться так же, как и превращения, происходящие в результате изменений температуры и давления. Поскольку, однако, эти превращения сопровождаются изменением валового состава, механизмы их будут более сложными, с участием процессов диффузии между внешней и внутренней частями кристалла.

Хотя термин «окислительный распад» обычно применяется к образованию пластинок ильменита в титаномагнетите (см. разд. 8.4), пластинки могут образовываться при любом процессе окисления, когда продукт имеет некоторое структурное сходство с исходным минералом. В настоящее время механизмы таких процессов поняты еще недостаточно, и в отношении ильменитовых прорастаний в титаномагнетите часто возникают сомнения, связана ли конкретная структура с окислением, или же с одновременной кристаллизацией, а отсюда и вопрос о применимости геотермометра Баддингтона – Линдсли.

В условиях, близких к равновесным, нуклеация ильменита будет происходить преимущественно по границам зерен и трещинам. Если равновесие сохраняется, образующаяся структура может напоминать обрастания ильменитом зерен титаномагнетита, и очень мало – структуру распада. Такого рода обрастание в результате окисления требует, чтобы диффузия происходила из всего объема зерна титаномагнетита. При более низкой температуре, когда дальность диффузии сокращается, ильменит будет кристаллизоваться внутри зерен на плоскостях $\{111\}$. Такие ориентированные, или пластинчатые, вроски энергетически наиболее благоприятны после обрастаний по границам зерен, развитие которых приостанавливается при сокращении дальности диффузии внутри кристалла. Диффузия Ti в ильменит сопровождается окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} во вмещающем титаномагнетите, который обогащается магнетитом. Это обнаруживается по изменению оптических свойств титаномагнетита в зоне, окружающей каждую пластинку. Ширина этой зоны определяет дальность диффузии.

С точки зрения развития структуры срастания титаномагнетита и ильменита по краям зерен представляет ранние равновесные стадии окисления. Пластинчатые прорастания «распада» означают некоторое отклонение от равновесия. Однако, как отмечалось ранее (см. также обобщающую работу Хаггерти, 1976 г.), существуют структуры, которые могут возникать и при других процессах помимо окисления, и, следовательно, при их интерпретации необходима некоторая осторожность.

Термодинамические законы, управляющие поведением фазы при окислении, те же самые, что применялись к полиморфным превращениям и разделению фаз. Свободная энергия данного состава зависит от фугитивности кислорода. Когда фугитивность кислорода меняется, обладателем более низкой свободной энергии может оказаться другой состав или фаза, и система будет стремиться к изменению с тем, чтобы достигнуть этого состава. Кинетика таких изменений зависит от действующего механизма и температуры. Этот механизм в свою очередь может зависеть от того, насколько фугитивность кислорода отличается от равновесной величины, точно так же, как в обусловленном температурой превращении механизм может зависеть от степени переохлаждения или перегрева. Проиллюстрируем некоторые из этих положений наблюдениями над окислением оливина.

8.5.1. Окисление оливина. Окисление оливина в равновесных условиях управляется довольно сложным набором реакций, равновесия которых зависят от фугитивности кислорода, температуры и содержания железа

в оливине. Чтобы разобраться в процессах, которые могут происходить в природных оливинах, мы должны прежде всего обратиться к равновесной ситуации, описываемой набором линий на рис. 8.24.

Положения равновесных кривых на этой диаграмме как для реакций окисления (сплошные линии), так и для реакций восстановления (пунк-

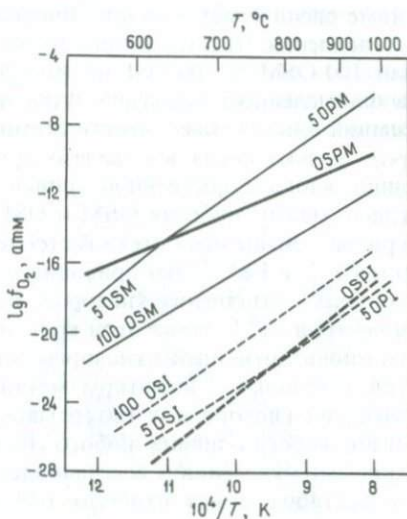


Рис. 8.24. Линии равновесия при окислении (сплошные линии) и восстановления (пунктирные линии) оливинов двух различных составов: Fa_{100} и Fa_5 . OSM — реакция окисления оливин \rightarrow кремнезем + магнетит; OPM — реакция окисления оливин \rightarrow пироксен + магнетит; OSI — реакция восстановления оливин \rightarrow кремнезем + железо; OPI — реакция восстановления оливин \rightarrow пироксен + железо. Линия, помеченная OSPM, разделяет поля OSM и OPM. (По Нитсану, 1974.)

тирные линии) показаны для двух составов с различными содержаниями фаялита: Fa_{100} (помечено цифрой 100 на линиях) и Fa_5 (помечено цифрой 5). Показаны следующие реакции:

Окисление: OSM оливин + $O_2 \rightarrow$ кремнезем + магнетит

OPM оливин + $O_2 \rightarrow$ пироксен + магнетит

Восстановление: OSI оливин \rightarrow кремнезем + железо + O_2

OPI оливин \rightarrow пироксен + железо + O_2

Здесь мы обратим внимание главным образом на кривые окисления.

Равновесное окисление оливина в кремнезем + магнетит для чистого фаялита (линия, обозначенная 100 OSM) происходит при более низких фугитивностях кислорода, чем для составов с меньшими содержаниями фаялита (например, 5 OSM). Окисление в пироксен + магнетит представляет собой реакцию, требующую более высоких фугитивностей кислорода и более высоких температур, которая в равновесных условиях происходит только в оливинах с более низким содержанием фаялита. Чистый фаялит в равновесных условиях не пересекает границы поля устойчивости ассоциации оливин + пироксен + магнетит. Fa_5 при более низких температурах и фугитивностях кислорода окисляется в кремнезем + магнетит (5 OSM), а при более высоких температурах и фугитивностях кислорода — в

пироксен + магнетит (5 OPM). Линия OSPM разделяет поля OSM и OPM.

В нижней половине диаграммы имеется аналогичный набор линий для реакций восстановления, причем чистый фаялит дает железо и кремнезем, тогда как при более низких содержаниях фаялита и более высоких температурах могут образовываться пироксен и железо.

Область стабильности оливина в окислительно-восстановительном режиме располагается между линиями равновесия реакций окисления и восстановления. Чистый фаялит будет, следовательно, стабилен между линиями 100 OSM и 100 OSI на рис. 8.24. Будучи, по-видимому, стабильным в определенном диапазоне фугитивности кислорода, любой железосодержащий оливин может иметь стехиометрическое отношение металл : кислород, только когда все железо присутствует в виде Fe^{2+} . Это возможно лишь вдоль единственной кривой на диаграмме $f_{O_2} - T$ (в данном случае где-то между линиями OSM и OSI), носящей название «стехиометрической кривой». Выше этой стехиометрической кривой будет происходить окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . Это приводит к отклонению от стехиометрии в сторону большего отношения кислород : катион и образованию вакансий металла и центров Fe^{3+} . Ниже этой кривой будет происходить восстановление, понижающее отношение кислород : катион и приводящее к появлению дефектов, связанных с избытком металла, например обусловленных наличием вакансий кислорода и интерстициальных катионов. Таким образом, поле стабильности оливина любого состава, лежащее между соответствующими кривыми окисления и восстановления, представляет собой область твердого раствора между наиболее обедненным катионами и обогащенным катионами оливинами, прежде чем происходит та или другая реакция. Считают, что до начала реакции окисления оливин способен содержать до 0,5 ат. % Fe^{3+} . Этот тип окисления и восстановления Fe^{2+} в пределах поля стабильности оливина называется гомогенным.

Описав в какой-то мере равновесную ситуацию, мы должны теперь более детально рассмотреть механизмы окисления оливина в природе и в условиях эксперимента.

а. Равновесное окисление. Вблизи равновесия содержание Fe^{3+} в оливине будет увеличиваться, пока не будет достигнута соответствующая кривая реакции окисления (OSM или OPM). Как только достигается равновесная для данной реакции фугитивность кислорода, скорость реакции значительно возрастает и начинается нуклеация новых фаз (допустим, пироксен-магнетит), приуроченная прежде всего к границам зерен и другим высокоэнергетическим очагам. Это приводит к образованию мирмеkitовых вростков этих двух фаз, внедряющихся в зерно оливина снаружи. Степень превышения параметров после пересечения линии равновесия, необходимая для протекания реакции, зависит от температуры.

б. Отклонения от равновесия. Скорость реакции окисления определяется как фугитивностью кислорода, так и температурой, от которой зависят разность свободной энергии между фазами и скорости диффузии. Если при охлаждении отклонение от равновесия увеличивается, а дальность диффузии сокращается, окисление будет проявляться в локальном масштабе, внутри кристалла.

Подобное изменение (от окисления по границам зерен до окислительного «распада» при падении температуры) уже отмечалось для титаномагнетита. В том случае возникала только одна новая фаза, тогда как при окислении оливина одновременно должны возникать две новые фазы, и структуры обеих значительно отличаются от исходного оливина. Это требует перестройки структуры, которая возможна на краях зерен или в дислоцированной структуре, но маловероятна в участках ненарушенной структуры оливина.

Существует ли другой механизм, если оливин сравнительно свободен от дислокаций? Ключ к ответу могут дать причудливые дендритовые вроски магнетита внутри пластинчатых участков, часто наблюдаемые

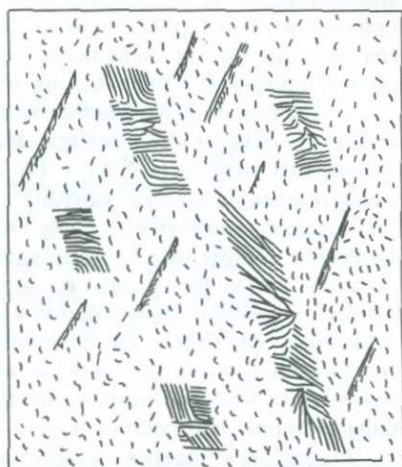


Рис. 8.25. Дендритовые окислы железа внутри пластинчатых выделений в оливине из расслоенной интрузии Рам. Зарисовка с оптической микрофотографии. Длина масштабной линейки 5,0 мкм.

в оливине (рис. 8.25). Хотя впервые они были описаны в оливинах из интрузии Рам почти 100 лет назад, недавние электронно-микроскопические исследования показали, что эти структуры фактически представляют собой эвтектоидные сростания магнетита и пироксена, образовавшиеся из единой фазы, первоначально слагавшей пластинку. Более того, были найдены подобные пластинки, не разложившиеся на пироксен и магнетит, а сложенные фазой, представляющей собой сверхструктуру оливина. Эти данные свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окислительного распада возникает фаза «окси-оливина». Она структурно близка вмещающему оливину и поэтому может образовывать правильно ориентированные пластинки предположительно оливиноподобной фазы, обогащенной Fe^{3+} . Такая сверхструктура может возникать при некоторых процессах упорядочения. На более поздней стадии эти пластинки могут разлагаться на пироксен и магнетит.

Законы, управляющие таким процессом, те же, что действуют и при образовании переходных фаз (разд. 5.4). Если равновесная структура,

вследствие структурных и кинетических ограничений, не может образоваться, кинетически более предпочтительным может быть возникновение переходной фазы, структурно более близкой к исходной фазе. Для полного понимания этих механизмов необходимы более детальные исследования, и в этом плане необходимо сделать несколько замечаний относительно экспериментов по окислению.

в. *Эксперименты по окислению и неравновесные процессы.* Из рис. 8.24 видно, что при 700°C , например, и при фугитивностях кислорода больше 10^{-17} атм чистый фаялит стремится к окислению в кремнезем + магнетит. Если фаялит нагреть до этой температуры в системе с высоким вакуумом, фугитивность кислорода достигнет $10^{-6} - 10^{-8}$ атм; это глубоко в пределах поля оливин + пироксен + магнетит. В этих условиях фаялит сильно метастабилен по отношению к обеим реакциям OSM и OPM, и механизм окисления может резко отличаться от действующего в условиях равновесия. Как мы уже подчеркивали раньше, в неравновесной области главную роль в процессах превращения играет кинетика.

За последнее десятилетие было выполнено много экспериментальных работ по окислению оливина. Нередко они проводились с нагреванием оливина на воздухе (т. е. $f_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} \approx 0,2$ атм). Типичные результаты обнаруживают очень сложную картину с образованием многофазных выделений, содержащих магнетит и (или) гематит с пироксеном и(или) различными формами кремнезема. Это не удивительно, если иметь в виду то обстоятельство, что оливин настолько сильно метастабилен по отношению практически к любому типу процесса окисления, что в зависимости от многих случайных факторов, оказывающих влияние на относительную кинетику соперничающих механизмов, может случиться почти все что угодно. Эти результаты могут не иметь никакого отношения к процессам, протекающим в природных условиях.

Чтобы разобраться в механизмах, действующих в таких метастабильных условиях, прежде всего необходимо изучить механизмы в условиях, настолько приближающихся к равновесным, насколько это возможно в эксперименте.

8.6. Распад в железосодержащем рутиле

В большинстве предыдущих примеров распада мы имели дело с поведением в процессе охлаждения, когда при высоких температурах стабилен твердый раствор, тогда как при низких температурах более стабильна ассоциация двух фаз, на которые он распадается. Нередко, однако, метастабильные фазы кристаллизуются при низких температурах либо как разупорядоченные формы, либо в виде твердых растворов. Образовавшийся таким путем метастабильный твердый раствор может сохраняться бесконечно долго, если температура ниже кинетического порога диффузии. Однако, если этот твердый раствор нагреть до более высоких температур, кинетика распада может оказаться более благоприятной и возможно разделение фаз.

Рутил TiO_2 , закристаллизовавшийся гидротермально приблизительно

при 450°C , обычно содержит до 1% Fe_2O_3 в качестве одной из главных примесей. Имеющиеся данные по фазовым равновесиям в этой системе показывают, что при низких температурах в рутиле может быть растворено очень мало Fe_2O_3 , хотя размер области несмесимости неизвестен. Возникает вопрос: может ли Fe_2O_3 в гидротермальном рутиле присутствовать в виде метастабильного твердого раствора? Недавние экспериментальные исследования подтверждают такую возможность.

На электронно-микроскопическом уровне эти железосодержащие рутилы представляются гомогенными. При отжиге в условиях высоких температур происходит распад, свидетельствующий о том, что первоначальная температура кристаллизации была ниже кинетического порога диффузии. Процесс распада охватывает много переходных стадий, которые завершаются образованием гематитовых (или титаногематитовых) пласти-

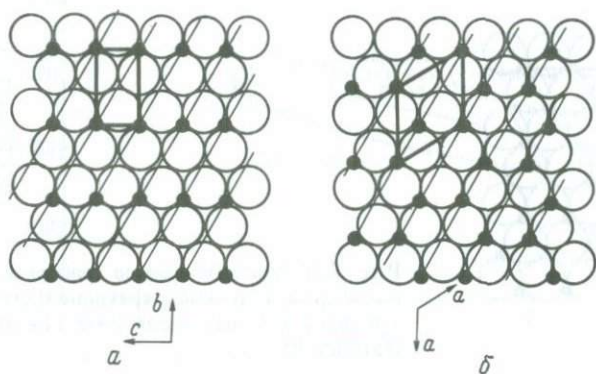


Рис. 8.26. *a*—идеализированный слой (100) структуры рутила, в которой сморщенные плоскости кислородных атомов разглажены таким образом, что получилась гексагональная плотнейшая упаковка. Черные кружки—катионы, а крупные белые кружки—атомы кислорода; *b*—распределение катионов в структуре гематита, где слои (0001) очень близки к гексагональной плотнейшей упаковке.

нок распада в рутиле. Здесь мы рассмотрим три аспекта этого процесса: механизм, кинетику и возможное геологическое приложение.

Прежде чем обсуждать механизм, с помощью которого гематит может выделяться из рутила, следует сравнить их структуры. Для наших целей мы можем считать, что структура рутила выводится из искаженной гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода с титаном в половине октаэдрических позиций. Это искажение сморщивает кислородные слои и создает тетрагональную структуру. Обычно она идеализируется с позиций плотнейшей упаковки, как показано на рис. 8.26, *a*. Структура гематита очень близка к гексагональной плотнейшей упаковке с катионами в двух третях октаэдрических позиций (рис. 8.26, *b*). Таким образом, в строении решеток этих фаз есть некоторое сходство, но эти структуры совершенно различны по способу упорядочения катионов среди октаэдрических пози-

ций, и между ними не может существовать заметного твердого раствора. На равновесных фазовых диаграммах их можно представить двумя фазовыми линиями, разделенными двухфазной областью.

8.6.1. Механизм распада. Когда в бинарной системе, конечные члены которой имеют несходные структуры, происходит распад, то, если прямая нуклеация равновесной фазы кинетически затруднена, могут образоваться переходные фазы. Эти законы обсуждались в разд. 5.4 и 6.3.2 и применялись к выделению авгита из ортопироксена (разд. 8.2.2.). Механизм выделения гематита из рутила — еще одна прекрасная иллюстрация этих законов, с образованием GP-зон и второй переходной фазы перед окончательным формированием гематита.

Образование GP-зон и их укрупнение уже были показаны на рис. 5.20 и 5.27. Они образуются в виде двух систем очень тонких когерентных пластинок, рассекающих структуру рутила и местами искажающих ее вслед-

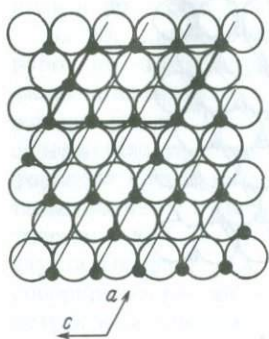


Рис. 8.27. Предполагаемое распределение катионов в промежуточной (переходной) структуре, образующейся при выделении гематита из рутила. (По Патнису, 1978.)

ствие различия состава. Вторая переходная фаза представляет собой сверхструктуру матричной структуры рутила. Ее элементарная ячейка моноклинна и часто сдвойникова, по-видимому, для снижения межповерхностного напряжения (ср. альбитовое двойникование в богатом Na компоненте пертитов). Эта сверхструктура должна возникать в связи с некоторым упорядочением в расположении избыточных катионов Fe^{3+} в основном каркасе рутила, предположительно показанном на рис. 8.27 и сопоставимом со структурами рутила и гематита (рис. 8.26). Эта структура, согласующаяся с данными электронной дифракции, также предполагает, что данная фаза характеризуется отношением катион : кислород, равным 2 : 3, т. е. имеет формулу $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$. Равновесная нуклеация гематита приводит к образованию пластинок, имеющих общие плоскости решетки с рутилом, что снижает межповерхностную энергию. Степень согласованности решеток выделяющейся фазы и матрицы ступенчато понижается в последовательности GP-зоны → переходная фаза → равновесная фаза.

8.6.2. Кинетика процесса распада. Соотношение между переходными фазами можно лучше оценить, рассмотрев сравнительную кинетику их образования. Рис. 8.28 представляет собой построенную по экспериментальным данным изотермическую TTT-диаграмму этих трех фаз. Кривые изобра-

жают начало нуклеации. Эта диаграмма иллюстрирует следующее:

1. Во всем диапазоне температур переходные фазы нуклеируют быстрее, чем равновесная фаза. Это связано с относительными величинами барьеров нуклеации для трех фаз.

2. Нижние части кривых имеют пологий наклон, что указывает на высокую энергию активации диффузии.

С помощью метода, описанного в разд. 6.3, эта энергия активации была оценена в $54,3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$. Непосредственным следствием низкого энергетического барьера нуклеации и высокой энергии активации диффузии будет быстрое протекание процессов распада при приближении к температурам сольвуса, но резкое наступление кинетического порога при понижении температуры. Наклон TTT -кривой для GP -зон показывает, что

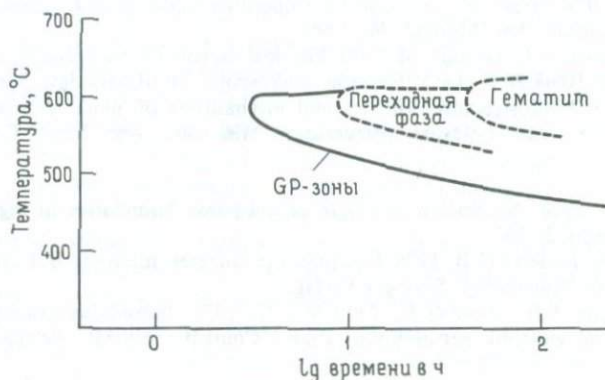


Рис. 8.28. Экспериментальная TTT -кривая процесса распада в железосодержащем рутиле. (По Патнису и Уилсону, 1978.)

при температурах ниже $\sim 450^\circ\text{C}$ заметного распада происходить не будет даже за очень длительное время.

Из сравнения кинетики нуклеации рассматриваемых трех фаз со степенью соответствия их решеток с решеткой матрицы непосредственно следует важнейшая характеристика имеющей место последовательности выделения: кристаллическая структура переходных фаз позволяет им достигнуть хорошего согласования решеток с решеткой матрицы, что значительно снижает межповерхностную свободную энергию критического нуклеуса. Это приводит к кинетике наблюдаемой последовательности.

8.6.3. Приложение к парагенезисам рутилов. Из TTT -диаграммы следует, что природный рутил, который до отжига был гомогенным, должен был образоваться ниже кинетического температурного порога возникновения GP -зон, т.е. при температуре около 450°C . Однако приложение этих результатов к природным системам требует осторожности. Мы уже отмечали сильное влияние следов элементов-примесей на скорость нуклеации пирита из пирротина (разд. 8.3). Более того, как на механизм нуклеации, так и на скорость диффузии существенное влияние может оказывать раз-

мер зерна. Наконец, присутствие газовых фаз в природных гидротермальных системах также может влиять на кинетику процесса диффузии. Таким образом, *ТТТ*-диаграмма представляет собой первый шаг к количественной оценке скоростей этих процессов, и, прежде чем можно будет делать обобщения, необходимо выяснить влияния этих других факторов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Lorimer G. W., Champness P. E. 1973. The origin of the phase distribution in two perthitic alkali feldspars. *Phil. Mag.* **28**, 1391.
- Owen D. C., McConnell J. D. C. 1974. Spinodal unmixing in an alkali feldspar. In: MacKenzie W. S., Zussman J. (eds.). *The Feldspars*. Manchester University Press. Manchester.
- Robin Y.-P. F. 1974. Stress and strain in cryptoperthite lamellae and the coherent solvus of alkali feldspars. *Am. Mineral.* **59**, 1299.
- Willaime C., Brown W. L., Gandais M. 1976. Physical aspects of exsolution in natural alkali feldspars. In: Wenk H. U. (ed.). *Electron microscopy in Mineralogy*. Springer-Verlag.
- Yund R. A. 1975. Microstructure, kinetics and mechanisms of alkali feldspar exsolution. In: Ribbe P. H. (ed.). *Feldspar Mineralogy*. Min. Soc. Am. Short Course Notes.
- 8.2
- Carpenter M. A. 1978. Nucleation of augite at antiphase boundaries in pigeonite. *Phys. Chem. Minerals* **2**, 237.
- Champness P. E., Lorimer G. W. 1976. Exsolution in silicates. In: Wenk H. U. (ed.). *Electron microscopy in Mineralogy*. Springer-Verlag.
- Lally J. S., Heuer A. H., Nord G. L., Christie J. M. 1975. Subsolidus reactions in lunar pyroxenes: an electron petrographic study. *Contrib. Mineral. Petrology* **51**, 263.
- Yund R. A., Hall H. T. 1970. Kinetics and mechanism of pyrite exsolution from pyrrhotite. *J. Petrol.* **11**, 381.
- 8.4
- Buddington A. F., Lindsley D. H. 1964. Iron titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.* **5**, 310.
- Haggerty S. E. 1976. Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In: Rumble D. (ed.). *Oxide Minerals*. Min. Soc. Am. Short Course Notes.
- Lindsley D. H. 1976. Experimental studies of oxide minerals. In: Rumble D. (ed.). *Oxide Minerals*. Min. Soc. Am. Short Course Notes.
- Price G. D. 1979. Microstructures in titanomagnetites as guides to cooling rates of a Swedish intrusion. *Geol. Mag.* **116**, 313.
- 8.5
- Nitsan U. 1974. Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Research* **79**, 706.
- 8.6
- Putnis A. 1978. The mechanism of exsolution of hematite from iron-bearing rutile. *Phys. Chem. Minerals* **3**, 183.
- Putnis A., Wilson M. M. 1978. A study of iron-bearing rutiles in the paragenesis $TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$. *Mineral. Mag.* **42**, 255.

В предыдущих главах мы обсудили примеры поведения минералов, которые, вообще говоря, можно было отнести к категориям полиморфных превращений или распада. В этом общем контексте могли интерпретироваться и отклонения от равновесного поведения. При обсуждении упорядочения катионов мы отмечали, что если за имеющееся время не могло быть достигнуто состояние стабильного равновесия, то могут метастабильно образоваться некоторые другие частично упорядоченные структуры. Подобным же образом, если распад стабильного конечного члена бинарной системы был заторможен, могли действовать иные механизмы разделения фаз, требующие меньших энергий активации. В этой главе мы кратко рассмотрим поведение некоторых минералов, в которых различия между полиморфными процессами и разделением фаз не столь определены. В сильно метастабильных условиях уже невозможно моделировать это поведение на моделях простого взаимодействия ближайших соседей так, как мы делали в гл. 4, когда впервые определили термодинамическое различие между упорядочением и распадом.

Мы не будем обсуждать никаких альтернативных моделей, которые могли бы описать такое поведение, а лишь повторим один из главных лейтмотивов этой книги: когда система далека от равновесия, кинетика действующих процессов важнее термодинамики стабильного состояния. Становится приемлемым любое понижение свободной энергии, и из всех возможных механизмов действует самый быстрый.

Четыре обсуждаемых в этой главе примера имеют одну общую черту — поведение регулируется кинетикой протекающих процессов. Это поведение может быть сложным и не вполне понятным, так что наши интерпретации довольно спекулятивны. Наша цель здесь — не обязательно дать ответы, но поставить вопросы и предложить пути их разрешения. Эти вопросы не просто касаются индивидуальных особенностей определенных минералов, а охватывают поведение многих обычных минералов, среди которых особое значение имеет плагиоклаз, вероятно, наиболее широко изученный минерал.

Вообще, чем сложнее химизм и структура твердого раствора, тем вероятнее образование метастабильных фаз в связи с возможностью большего числа конфигураций атомов. Если стабильное поведение известно, легче объяснять альтернативное поведение и появление сложных фаз. Ча-

сто, однако, нет общего согласия по вопросу о том, какое из состояний системы считать стабильным, если в течение геологического времени равновесие не достигается. Важной проблемой является выявление возможных конфигураций и оценка их относительной стабильности. Для этого в настоящее время нет прямых методов, а экспериментальное определение свободных энергий образования затрудняется тем обстоятельством, что метастабильные процессы часто приводят к образованию сложных прорастаний. Один из подходов, который мы используем, — изучить минералы в различной геологической обстановке и определить, до какой степени возможно установление нового равновесия в этих микроструктурах. Другой подход — интуитивно предположить идеально равновесное поведение и затем интерпретировать наблюдаемое поведение с точки зрения тенденции достижения этого равновесия.

9.1. Поведение кубанита CuFe_2S_3 при превращениях

В качестве нашего первого примера мы возьмем кубанит, потому что он отличается сравнительно простым поведением, включающим тем не менее изменение структуры, упорядочение и распад. Более того, хорошо известно его низкотемпературное состояние. Проблема состоит в том, что превращение из низкотемпературной формы в высокотемпературную экспериментально не реверсируется. Вместо обратного превращения в низкий кубанит высокий кубанит при охлаждении, по-видимому, выделяет халькопирит, что многократно наблюдалось. Причина такого любопытного поведения может быть связана с ограничениями, которые накладываются на происходящие превращения.

9.1.1. Структура кубанита. Выше $\sim 210^\circ\text{C}$ кубанит CuFe_2S_3 попадает в обширное поле высокотемпературного твердого раствора в центре фазовой диаграммы системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ (рис. 3.12). Структура этого твердого раствора представлена кубической плотнейшей упаковкой атомов серы с переменными количествами Cu и Fe , разупорядоченными среди тетраэдрических позиций. Эта структура аналогична сфалеритовой, которая охарактеризована в разд. 3.2.3. В этом поле твердого раствора высокий кубанит имеет один определенный состав.

В природе кубанит встречается в низкотемпературной форме, часто в виде пластинок распада в халькопирите. Природный низкотемпературный кубанит имеет, однако, структуру, основанную на гексагональной плотнейшей упаковке атомов серы, в которой Cu и Fe упорядоченно размещены среди тетраэдрических позиций. Эта структура соответствует структуре вюртцита, где упорядочение катионов приводит к образованию ромбической сверхструктуры вюртцитовой подъячейки. Структура низкого кубанита описана и показана в разд. 3.2.1.

Эта ромбическая фаза при нагревании испытывает серию превращений. Прежде всего катионы разупорядочиваются по структуре с гексагональной плотнейшей упаковкой. Чтобы различать эти формы, мы будем употреблять термины «упорядоченный низкий кубанит» и «разупорядоченный низкий кубанит». При несколько более высокой температуре ($\sim 210^\circ\text{C}$) низкий

кубанит претерпевает радикальное превращение, заключающееся в изменении характера плотнейшей упаковки серы. В результате получается разупорядоченная структура с кубической плотнейшей упаковкой, называемая высоким кубанитом.

В то время как превращение порядок–беспорядок между двумя формами низкого кубанита легко обратимо, основной структурный переход между низким и высоким кубанитом необратим. Хотя переход плотнейшей упаковки серы из гексагональной в кубическую при нагревании происходит сравнительно быстро, при охлаждении он сильно заторможен, и в экспериментальных условиях это превращение никогда не удается реверсировать. Таким образом, перед нами ситуация, когда высокий кубанит не может вернуться в свое низкоэнергетическое состояние и вынужден искать другие пути для снижения свободной энергии.

9.1.2. Метастабильное поведение высокого кубанита. Прежде всего следует заметить, что любое поведение, кроме обратного превращения в низкий кубанит, представляет собой альтернативное метастабильное поведение. Затем мы должны задаться вопросом: каковы эти возможные альтернативы? Одна из особенностей сульфидных твердых растворов состоит в том, что при охлаждении, даже с высокими скоростями, наблюдается тенденция к преимущественному проявлению некоторых форм упорядочения катионов или вакансий. Мы уже видели это в поведении халькопиритов с избыточным металлом (разд. 7.4). Упорядочение в сульфидах – гораздо более быстрый процесс, чем радикальное изменение структуры, так что можно ожидать, что в высоком кубаните будет происходить какое-то упорядочение катионов.

Это приводит нас к следующему положению: при заданном распределении катионных позиций не все составы могут образовать упорядоченную структуру. В структуре с кубической плотнейшей упаковкой серы при отношении $\text{Cu}:\text{Fe}$, равном 1:2, упорядоченная структура просто геометрически невозможна без образования большой громоздкой гексагональной сверхструктуры. Не касаясь всех деталей (которые можно найти в первоисточниках, приведенных в списке литературы), мы можем заключить, что из-за упорядочения в этом составе симметрия кубической подрешетки не допускает образования простых сверхструктур. Следовательно, для высокого кубанита упорядочение в качестве альтернативного превращения не подходит.

Состав, который путем упорядочения катионов может образовать простую сверхструктуру, – это CuFeS_2 . В структуре халькопирита элементарная ячейка просто удваивается (рис. 2.4). Эксперименты подтвердили, что при охлаждении высокого кубанита из него выделяется фаза со структурой халькопирита. Рис. 9.1 иллюстрирует этот процесс на серии электронных микрофотографий. Рис. 9.1,а представляет разупорядоченную фазу высокого кубанита, где узор линий отражает структуру дислокаций. На этих дефектах в экспериментах с быстрым (~ 5 мин) охлаждением в первую очередь происходит гетерогенная нуклеация халькопирита (рис. 9.1,б), при более низких температурах сменяемая гомогенной нуклеацией по всему объему кристалла (рис. 9.1,в). Если охлаждение значительно более медлен-

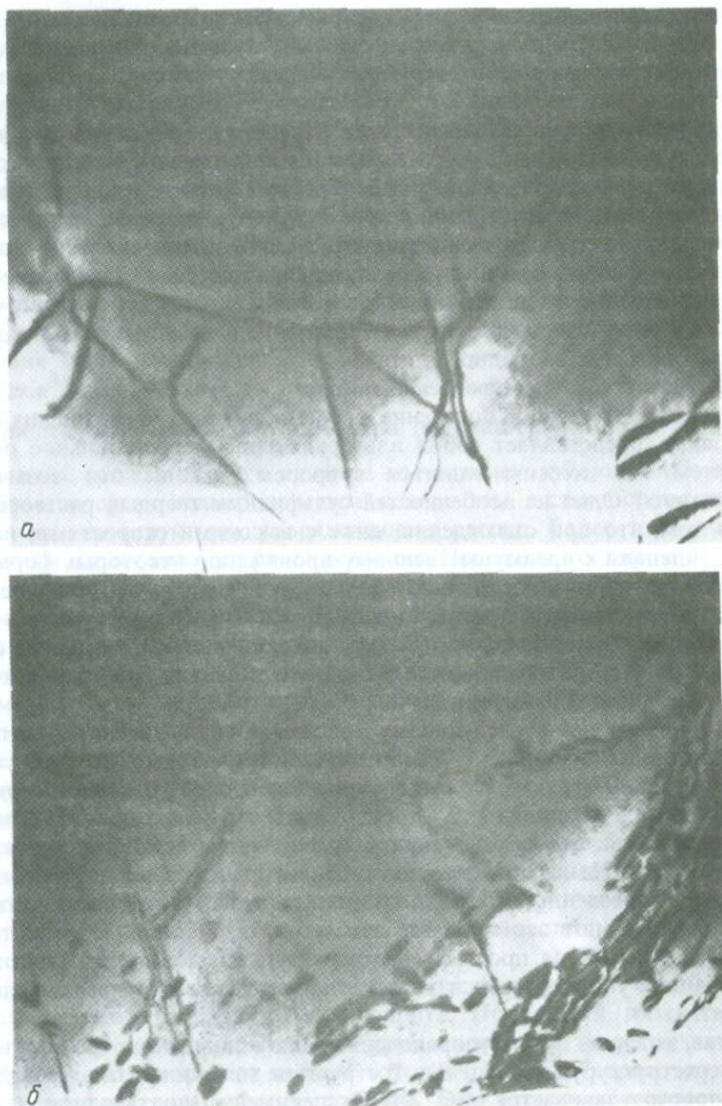


Рис. 9.1. Серия электронных микрофотографий, иллюстрирующих поведение высокого кубанита при охлаждении. На всех фотографиях изображен один и тот же участок кристалла. *а* – разупорядоченный высокий кубанит. Линии представляют собой дислокации; *б* – гетерогенная нуклеация пластинок халькопирита на дефектах;



в — гомогенная нуклеация по всему кристаллу, которая происходит вслед за гетерогенной. Эта последовательность (от а до в) наблюдается при относительно быстром охлаждении; г — при более медленном охлаждении пластинки халькопирита образуют более грубую микроструктуру. Длина масштабной полоски 0,2 мкм.

ное (~ 5 ч), пластинки халькопирита могут образовать более грубую микроструктуру (рис. 9.1, з).

В этом халькопирите, по-видимому, возможна некоторая степень разупорядоченности, так что состав может слегка отклоняться от стехиометрии CuFeS_2 . Тем не менее наблюдаемое выделение его из высокого кубанита указывает на то, что движущей силой этого процесса является снижение свободной энергии, связанное с упорядочением катионов. Невозможность этого в составе CuFe_2S_3 неизбежно приводит к выделению другого упорядоченного состава. Матричная фаза остается в разупорядоченном состоянии.

Поведение кубанита можно обобщить с помощью схематических диаграмм свободная энергия—состав для упорядоченного халькопирита, упорядоченного низкого кубанита и разупорядоченного кубического твердого

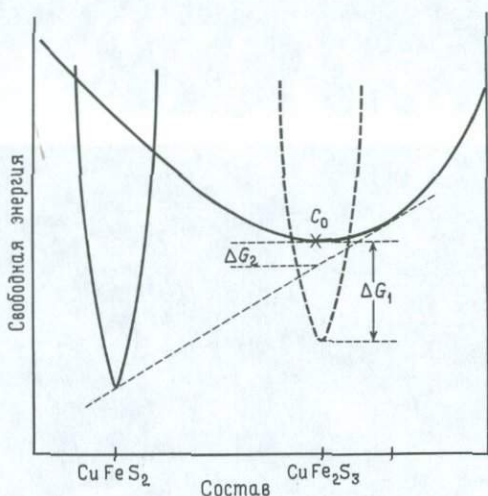


Рис. 9.2. Схематическая диаграмма свободная энергия—состав для упорядоченного халькопирита, низкого кубанита (пунктирная линия) и разупорядоченного твердого раствора при низкой температуре. Общая касательная к кривым халькопирита и твердого раствора показывает снижение свободной энергии ΔG_2 , связанное с выделением халькопирита, по сравнению с ΔG_1 —снижением свободной энергии при превращении в стабильный низкий кубанит.

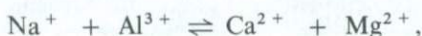
раствора при низких температурах (рис. 9.2). Наибольшее снижение свободной энергии (ΔG_1) высокого кубанита (C_0 на рисунке) достигается при превращении в низкий кубанит. Так как последнее слишком заторможено кинетически, выделение халькопирита представляет собой альтернативный вариант поведения, который, хотя и сопровождается гораздо меньшим общим снижением свободной энергии (ΔG_2), зато представляет собой относительно быстрый процесс.

Это описание поведения кубанита, так же как и наш предыдущий пример упорядочения в обогащенном металлом халькопирите, свидетельствует о том, что, по крайней мере во временной шкале эксперимента, метастабильные процессы играют большую роль в поведении этого твердого раствора сульфидов железа и меди.

9.2. Упорядочение и распад в омфациите

Омфациит-пироксен, обычно образующийся в породах, метаморфизованных в условиях высоких давлений и низких температур фации голубых сланцев, где максимальные температуры кристаллизации 450–550°C. Омфациит встречается также в более высокотемпературных эклогитовых породах. Минералы, кристаллизующиеся при относительно низких температурах, ниже равновесных температур упорядочения, могут метастабильно сохранять значительную степень разупорядоченности, и, если разупорядоченность или превращения распада при этих температурах замедлены, равновесие может не достигаться во время охлаждения минерала. Более того, процессы, происходящие в таких высокометастабильных условиях, регулируются скорее кинетикой, чем термодинамикой.

Омфацииты образуют поле составов, лежащее приблизительно посередине между составами конечных членов диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$. Ионы Ca и Na занимают большие позиции M2, тогда как Mg и Al располагаются в позициях M1. Поле составов омфациита образуется в результате парного замещения катионов



а также некоторого замещения Al^{3+} на Fe^{3+} и Mg^{2+} на Fe^{2+} в октаэдрических позициях (рис. 3.23). Когда катионы полностью разупорядочены, омфациит имеет структуру, близкую к диопсидовой.

9.2.1. Схемы упорядочения омфациита. Присутствие структуры антифазных доменов в природных омфациитах из многих районов развития голубых сланцев свидетельствует о том, что они кристаллизовались в более или менее разупорядоченном состоянии, а затем происходили превращения упорядочения катионов, снижающие таким образом симметрию. В этом поле составов существует, однако, много возможных схем упорядочения, а сложность микроструктур омфациитов показывает, что даже в пределах монокристалла может быть прослежен не один путь превращения. Эта сложность исключительно затрудняет определение конфигурации катионов в упорядоченном омфациите, так как количественные методы анализа структур требуют отдельного гомогенного кристалла фазы. Мы можем, однако, предложить множество возможных конфигураций, удовлетворяющих наблюдаемым данным электронной дифракции.

Если примем состав омфациита $\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$, то имеются следующие возможности:

1. Прежде всего следует заметить, что вопросы баланса заряда не допускают образования полностью упорядоченной структуры, в которой опре-

деленные катионы поочередно занимали бы определенные позиции. Единственная возможность — чередование слоев жадеитового и диопсидового составов. Еще немного, и это будет выглядеть как процесс распада, при котором твердый раствор омфациита при низких температурах распадается на фазы конечных членов. Является ли тесная смесь жадеитовых и диопсидовых слоев более стабильной при низких температурах, чем полностью разделенные фазы, неизвестно, но этот вопрос в отношении многих минералов возникает снова и снова и будет еще рассматриваться ниже.

2. Если Al^{3+} и Mg^{2+} занимают чередующиеся позиции M1, то для сохранения баланса заряда чередующиеся позиции M2 должны статистически заниматься $1/3 Na^{2+}/3 Ca$ и $2/3 Na^{1+}/3 Ca$. Следовательно, на атомном уровне катионы Na, Ca не могут быть полностью упорядочены, и можно ожидать, что Na^{+} будет пользоваться некоторым преимуществом в занятии позиций, ближайших к позициям Al^{3+} . Аналогично, если бы Na^{+} и Ca^{2+} были полностью упорядочены в позициях M2, позиции M1 были бы статистически заняты $1/3 Al^{2+}/3 Mg$ и $2/3 Al^{1+}/3 Mg$.

Данные электронной дифракции свидетельствуют о том, что в различных участках отдельных кристаллов омфациита может действовать множество разных схем упорядочения, сосуществующих в исключительно тонком масштабе.

В ситуации, когда имеется множество упорядоченных или частично упорядоченных фаз с очень близкими свободными энергиями, а упорядочение происходит в метастабильных условиях, путь, по которому пойдет превращение, будет зависеть от кинетики каждого процесса упорядочения. Более того, как отмечалось раньше, природные омфацииты занимают некоторую область составов, и этот фактор, так же как и первоначальное состояние упорядоченности в омфациите, может стать очень важным параметром, влияющим на природу конечного продукта.

9.2.2. Упорядочение и распад. Любое превращение, происходящее в омфациите после его кристаллизации, будет сопровождаться некоторой диффузией Al (+ Fe), Mg, Na, Ca. Превращения, требующие более дальней диффузии этих катионов, в этих низкотемпературных условиях будут исключительно медленными, и можно ожидать, что превращения упорядочения будут более быстрыми, чем переходы с разделением фаз.

Микроструктуры омфациита часто обнаруживают присутствие пластинчатых выделений омфациита в омфациитовой же матрице, причем одна или обе фазы могут быть упорядоченными. Соотношения между антифазными границами и пластинками распада показывают, что во многих случаях сначала по всему кристаллу происходит упорядочение, а за ним следуют процессы распада (рис. 9.3).

Любой процесс упорядочения, который в какой-то степени определяет даже содержимое некоторых позиций, должен по своей природе ограничивать состав образующейся фазы. Степень упорядоченности, которая может быть достигнута при полиморфном превращении упорядочения, будет зависеть от валового состава омфациита, так же как и от его геологической истории. При некоторых составах образуется единственная частично упорядоченная фаза. При другом составе достижимая степень упорядоченно-

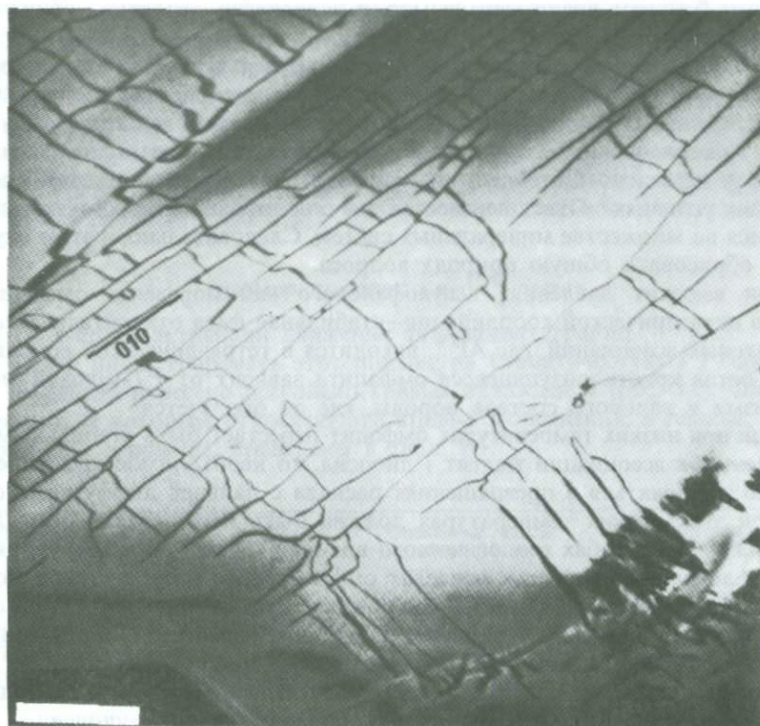


Рис. 9.3. Электронная микрофотография омфациита, иллюстрирующая соотношение между тонкими пластинками распада [ориентированы параллельно (010)] и границами антифазных доменов (расположенными приблизительно перпендикулярно к ним). Эта микроструктура свидетельствует о том, что образованию антифазных доменов (в результате упорядочения) предшествовало образование пластинок. Длина масштабной полоски 0,5 мкм. (Фото любезно предоставлено Карпентером.)

сти может быть меньше, и в подходящих геологических условиях образовавшаяся первой частично упорядоченная фаза разлагается по механизму разделения фаз на участки с составами, которые могут достигнуть более упорядоченных структур. В некоторых случаях упорядоченной может быть только одна из этих фаз, в то время как другая, содержащая «отверженные» катионы, остается разупорядоченной. В других случаях обе фазы могут быть частично упорядочены.

Это пример, когда свободная энергия разупорядоченной фазы снижается за счет превращений как упорядочения, так и распада. Упорядочение, по причине более благоприятной кинетики, обычно предшествует распаду, тогда как процессы распада могут последовательно преобразовать частично упорядоченные участки в составы, которые достигают более высокой степени упорядоченности. В пределах этой общей схемы, по-видимому,

действует большое число механизмов, и равновесие, вероятно, никогда не достигается.

9.2.3. Стабилен ли омфациит при низких температурах? В атмосферных температурных условиях стабильное равновесное состояние омфациита не наблюдалось. Это ставит вопрос о соотношениях стабильности между частично упорядоченной структурой омфациита и конечными членами жадеит + диопсид. Стабилен ли омфациит относительно этой пары в данных условиях? Ответ неизвестен, но с подобным вопросом мы сталкиваемся во множестве минеральных систем. Следовательно, в этом случае стоит обрисовать общую природу вопроса.

При высоких давлениях глаукофанового метаморфизма омфациит с Al^{3+} в октаэдрической координации – стабильная фаза относительно полевошпатовых ассоциаций, где Al^{3+} находится в тетраэдрической координации. Состав кристаллизующегося омфациита зависит от *PT*-условий метаморфизма и валового состава породы, где он образуется.

Если при низких температурах омфациит перестает быть стабильным по отношению к ассоциации жадеит + диопсид, то необходимое превращение должно заключаться в превращениях распада с дальней диффузией, которая при этих низких температурах должна быть исключительно медленной, даже в масштабах геологического времени. Таким образом, упорядочение и локальный распад в пределах омфациитового поля составов могут рассматриваться как метастабильное поведение по отношению к образованию ассоциации жадеит + диопсид. Наоборот, частично упорядоченные структуры омфациита, геометрически возможные для средних составов между этими конечными членами, могут представлять минимумы свободной энергии, лежащие ниже таковых для ассоциации жадеит + диопсид.

Каким бы ни было истинное положение вещей, наблюдаемый в природных омфациитах очень широкий спектр микроструктур вряд ли отражает стабильное равновесное состояние. Следовательно, любое соотношение между омфациитом и другими минералами должно также рассматриваться с точки зрения метастабильных процессов.

9.2.4. Микроструктуры омфациита как индикаторы времени и температуры метаморфизма. Детальные наблюдения микроструктур омфациита, проведенные Карпенгером, показали, что несмотря на сложность часто наблюдающихся антифазных структур и структур распада, омфацииты из различной геологической обстановки обладают вполне определенными микроструктурными особенностями, которые можно использовать в качестве индикаторов термической истории. Во многих кристаллах имеются правильные структуры антифазных доменов, однородные по размеру и, по-видимому, характерные для конкретной обстановки.

Поскольку процесс упорядочения протекает в условиях значительного переохлаждения, первоначальный размер антифазных доменов, вероятно, очень мал и практически не зависит от температуры кристаллизации или состава. Укрупнение этих доменов снижает свободную энергию, связанную с границами доменов, и зависит от температуры и времени. В этих условиях процесс упорядочения происходит быстро по сравнению с укрупнением доменов, которое связано с большей дальностью диффузии. Дли-

тельный отжиг при более высоких температурах должен привести к образованию более крупных антифазных доменов, чем кратковременный отжиг или отжиг при более низких температурах.

Хотя кинетика укрупнения антифазных доменов в омфациите пока не изучена, укрупнение доменов — это процесс, регулируемый диффузией, и, если возможно независимо определить температуру кристаллизации, сопоставление размеров антифазных доменов можно использовать для сравнения термической истории образцов. В общем для идеального изотермического роста

$$(\text{размер домена})^2 \propto e^{-Q/RT} \cdot \text{время},$$

где Q — энергия активации движения антифазных границ.

Чтобы иллюстрировать этот подход, на схематическую TTT -диаграмму омфациита нанесено несколько кривых охлаждения (рис. 9.4). Описание образцов, к которым относятся эти кривые охлаждения, и данные, на которых они основаны, приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Местность	Оцененные максимальные P - T -параметры	Размер антифазных доменов
1. Южная Африка (эклогит в кимберлитовой трубке)	$P \approx 30$ кбар $T \approx 1000^\circ\text{C}$	Разупорядоченный (нет доменов)
2. Голубые сланцы из Рашен-Ривер	$P \approx 6\text{--}7$ кбар $T \approx 400^\circ\text{C}$ (?)	50 Å
3. Район Церматт, Западные Альпы (голубые сланцы)	$P < 10$ кбар $T \approx 580\text{--}600^\circ\text{C}$	≤ 100 Å (каймы) Ядра кристаллов разупорядочены
4. Комплекс Ред-Вайн, Канада (голубые меланократовые гнейсы)	$P \approx 6\text{--}8$ кбар $T \approx 600\text{--}700^\circ\text{C}$	300–400 Å
5. Сайрос, Греция (голубые сланцы)	$P \approx 13$ кбар $T \approx 450\text{--}500^\circ\text{C}$	300–500 Å
6. Район Тауерн, Восточные Альпы (эклогиты)	$P \approx 18\text{--}20$ кбар $T \approx 580\text{--}600^\circ\text{C}$	500 Å–0,2 мкм

По неопубликованным данным Карпентера.

9.3. Проблема пирротина

При относительно высоких температурах система Fe—S состоит только из двух сульфидных фаз: пирротина Fe_{1-x}S и пирита FeS_2 (см. разд. 3.2.2 и 8.3). Пирротин имеет структуру с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов серы и катионами в октаэдрических позициях. Появление вакансий в этих октаэдрических позициях приводит к образованию твердых растворов с обедненными Fe составами, при высоких температурах эти вакансии разупорядочены. При низких температурах, однако, разупорядоченное состояние нестабильно, и проблема пирротина, по существу, сводится к выяснению того, что же стабильно при низких

температурах и до какой степени в природе низкотемпературных фаз, образующихся при охлаждении, играет роль кинетика.

В низкотемпературных условиях ситуация очень сложна, и как в природе, так и в эксперименте обнаружено большое число фаз с пирротиновыми сверхструктурами. Эти сверхструктуры возникают при каком-либо упорядочении вакансий, и в общем можно считать, что минимум электростатической энергии достигается тогда, когда вакансии расположены с максимально возможным разделением. Данные экспериментальных работ говорят

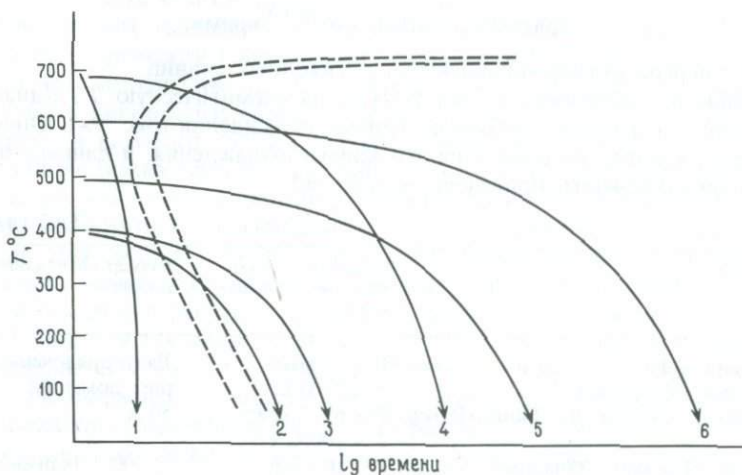


Рис. 9.4. Схематическая *TTT*-диаграмма, показывающая термические истории омицитсодержащих пород, определенные по размерам антифазных доменов и нанесенные для сравнения в виде простых кривых охлаждения от максимальных температур метаморфизма. Пунктирные *S*-образные кривые представляют начало и конец упорядочения. (По Карпентеру.)

о том, что практически каждый состав пирротина может достичь какой-либо формы упорядочения вакансий и что это превращение упорядочения совершается очень быстро. С этим связано существование большого числа возможных упорядоченных (или частично упорядоченных) фаз.

Начнем с рассмотрения двух составов конечных членов пирротиновой серии. Богатый Fe конечный член FeS не имеет вакантных позиций (за исключением случайных дефектов), а наибольшим дефицитом Fe характеризуется состав Fe_7S_8 .

9.3.1. FeS и Fe_7S_8 . Ниже 140°C FeS (троилит) испытывает простое превращение замещения и образует сверхструктуру, в которой ось *c* высокотемпературной формы удваивается (отсюда название «*2c*-сверхструктура»). Этот конечный член строго стехиометричен, и при температуре ниже этого превращения между структурой *2c* и другими пирротинами, имеющими дефицит Fe, существует разрыв смесимости.

При низких температурах в Fe_7S_8 может быть достигнута высокая степень упорядоченности размещения вакансий (рис. 3.10). Эти вакансии приурочены к чередующимся слоям и упорядочиваются в пределах этих слоев таким образом, что удаляются друг от друга на примерно равные и максимально возможные расстояния. В этом смысле Fe_7S_8 – уникальный состав, так как отношение железо : сера допускает возможность такого упорядоченного расположения вакансий. Данная сверхструктура имеет учетверенную ось c по сравнению с разупорядоченной ячейкой и называется сверхструктурой 4с.

Хотя для этого состава возможна полностью упорядоченная структура, очень быстрое охлаждение разупорядоченного Fe_7S_8 может привести к большому числу ошибок в укладке заполненных и содержащих вакансии слоев. Такие ошибки могут вызывать образование различных сверхструктур, а поскольку мы имеем дело фактически с одним измерением (т.е. с тем, в котором происходит укладка), структура отличается большой гибкостью в смысле приспособления к различным возможным расположениям. Дальнейшее влияние быстрого охлаждения проявляется в образовании тонкой структуры антифазных доменов, которая может породить большое число неконсервативных границ (рис. 5.35), а отсюда и отклонения от идеального состава Fe_7S_8 для сверхструктуры 4с. Мы хотим обратить внимание на то, что даже при этом «благоприятном» составе получить полностью упорядоченную низкотемпературную фазу строго ограниченного состава можно только при сравнительно медленном охлаждении. В промежуточных между FeS и Fe_7S_8 составах проблемы структур антифазных доменов и различного рода ошибки или сбои в укладке становятся гораздо более острыми.

9.3.2. Упорядоченные структуры в пирротинах промежуточного состава. Упорядоченные структуры промежуточных пирротиннов геометрически возможно построить путем прибавления дополнительных катионных слоев к структуре Fe_7S_8 . Это сохраняет упорядоченное расположение вакансий при увеличении содержания железа. Например, сверхструктура 4с может быть обозначена следующей последовательностью слоев:



где F – полный слой, а D_a, D_b, D_c, D_d – четыре слоя с различным положением вакансий, как показано на рис. 9.5, а.

Вкладывая в определенном порядке дополнительные полные слои, можно получить различные сверхструктуры и составы. Например, последовательность слоев



приводит к сверхструктуре 5с и составу Fe_9S_{10} (рис. 9.5, б). Последовательность слоев



дает сверхструктуру 6с и состав $Fe_{11}S_{12}$ (рис. 9.5, в).

Ясно, что при некоторых составах возможны относительно хорошо упорядоченные структуры такого рода, хотя, если мы попытаемся вывести схему упорядочения, скажем, для $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, сверхструктура становится более сложной (с периодичностью $11c$) и довольно близкой к смеси Fe_9S_{10} и $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. Фактически любой пирротиновый состав может достичь какой-то степени упорядочения, хотя получающиеся сверхструктуры очень громоздки и могут иметь периодичность по оси c , не выражающуюся целым числом. Поскольку эти структуры становятся более сложными, число различных типов антифазных доменов и вариантов укладки сильно увеличи-

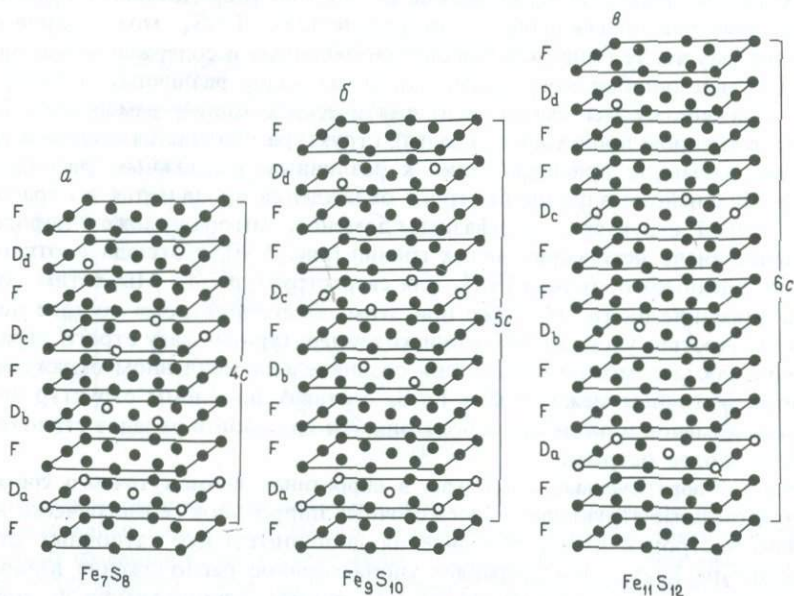


Рис. 9.5. Схемы, иллюстрирующие упорядоченное распределение вакансий в структуре $4c$ состава Fe_7S_8 (а), структуре $5c$ состава Fe_9S_{10} (б) и структуре $6c$ состава $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ (в). Черные кружки—атомы Fe, светлые—вакантные позиции. Показаны только катионные слои.

вается. Для такого состава, как $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, возможно множество различных структур, каждая с определенной степенью упорядоченности, и образующаяся в этих обстоятельствах структура будет, по-видимому, зависеть от скорости охлаждения, причем наивысшая степень организации достигается при самом медленном охлаждении.

В природных пирротинах среднего состава описано много различных сверхструктур и нередко можно встретить маленький кристалл, представляющий собой тесное когерентное срастание большого числа фаз. Другими словами, даже за геологическое время равновесие не было достигнуто. Следовательно, нет ничего удивительного в том, что низкотемпературные соотношения стабильности остаются противоречивыми.

9.3.3. Поведение при охлаждении пирротиновых твердых растворов. Начнем с гипотезы о том, что ассоциация $\text{FeS} + \text{Fe}_7\text{S}_8$ (т.е. структура $2c + 4c$) при низких температурах имеет более низкую свободную энергию, чем промежуточные сверхструктуры, и рассмотрим возможное поведение пирротинового твердого раствора в этом случае. Эта гипотеза основана на том, что и FeS , и Fe_7S_8 — хорошо организованные структуры, что должно сочетаться с минимумами свободной энергии. Промежуточные составы, не способные достичь такого же уровня организации, вероятно, менее стабильны. Тогда существование промежуточных сверхструктур можно связать с легкостью их образования по сравнению с разделением фазы на более стабильную ассоциацию $\text{FeS} + \text{Fe}_7\text{S}_8$.

Чтобы проиллюстрировать возможное поведение при охлаждении в соответствии с этой гипотезой, можно построить диаграмму свободная энергия—состав при низких температурах (рис. 9.6). Для удобства показаны

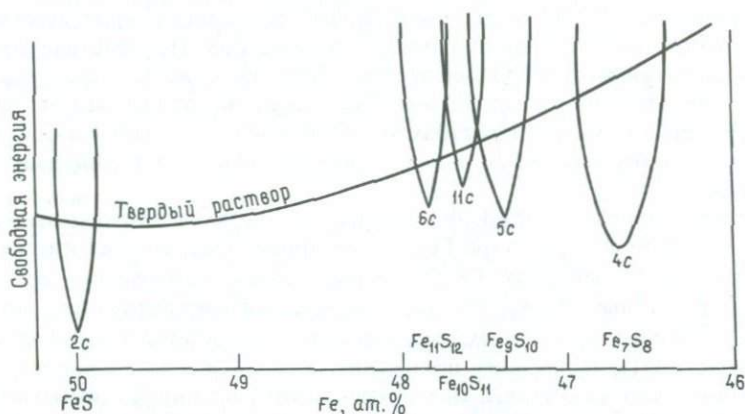


Рис. 9.6. Гипотетические кривые свободная энергия—состав для некоторых упорядоченных структур пирротинов при допущении, что ассоциация $2c + 4c$ (т.е. $\text{FeS} + \text{Fe}_7\text{S}_8$) более стабильна, чем упорядоченные промежуточные структуры.

кривые свободной энергии только для нескольких структур, хотя, как мы уже отмечали, та или иная форма сверхструктуры возможна для каждого состава. При повышении температуры относительное положение этих кривых должно изменяться до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой кривая твердого раствора пройдет ниже кривой любой из упорядоченных фаз.

В описанной ситуации имеется много возможностей как для разделения фаз, так и для упорядочения, и последовательность превращений будет определяться кинетикой. Конечные микроструктуры, вероятно, действительно должны быть очень сложными, как это и наблюдается на практике. То обстоятельство, что свободные энергии различных упорядоченных фаз будут близкими благодаря близости их химизма и структур, делает еще

большой непредсказуемостью и свидетельствует о том, что в неравновесных условиях упорядочение и распад могут происходить практически одновременно.

Если рассмотреть вероятное поведение твердого раствора приблизительного состава $Fe_{10}S_{11}$ при охлаждении, то выясняются следующие возможности:

1. Чем ниже температура, тем более нестабильными будут твердые растворы, дефицитные в отношении железа, по сравнению с выделяющейся фазой 4с. Следовательно, в идеале по мере падения температуры должен происходить непрерывный распад, при котором матрица обогащается железом. При некоторой сравнительно низкой температуре эта матричная фаза должна распадаться на стабильную ассоциацию $2c + 4c$. Таким образом, получающаяся в конечном счете структура будет состоять из пластинок фазы 4с в матрице тонкого взаимного прорастания $2c + 4c$. Проблема заключается в том, что ассоциация $2c + 4c$ становится стабильной при температуре ниже $\sim 100^\circ C$, а при такой низкой температуре кинетически возможно лишь очень незначительное разделение фаз. На практике сильная тенденция вакансий к упорядочению при более высоких температурах приводит к образованию в матричной фазе нецелочисленных сверхструктур, которые при низких температурах метастабильно замораживаются. В результате возникает ассоциация $4c +$ промежуточные пирротиновые сверхструктуры.

2. Если скорость охлаждения такова, что первоначального выделения фазы 4с из твердого раствора $Fe_{10}S_{11}$ не происходит, то достигается температура, при которой сам $Fe_{10}S_{11}$ стремится к упорядочению. В первом примере в составе $Fe_{10}S_{11}$ может образоваться сверхструктура. При несколько меньшей скорости охлаждения или более длительном отжиге может происходить дальнейшее понижение свободной энергии с некоторым разделением фаз на составы, способные достигать лучшей схемы упорядочения, в данном случае $5c + 6c$. Другими словами, любой промежуточный пирротин может образовывать сверхструктуры при быстром охлаждении, но затем он может распадаться, образуя прорастания фаз с более простыми сверхструктурами.

В обогащенном железом конце системы выделение из промежуточного пирротинового твердого раствора фазы 2с при низких температурах должно снижать общую свободную энергию. Матричная фаза снова должна в конечном счете разложиться на $2c + 4c$, но на практике более вероятно сохранение сложных сверхструктур.

В описанных условиях возможно образование трех различных типов пирротиновых ассоциаций: 1) $4c +$ промежуточный пирротин; 2) срастания промежуточного пирротина со сложными микроструктурами, состоящими из различных сверхструктур, и 3) $2c +$ промежуточный пирротин.

9.3.4. Природные пирротины. Хотя природные пирротины исключительно сложны, особенно на электронно-микроскопическом уровне, имеется достаточно данных в поддержку гипотезы, изложенной в предыдущем разделе, позволяющих принять ее за основу при интерпретации результатов

экспериментов и наблюдений над природным материалом. Эти данные сводятся к следующему:

1. Природные пирротины тяготеют к трем областям составов: около FeS , около Fe_7S_8 и промежуточным пирротинам около поля составов 5с и 6с. Между ними возможны сростания трех типов, перечисленные в предыдущем разделе. Остается вопрос о стабильности промежуточных сверхструктур пирротина при низких температурах относительно 2с + 4с.

2. Ответ на этот вопрос частично дает известный факт, что сложные сверхструктуры после длительного отжига уступают место более простым сверхструктурам. При термальном метаморфизме пирротинов сложные нецелочисленные сверхструктуры изменяют свои составы и образуют сростания более простых сверхструктур. Это согласуется с предположением о том, что более простые сверхструктуры, имеющие более высокую степень упорядоченности, более стабильны при низких температурах и должны возникать при более медленном охлаждении или термальном отжиге. Кроме того, типы 5с и 6с представляют собой наиболее широко распространенные сверхструктуры среди промежуточных пирротинов, что подтверждает их стабильность по сравнению со сложными сверхструктурами. Теперь нужно установить, стабильны ли фазы 5с и 6с по отношению к ассоциации 2с + 4с.

3. Электронно-микроскопические наблюдения природных пирротинов из Норвегии показывают, что в очень тонком масштабе действительно имеются тесные сростания 2с + 4с. Это считается веским подтверждением того, что в очень малых участках достигается равновесие с образованием стабильной ассоциации 2с + 4с. Низкие температуры, при которых происходит разложение промежуточных пирротинов на 2с + 4с, неизбежно приводят к образованию очень тонких сростаний, которые невозможно наблюдать иначе как под электронным микроскопом. Пока неизвестно, насколько обычными могут быть такие ассоциации, хотя стоит отметить, что снижение свободной энергии в упорядоченных структурах 5с или 6с и в стабильной ассоциации едва ли сильно различается. Движущая сила любого превращения, следовательно, мала, и при тех температурах, при которых происходят эти процессы, кинетика распада должна быть исключительно медленной.

9.3.5. Выводы. Из изложенного можно сделать вывод, что при низких температурах ассоциация FeS (структура 2с) + Fe_7S_8 (структура 4с) более стабильна, чем промежуточные пирротины. Превращения в пирротинах регулируются кинетически конкурирующими процессами упорядочения вакансий и распада на более стабильные упорядоченные фазы. Упорядочение, требующее только диффузии ближнего порядка, кинетически более благоприятно и может представлять собой альтернативный тип поведения по отношению к распаду, требующему процессов более дальней диффузии. Сложность наблюдаемого поведения главным образом связана с большим числом возможных сверхструктур и близостью величин свободной энергии различных структур и сростаний. Поэтому природные пирротины являются в целом метастабильными ассоциациями.

9.4. Плаггиоклазы промежуточного состава

Ни одна книга о поведении минералов не была бы полной без попытки обрисовать сложное поведение плаггиоклазов промежуточного состава, и в этом последнем разделе мы опишем некоторые из важнейших особенностей этой системы. С самого начала важно заметить, что, несмотря на огромное количество исследований, сделанных по плаггиоклазам, детали их поведения все еще недостаточно понятны. Действительно, довольно простая картина этой системы, обрисованная нами здесь, дает неправильное представление о некоторых сложностях, а местами к тому же и спорна. Поэтому наш подход будет состоять в том, чтобы исследовать возможные варианты стабильного и метастабильного поведения и предложить возможную интерпретацию наблюдаемых микроструктур и других особенностей в рамках общих законов.

Особенности химизма и структуры полевых шпатов, регулирующие поведение плаггиоклазов, довольно хорошо изучены и уже были охарактеризованы при обсуждении структуры полевых шпатов (разд. 3.6.2) и поведения альбитового и анортитового конечных членов при охлаждении (разд. 7.1). Подчеркивалось, что пути достижения низкотемпературного упорядоченного состояния конечными числами совершенно различны и что упорядоченное расположение Si и Al в каждой фазе уникально. Вследствие электростатических связей между Ca и Al, с одной стороны, и Na и Si, с другой, образование гомогенного упорядоченного плаггиоклаза в составах An_{0-2} и An_{95-100} невозможно. Другими словами, некоторая добавка анортитового компонента к упорядоченному альбиту неизбежно вызывает некоторую разупорядоченность по Si и Al в схеме упорядоченности низкого альбита; аналогично добавление альбитового компонента к упорядоченному анортиту также должно внести некоторую разупорядоченность. Единственным типом упорядоченной структуры в промежуточных составах должен быть тот, в котором участки альбитового и анортитового типов отделяются друг от друга какой-либо границей.

По этой причине наше обсуждение промежуточных плаггиоклазов основано на представлении, что при низких температурах наиболее стабильными образованиями являются низкий альбит и низкий анортит и что в равновесных условиях все промежуточные составы в конце концов распадаются на срастания этих конечных членов.

Мы можем суммировать это представление с помощью схематической равновесной фазовой диаграммы (рис. 9.7), на которой показаны полиморфные превращения конечных членов с интервалами инверсии, пересекающими простой сольвус. Такой сольвус неизбежно должен быть асимметричным благодаря гораздо более высоким температурам упорядочения в анортитовой части твердого раствора высокого альбита. Более того, замещение альбитового компонента упорядоченным альбитом, несмотря на привнесение некоторого беспорядка в распределение Al и Si, возможно в гораздо большей степени, чем замещение анортитового компонента упорядоченным альбитом. Последнее сопровождается образованием связей

Al—O—Al, противоречащих принципу разобщения алюминия (разд. 3.6.2). Альбитовая схема упорядочения, следовательно, ограничена составами, близкими к чистому альбиту, тогда как анортитовая схема упорядочения допускает гораздо больший диапазон отношений Al:Si.

Здесь мы примем, что при условии достаточного времени для установления равновесия поведение всех плагиоклазов может быть сведено к равновесной диаграмме типа изображенной на рис. 9.7. Однако мы знаем, что плагиоклазы если когда-нибудь и ведут себя подобным образом, то очень редко. Это связано с тем, что процессы, происходящие в этой твердофазовой системе, чрезвычайно замедлены вследствие высокой свободной энергии активации для диффузии Si и Al. Даже при геологически медленном

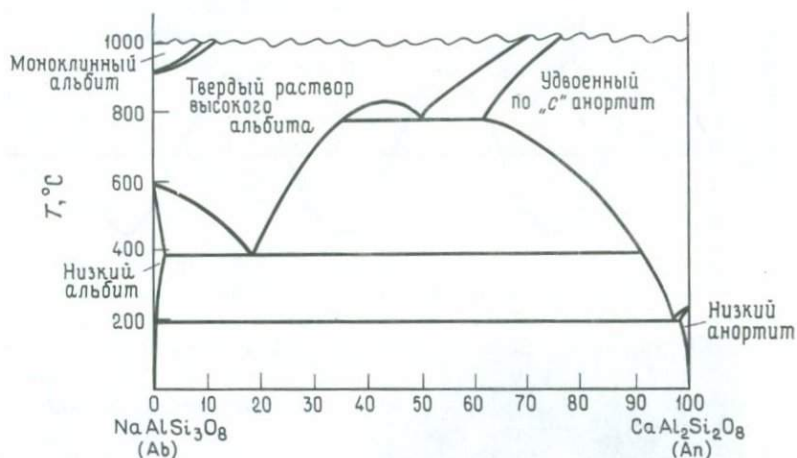


Рис. 9.7. Гипотетическая равновесная фазовая диаграмма плагиоклазовой системы.

охлаждении равновесие не поддерживается, и вместо образования сростаний альбита и анортита метастабильно сохраняются промежуточные составы, а при охлаждении развиваются характерные микроструктуры, зависящие как от состава, так и от скорости охлаждения. Другими словами, процессы, происходящие в этих плагиоклазах, представляют собой метастабильную альтернативу истинно равновесному поведению. При таких условиях важно иметь в виду, что поведение плагиоклазов не обязательно будет следовать равновесной фазовой диаграмме, а будет регулироваться кинетикой.

Если невозможен равновесный распад твердого раствора, следует искать другие процессы снижения промежуточными составами всей свободной энергии. Прежде чем обсуждать различные типы сростаний, наблюдаемые в плагиоклазах, мы кратко коснемся вопроса, поставленного в разд. 3.6.2: каков может быть результат тенденций катионного упорядочения в промежуточных составах?

9.4.1. Упорядоченно-модулированные структуры в промежуточных плагиоклазах. Упорядочение катионов в промежуточных плагиоклазах неизбежно связано с неким компромиссным распределением Al–Si и Ca–Na, вызванным уже упоминавшимся взаимодействием зарядов. Любая попытка упорядочения Al и Si должна основываться на схеме упорядочения анортитового типа, поскольку альбитовая схема упорядочения не допускает значительных отклонений отношения Al : Si от 1 : 3 и, следовательно, неприемлема для этих промежуточных составов. Данные дифракции также подтверждают это положение.

В любом процессе локального упорядочения, протекающем по анортитовой схеме, мы должны принимать, что существует равная вероятность образования участков каждой из двух антифазных конфигураций (рис. 7.9).

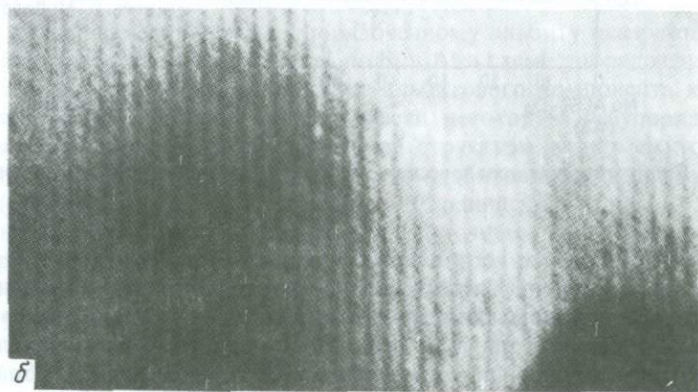
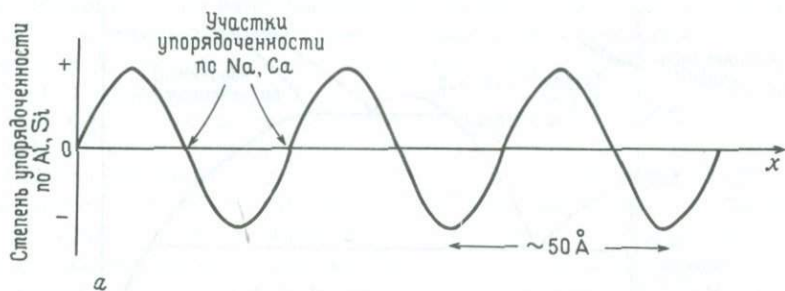


Рис. 9.8. а—модель упорядоченно-модулированной структуры промежуточного плагиоклаза. Пики и впадины соответствуют участкам максимального упорядочения Al и Si в антифазе. Между этими участками Al и Si разупорядочены, зато имеется некоторая упорядоченность Na и Ca; б—электронная микрофотография упорядоченно-модулированной структуры в промежуточном плагиоклазе. Длина волны модуляции около 50 Å.

Проследим также тенденцию упорядочения Na и Ca. Промежуточные составы не могут образовывать участки, в которых упорядочены и Al–Si, и Ca–Na. Чтобы сохранить локальный баланс заряда в участке, упорядо-

ченном по Al и Si, катионы Ca и Na должны оставаться разупорядоченными, и, наоборот, если упорядочены Ca и Na, то Al и Si должны быть локально разупорядочены. В промежуточных плагиоклазах проблема разрешается очень изящно. Хотя не все детали еще ясны, представляется, что единственный минимум свободной энергии достигается с помощью упорядоченно-модулированной структуры, наподобие показанной схематически на рис. 9.8, а. Пики и впадины на диаграмме соответствуют максимальной степени упорядоченности Al и Si; знаки «+» и «-» представляют два антифазных варианта, присущих анортитовой схеме упорядочения. Граница между этими антифазными доменами обязательно разупорядочена в отношении Al и Si. В пределах этих разупорядоченных пограничных участков Na и Ca могут упорядочиваться, снижая таким образом общую свободную энергию.

Это взаимодействие между упорядочением Al-Si и Ca-Na стабилизирует упорядоченно-модулированную структуру, длина волны и ориентировка которой зависят от состава. Масштаб этой модуляции исключительно тонкий, с длиной волны около 50 Å, как показано на электронной микрофотографии (рис. 9.8, б). В дальнейшем мы будем называть эти тонкомасштабные микроструктуры *упорядоченно-модулированными структурами*, отражающими состояние частичной упорядоченности по Al-Si и Ca-Na.

Наряду с этими тонкими структурами во многих природных плагиоклазах обнаруживаются более грубые сростания различных по составу фаз, возникшие в результате процессов разделения фаз. Различаются три главных типа таких сростаний, приуроченные к различным областям состава:

1. В области промежуточных составов от An_{45} до An_{60} — сростания Беггильда.
2. Вблизи альбитового конца системы между An_0 и An_{16} — перистеритовые сростания.
3. Вблизи анортитового конца системы, приблизительно между An_{65} и An_{90} — сростания Хуттенлохера.

Эти сростания обычно имеют пластинчатый характер и могут достигать масштабов, различимых с помощью оптического микроскопа.

9.4.2. Сростания Беггильда. Сростания Беггильда — это когерентные пластинчатые сростания двух промежуточных плагиоклазовых компонентов, свойственные средней части системы между составами An_{45} и An_{60} . Пластинки различаются по составу приблизительно на 10% An. Эта микроструктура (рис. 9.9, а) соответствует процессу спиnodального распада, который может происходить ниже вершины сольвуса, как показано на рис. 9.7. Колебания состава поперек пластинок также происходят по синусоидальному закону, как и следует ожидать от спиnodального процесса. При этом сохраняется симметрия твердого раствора высокого альбита, а амплитуда, длина волны и ориентировка этих сростаний определяются когерентностью и упругими напряжениями между пластинами.

Было также установлено, что одна или обе системы пластинок обнаруживают тонкую структуру упорядоченной модуляции. Упорядоченной мо-

дуляции может предшествовать спинодальный распад, показывая, что оба этих процесса, распад и упорядочение, действуют в направлении снижения свободной энергии системы. Упорядоченная модуляция в более кальциевых пластинках происходит при более высокой температуре, чем в натровых. Таким образом, при ускоренном охлаждении натровые пластинки могут сохранить разупорядоченную высокотемпературную структуру, тогда как в условиях более медленного охлаждения в них при более низких температурах может развиваться упорядоченно-модулированная структура.

В настоящее время соотношения между процессами распада и упорядочения не вполне ясны, но некоторые признаки свидетельствуют о том, что

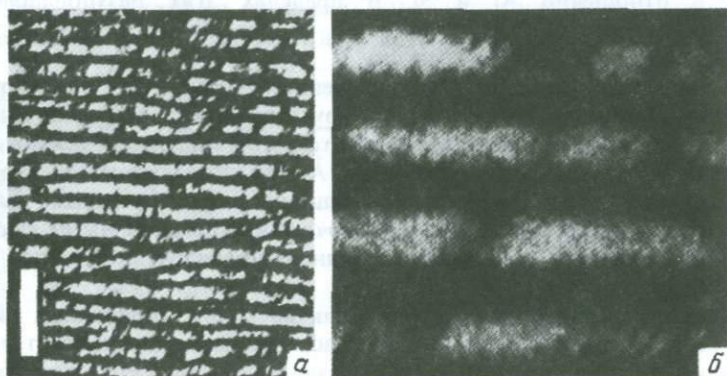


Рис. 9.9. *а* – темнопольная электронная микрофотография, показывающая пластинчатые сростания Беггильда в лабрадорите состава An_{52} . Длина масштабной полосы 0,5 мкм; *б* – микрофотография с высоким разрешением того же образца, где видна 30-Å упорядоченно-модулированная структура в одном из компонентов. (Фото любезно предоставлено Мак-Лареном.)

упорядочению предшествует распад. Среди микроструктур плагиоклазов сростания Беггильда по крайней мере понятны.

Рис. 9.9, *б* – темнопольная электронная микрофотография высокого разрешения, на которой показаны сравнительно крупные пластинки сростаний Беггильда, внутри одного из компонентов которых отчетливо различима очень тонкая упорядоченно-модулированная структура.

Очевидно, что если процесс первоначального спинодального распада можно связывать с равновесным сольвусом, то последующие процессы упорядочения вообще не имеют никакого отношения к поведению, выводимому из равновесной фазовой диаграммы.

9.4.3. Перистеритовые сростания. Богатые альбитом плагиоклазы с валовыми составами приблизительно от An_2 до An_{16} обычно представляют собой сростания чистого альбита (An_0) с более основным плагиоклазом. Эти сростания наблюдаются в виде когерентных пластинок, которые первоначально могут присутствовать в двух ориентировках, образуя структуру «твида», близкую к той, что наблюдалась в пироксенах (разд. 8.2). При их укрупнении развивается только более стабильная из этих ориентировок,

и наиболее развитые перистериты обнаруживают лишь единственную систему пластинок (рис. 9.10). Дальнейшее укрупнение может привести к некоторой потере когерентности.

Более основной компонент этих сростаний обычно имеет упорядоченно-модулированную структуру, описанную в предыдущем разделе, и считается, что процесс упорядочения происходит при несколько более низкой температуре после первоначального разделения фаз.

Законы, регулирующие этот тип разделения фаз, не обязательно связаны с возможным существованием двухфазной области между упорядо-

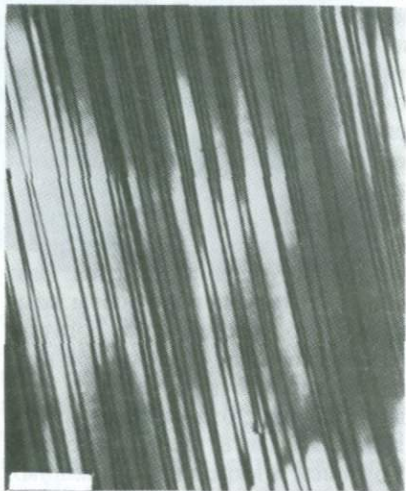


Рис. 9.10. Просвечивающая электронная микрофотография перистеритовых сростаний в образце состава $An_{7.6}$. Пластинки состоят из альбита и более основного плагиоклаза. Длина масштабной полоски 0,5 мкм. (Фото любезно предоставлено Мак-Лареном.)

ченным и разупорядоченным альбитом, показанной в виде интервала инверсии на рис. 9.7. Когерентность пластинок указывает на некоторое переохлаждение по отношению к равновесным температурам разделения фаз. Выделение в этих условиях упорядоченного альбитового компонента из твердого раствора должно привести к понижению свободной энергии даже когда оставшийся основной компонент становится метастабильно замороженным. Это обстоятельство уже обсуждалось в связи с промежуточными пирротинами (разд. 9.3), где во всем интервале валовых составов происходит выделение более стабильных фаз FeS или Fe_7S_8 . В данном случае кальциевая фаза ведет себя как «пассивный» компонент и не играет непосредственной роли в снижении свободной энергии, связанной с разделением фаз. Это просто фаза, оставшаяся после выделения ограниченной по составу упорядоченной альбитовой фазы. При несколько более низкой температуре кальциевая фаза стремится снизить свою свободную энергию путем упорядочения катионов, что приводит к образованию упорядоченно-модулированной структуры.

Развитие перистеритовых сростаний — кинетически регулируемый процесс, и наилучшие примеры их можно найти в породах, претерпевших продолжительный отжиг при относительно низких температурах. Хотя степень их развития зависит от термической истории, к настоящему времени

изучено не так много перистеритов из различных обстановок, чтобы можно было пойти дальше качественных сравнений.

9.4.4. Срастания Хуттенлохера. Эти срастания, присущие анортитовой части плагиоклазовой системы (приблизительно от An_{65} до An_{90}), имеют много общего с перистеритами альбитового конца. Они состоят из упорядоченного анортитового компонента, сросшегося с промежуточным плагиоклазом, имеющим упорядоченно-модулированную структуру. Промежуточный плагиоклаз снова ведет себя как пассивный компонент, а движущей силой процесса распада является снижение свободной энергии анортитового компонента по мере его преобразования в полностью упорядоченную структуру. Анортитовый компонент при высоких температурах может содержать значительное количество альбита в твердом растворе, и его состав зависит от валового состава и скорости охлаждения.

Мы можем интерпретировать срастания Хуттенлохера как результат следующей последовательности превращений: 1) кристаллизация твердого раствора высокого альбита; 2) флуктуации состава при охлаждении вызывают образование кальциевых и натровых участков в пластинчатом срастании; 3) возможность большей степени упорядоченности Al и Si в анортитовом компоненте обеспечивает движущую силу для разделения фаз; 4) образование упорядоченно-модулированной структуры в натровом компоненте может еще больше стабилизировать это срастание; 5) богатый анортитом компонент в конце концов образует стабильную структуру низкого анортита в результате позиционного упорядочения атомов Ca.

Одной из важных особенностей распада этого типа, отличающей его от явлений «нормального» распада, обсуждавшихся в гл. 8, является то, что эти превращения регулируются не существованием дискретных стабильных соединений — конечных членов, а кинетикой процессов. Другими словами, составы пластинок в срастаниях Хуттенлохера не отвечают каким-либо особым точкам на равновесной фазовой диаграмме, а просто показывают степень, до которой может дойти разделение фаз. Само разделение фаз происходит вследствие снижения свободной энергии в связи с упорядочением одного из компонентов, а не с сегрегацией.

История охлаждения — контролирующий фактор, определяющий конечную микроструктуру плагиоклаза данного состава. Относительно грубые срастания Хуттенлохера, подобные показанным на рис. 9.11, образуются в плагиоклазах, имевших длительную термическую историю при довольно высоких температурах, например, в расслоенных интрузиях, в областях гранулитовой или амфиболитовой фации метаморфизма. Быстро охлажденные плагиоклазы из вулканических пород не обнаруживают признаков распада во всем диапазоне составов от An_{75} до An_{100} . В сравнительно основных составах превращение упорядочения в анортитовую структуру образует антифазные домены, морфология которых также зависит от скорости охлаждения. При быстром охлаждении границы доменов гладкие и округлые, тогда как медленное охлаждение приводит к широкому развитию зигзагообразных контуров, поскольку границы мигрируют в сторону структурных плоскостей с более низкой энергией.

При достаточно медленном охлаждении в некоторых из более на-



Рис. 9.11. Электронная микрофотография, показывающая микроструктуру сростаний Хуттенлохера в основном плагиоклазе (около An_{85-88}). Более темные пластинчатые участки имеют упорядоченно-модулированную структуру промежуточного плагиоклаза, в которой хорошо различимы периодические антифазные границы. Светлые участки более богаты Са и имеют структуру анортита. Длина масштабной полоски 0,1 мкм. (Фото любезно предоставлено Гровом.)

тровых валовых составов могут развиваться очень тонкие структуры распада, образующие структуру твида, близкую к той, которая наблюдается на ранних стадиях образования перистеритовых сростаний. Чем медленнее охлаждение, тем в более основных валовых составах наблюдается распад. Самое медленное охлаждение приводит к наибольшим различиям состава между натровыми и кальциевыми пластинками (приблизительно An_{66} и An_{85}). На этой стадии структура распада видна также оптически. Заметим, однако, что натровый компонент имеет упорядоченно-модулированную структуру и никоим образом не представляет собой стабильной фазы или конечного члена простого сольвуса, как это иногда считают.

Всестороннее исследование влияния термической истории на микроструктуру основных плагиоклазов было выполнено Гровом (1977), который пришел к выводу, что многие черты сростаний Хуттенлохера в плагиоклазах могут быть использованы как индикаторы термической истории.

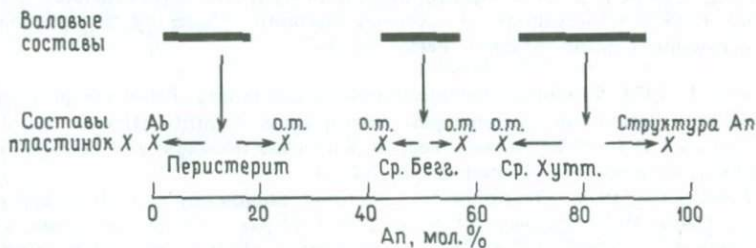


Рис. 9.12. Сводная схема сростаний плагиоклазов, показывающая валовые составы, в которых могут образоваться три распространенных типа сростаний, и приблизительные составы пластинок, которые могут быть достигнуты (По Смитю, 1975.) о.м.—упорядоченно-модулированная структура. Ср. Бегг.—сростания Беггильда; Ср. Хутт.—сростания Хуттенлохера.

То обстоятельство, что большинство природных плагиоклазов химически зональны, обеспечивает переменный валовой состав, который в условиях конкретной истории охлаждения приведет к возникновению вариаций микроструктуры поперек монокристалла. Таким образом, тщательное изучение одного такого кристалла может дать много сведений о геологической истории вмещающей породы.

9.4.5. Резюме. На рис. 9.12 показаны диапазоны валовых составов, в которых могут возникать три широко распространенных типа сростаний, и помечены составы пластинок в плагиоклазах, претерпевших длительный отжиг при соответствующих температурах. Тем не менее даже они отражают только наиболее близкое приближение к равновесию и фактически образовались с помощью метастабильных процессов, в которых играли роль как упорядочение, так и распад. Более быстрое охлаждение вызывает большие отклонения от равновесия, и при данном сочетании различных скоростей охлаждения и составов могут образоваться очень сложные сростания. В этом разделе мы не учитывали многих из этих осложнений, чтобы показать упрощенную общую картину. Интерпретация более сложных микроструктур, однако, будет в общем отличаться только деталями, а законы, использованные нами для описания главных типов сростаний, применимы и здесь.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

9.1

Cabri L. J., Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M. 1973. On the transformation behaviour of cubanite. *Can. Mineral.* **12**, 33.

Putnis A. 1977. Electron microscope study of phase transformations in cubanite. *Phys. Chem. Minerals* **1**, 335.

9.2

Carpenter M. A. 1978. Kinetic control of ordering and exsolution in omphacite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **67**, 17.

Carpenter M. A. 1978. Omphacite microstructures as Time-Temperature indicators of metamorphism. (Abstr.). *Phys. Chem. Minerals* **3**, 61.

9.3

Morimoto N., Gyobu A., Mukaijama H., Izawa E. 1975. Crystallography and stability of pyrrhotites. *Econ. Geol.* **70**, 824.

Pierce L., Buseck P. R. 1974. Electron imaging of pyrrhotite superstructures. *Science* **186**.

Putnis A. 1975. Observations on coexisting pyrrhotite phases by transmission electron microscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* **52**, 307.

9.4

Grove T. L. 1977. Structural characterization of labradorite-bytownite plagioclase from volcanic, plutonic and metamorphic environments. *Contrib. Mineral. Petrol.* **64**, 273.

McConnell J. D. C. 1978. The intermediate plagioclase feldspars: an example of a structural resonance. *Zeit. Kristallography* **147**, 45.

McLaren A. C. 1974. Transmission electron microscopy of the feldspars. In: *MacKenzie W. S., Zussman J.* (eds.). *The Feldspars*. Manchester University Press.

McLaren A. C., Marshall D. B. 1974. Transmission electron microscope study of the domain structures associated with *b*-, *c*-, *d*-, *e*- and *f*-reflections in plagioclase feldspars. *Contrib. Mineral. Petrol.* **44**, 237.

Smith J. V. 1975. Phase equilibria of plagioclase. In: *Ribbe P. H.* (ed.). *Feldspar Mineralogy*. Min. Soc. Am. Short Course Notes.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро число 85
Адуляр 75, 203, 205
Акмит 62
Активированное состояние 168–172
Актинолит 65
Алмаз 118
Альбит 70–72, 75, 99, 196, 208, 209, 237, 241, 294
– высокий 199, 207
– моноклинный 197, 198, 237
– низкий 76, 199, 290
– полиморфизм 196–201
– промежуточный 199
– триклинный 197, 199, 237
Альмандин 56
Альтернативное метастабильное поведение минералов 114, 116, 118, 134, 155, 168, 184, 212, 222, 275
Амфиболовая трапеция 66
Амфиболы 63–66
– полиморфизм 216–219
Андалузит 224, 225
Андрадит 56
Аннит 68
Анортит 70–72, 75, 76, 196, 206–208
Анортитовая схема упорядочения 206
Антифазные границы 146–148, 212, 213
– домены 146, 249, 284, 292
Антофиллит 65, 66, 182–184, 216, 218, 219
Арагонит 117, 120
Аррениуса диаграмма 171, 172, 200, 201
– уравнение 170
- Баддингтона–Линдсли геотермометр 264
Беггильда срастания 192, 294
Беспорядок 24–30
– замещения 27–29, 141
– и энтропия 29, 30
– искажения структуры 26, 27
– позиционный 25, 26
Больцмана константа 30
Борнит 48, 146, 147
Брэгга условие 11, 13
- Видманштеттова структура 191
– фигура 192, 258, 260
Виоларит 51, 52
Внутренняя энергия 31, 32, 80–82, 229
– смещения 85, 86
Вюртцит 41, 42
- Галаксит 50
Ганит 50
Геденбергит 61, 62
- Гематит 258, 260, 262, 269, 270
Геотермометр 262
Герцинит 50
Гиббса правило фаз 100, 101
Гинье–Престона (GP) зоны 138, 140, 178, 189, 190, 251, 252, 270, 271
Гиперстен 61, 211
Гистерезис 115
Гранаты 54, 56–58
Графит 118
Грейгит 51, 52
Гроссуляр 56
Грюнерит 65
- Двойник альбитовый 202, 203, 240
– дофинейский 112, 113
– периклиновый 198, 202, 203, 240
– связанный 144
Двойникование перехода 113
Двойниковые швы 144
Дигенит 47, 48
Диопсид 61–63, 209, 210, 212, 280, 282
Дифракция электронного луча 11–13
Диффузии дальность 179, 191, 282
– коэффициент 21
– механизмы 163–165
– скорость 186
Диффузионный профиль 22, 160, 187, 191–194, 213, 247
– – замороженный 247
Диффузия 16–19, 21, 157, 175, 176, 185, 282
– атомов через структуру 18
– объемная 17, 172
– по границам зерен 172
- Жалсит 62, 63, 280, 282
- Зигенит 51, 52
- Ильменит 260, 262, 264
Инверсионный интервал 96, 97, 99, 191
- Кальцит 117
Камасит 190–194
Карролит 51, 52
Касситерит 93
Кварц 70, 182, 183, 227
– высокий 8, 69, 111, 112, 114, 115, 144
– низкий 8, 69, 111–114, 119, 144
 α -Кварц 27
 β -Кварц 27
Кианит 224, 225
Кинетический порог диффузии 268

- температуры 20
- Кирштейнит 55, 56
- Клиноамфибол высокий 216
- низкий 216
- Клинопироксен высокий 212, 213, 245
- низкий 211–213, 245
- Клинопироксены 61, 210, 211
- Когерентность 123–125, 138
- Коннода 91, 96
- Координационное число 37, 39
- Козсит 8
- Коэффициент ближнего порядка 151
- взаимодиффузии 162
- дальнего порядка 151
- диффузии 161, 170, 189, 190, 194
- самодиффузии 162
- Кремнезем, полиморфные модификации 8, 69, 70
- Криптопертиты 238, 241, 243, 244
- Кристобалит 8, 70, 116, 119
- высокий 69, 70
- низкий 69, 116
- Кубанит 12, 41, 42, 274–279
- высокий 274–278
- низкий 274, 278
- Куммингтонит 65, 66, 216

- Лепидолит 68
- Линнеит 51, 52

- Магнезиоферрит 50
- Магнезиохромит 50
- Магнетит 50, 256–260, 262, 263, 267, 268
- Маргарит 68
- Метастабильная кристаллизация 118–120
- Метастабильность минералов 78–80, 92, 102, 114–120, 275
- Микроклин 73, 76, 99, 142, 154, 201, 202, 204, 205, 237
- максимальный 205
- промежуточный 205, 242
- Микропертиты 243
- Миллерит 44, 47
- Модуляции 109
- Монтичеллит 55, 56
- Мулиты 33
- Мусковит 68, 227

- Несмесимость 89
- Нестабильность минералов 78, 79
- Нефелин 34
- Нуклеации кинетика 173–175
- Нуклеация 111, 120–131, 134, 136, 146, 151, 161, 169, 175, 176, 185, 186, 194, 203–205, 212, 215, 239, 242, 244, 245, 252, 270
- гетерогенная 126, 127, 138, 177, 180, 181, 238, 246, 247, 251, 275, 276
- гомогенная 123–127, 177, 180, 181, 246, 255, 257, 276
- когерентная 237, 238
- равновесная 270

- Окислительный распад 261–268
- Октаэдриты 191, 194
- Оливиновая трапещия 56
- Оливины 54–57, 147, 162, 231–233, 264, 265, 268
- твердые растворы 56, 232, 236
- Омфациты 61, 62, 278–283
- Ортоамфиболы 65, 216
- Ортоклаз 75, 201, 205
- Ортопироксены 61, 62, 129, 142, 147, 190, 210, 211, 214, 245, 246, 250, 251
- Остwald'a правило ступеней 120, 140

- Парагонит 68
- Переход второго рода 114
- замещения 110, 115
- первого рода 114
- Периклаз 93, 94
- Перистеритовые сростания 237, 238, 241, 294, 295, 297
- Пижонит 61, 62, 188, 211, 213–216, 245, 246, 249, 250
- высокий 231, 249, 250
- низкий 212, 231, 246, 249, 250
- Пирит 252–254, 283
- Пироксеновая трапещия 61, 209, 210, 245
- Пироксены 53, 58, 59, 267, 268
- полиморфизм 209–216
- твердые растворы 61, 245–252
- Пироп 56
- Пирротины 33, 44, 47, 48, 144, 145, 283–289, 295
- твердые растворы 252–254, 287, 288
- Плагиоклазы 290–298
- Плеонаст 156, 257, 263
- Плессит 192
- Плотнейшая упаковка 37–52
- гексагональная 38, 41, 44, 232, 252, 269
- кубическая 38, 41, 43, 47, 49
- Поверхностная энергия 102, 126
- Полевые шпаты 70–77
- калиевые 154, 201–205
- полиморфизм 196–209
- твердые растворы 70–72, 237–245
- щелочные 99, 132, 231
- Полидимит 47, 51, 52
- Полиморфизм 7, 8, 81, 94–100, 111, 117, 118, 196–234
- Порядок – беспорядок, превращение 8, 9, 14, 103, 104, 132, 141–157

- ближний 150–152, 208
- дальний 150, 152, 208
- Преобразования минералов, кинетика 19–21
 - механизмы 14, 15
 - необратимые 82, 83
 - обратимые 82, 83
 - постепенные 108–110, 131
 - реконструктивные 111, 215, 224
 - скачкообразные 108–111, 120, 131
- Псевдобрукит 260
- Рауля закон* 106
- Рутил 12, 93, 131, 139, 236, 268–272
- Санидин 70, 71, 73, 99, 119, 142, 196, 201, 202, 205, 209, 228, 237
 - моноклинный 230, 238
 - триклинный 230
- Сверхструктура 42, 44, 46, 54, 142, 143, 220
- Свободная энергия 13, 23, 78–82, 84, 96–98, 101–103, 105, 116, 119–121, 133, 138, 140, 146, 149, 156, 215, 226, 282, 289, 294, 295
 - активации 152, 168, 169, 178, 201, 226, 233, 253
 - *Гельмгольца* 80
 - *Гиббса* 80, 169
 - обмена 201
- Силикаты 52–77
 - с изолированными группами 54–58
 - слоистые 67, 68
 - цепочечные 58–66
- Силлиманит 224, 225
- Система касситерит–рутил 93
 - периклаз–цинкит 93, 94
 - плагиоклазовая 290
 - форстерит–фаялит 232
 - Cu–Fe–S 47
 - Fe–Ni 190, 191
 - Fe–Ni–S 47
 - Fe–S 252, 283
 - FeS–FeS₂ 253
- Сольвус 91, 94–96, 237, 261, 290, 293, 298
 - когерентный 127, 128, 135, 177, 180, 181
 - простой 92, 256, 257
 - равновесный 127, 128, 134, 135, 177, 180, 181, 294
 - химический 180
- Спессартин 56
- Спинодаль когерентная 135, 178, 180, 181
 - химическая 134, 135, 178
- Спинодальный распад 131–137, 161, 180, 181, 237–240, 242, 244–247, 255, 257, 259, 293, 294
- Стабильность минералов 78–80
- Станнин 47
- Стирлинга теорема* 85
- Структуры распада 185–195
- Сфалерит 47
- Сфен 54
- Тальк 182–184
- Твердые растворы 32–34, 84–90
 - активности компонентов 104–106
 - атомное замещение 32, 33
 - влияние температуры 34
 - внедрения 34
 - дефектные 33, 34, 44, 46
 - идеальные 87
 - распад 9, 90, 236–272
 - с простым сольвусом 92–94
 - свободная энергия 84–89
 - совершенные 84
- Термическая история минералов 21
- Тиошинель 51, 52
- Титаномагнетит 261, 262, 264
- Топаз 54
- Тремолит 65, 66
- Тридимит 8, 21, 34, 70
 - высокий 69, 70, 115, 116
 - низкий 69, 115–117
- Троилит 44, 284
- Тэнит 190–193
- Уваровит 56
- Ульвошинель 50, 256–260, 262, 263
- Упорядочение постепенное 153
 - скачкообразное 153
 - спинодальное 152
- Упорядоченно-модулированная структура 293, 295
- Упорядоченности степень 150, 152, 285
- Фазовая диаграмма 90–100, 184, 185, 191
- Фаялит 55, 56, 232, 266
- Ферроактинолит 65, 66
- Ферросилит 61, 62
- Фика законы* 158–162
- Флогопит 68
- Форстерит 55, 56, 232
- Франклинит 50
- Халькозин 43
- Халькопирит 28, 34, 47, 220, 221, 275, 278
- Хромит 50
- Хуттенлотера срастания* 293, 296, 297
- Цинкит 93, 94
- Циркон 54

- Шпинели 49–51, 231–234, 236
– твердые растворы 232, 255–263
Штроемерит 44
- Эвтектидная температура 96, 98, 100, 102, 103
Электронный микроскоп 10–13
Энергетический барьер активации 80, 111, 121–123, 126, 134, 137, 168, 271
Энергия активации 78–80, 111, 115, 118, 120, 121, 138, 175, 176, 189, 211, 215
– – диффузии 247, 271
– градиента 136
– напряжения 124–126, 135, 136
– нуклеации 123
- обмена 57
Энстатит 61, 62, 182–184
Энтальпия 80, 85
– активации 169
– смещения 92, 127, 136
Энтропия 29, 30, 229
– активации 169, 170, 173
– колебательная 29
– смещения конфигурационная 29, 84, 85, 104, 141
- Якобит 50
ТТТ-кривые 20, 21, 175–185, 217–219, 221, 246, 250, 251, 271, 272, 284

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
1. Поведение минералов: введение	7
1.1. Превращения минералов	7
1.2. Электронная микроскопия и дифракция	10
1.3. Термодинамика	13
1.4. Механизмы превращений	14
1.5. Диффузия	16
1.6. Кинетика	19
1.7. Превращения минералов и термическая история	21
2. Минералы при высоких температурах	24
2.1. Свобода и беспорядок в мире атомов	24
2.2. Беспорядок и энтропия	29
2.3. Внутренняя энергия	31
2.4. Твердые растворы	32
3. Структуры минералов	36
А. Простые структуры минералов	36
3.1. Плотнейшая упаковка шаров	37
3.2. Структуры минералов, построенные на основе плотнейшей упаковки	41
Б. Более сложные минеральные структуры: силикаты	52
3.3. Силикаты с изолированными группами	54
3.4. Цепочечные силикаты	58
3.5. Слоистые силикаты	67
3.6. Каркасные силикаты	69
4. Некоторые основы термодинамики	78
4.1. Стабильность и равновесие	78
4.2. Свободная энергия	80
4.3. Обратимые и необратимые изменения	82
4.4. Твердые растворы	84
4.5. Фазовая диаграмма	90
4.6. Правило фаз Гиббса	100
4.7. Кривые свободная энергия–состав и отклонения от равновесного поведения	101
4.8. Превращения порядок–беспорядок	103
4.9. Приложение: активности компонентов в твердых растворах	104
5. Процессы в минералах	108
5.1. Классификация переходов	108
5.2. Нуклеация новых фаз	120
5.3. Спинодальный распад	131
5.4. Переходные фазы	137
5.5. Превращения порядок–беспорядок	141
5.6. Диффузия	157

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
1. Поведение минералов: введение	7
1.1. Превращения минералов	7
1.2. Электронная микроскопия и дифракция	10
1.3. Термодинамика	13
1.4. Механизмы превращений	14
1.5. Диффузия	16
1.6. Кинетика	19
1.7. Превращения минералов и термическая история	21
2. Минералы при высоких температурах	24
2.1. Свобода и беспорядок в мире атомов	24
2.2. Беспорядок и энтропия	29
2.3. Внутренняя энергия	31
2.4. Твердые растворы	32
3. Структуры минералов	36
А. Простые структуры минералов	36
3.1. Плотнейшая упаковка шаров	37
3.2. Структуры минералов, построенные на основе плотнейшей упаковки	41
Б. Более сложные минеральные структуры: силикаты	52
3.3. Силикаты с изолированными группами	54
3.4. Цепочечные силикаты	58
3.5. Слоистые силикаты	67
3.6. Каркасные силикаты	69
4. Некоторые основы термодинамики	78
4.1. Стабильность и равновесие	78
4.2. Свободная энергия	80
4.3. Обратимые и необратимые изменения	82
4.4. Твердые растворы	84
4.5. Фазовая диаграмма	90
4.6. Правило фаз Гиббса	100
4.7. Кривые свободная энергия–состав и отклонения от равновесного поведения	101
4.8. Превращения порядок–беспорядок	103
4.9. Приложение: активности компонентов в твердых растворах	104
5. Процессы в минералах	108
5.1. Классификация переходов	108
5.2. Нуклеация новых фаз	120
5.3. Спинодальный распад	131
5.4. Переходные фазы	137
5.5. Превращения порядок–беспорядок	141
5.6. Диффузия	157

6. Кинетика	168
6.1. Активированное состояние	168
6.2. Кинетика нуклеации и роста	173
6.3. Диаграмма время-температура-переход (<i>ТТТ</i> -диаграмма)	175
6.4. Влияние скорости охлаждения на масштаб структур распада	185
7. Превращения минералов I: полиморфные превращения	196
7.1. Полиморфные превращения в полевых шпатах	196
7.2. Полиморфные превращения в пироксенах	209
7.3. Превращения в амфиболах	216
7.4. Упорядочение катионов в составах, близких к халькопириту CuFeS_2	220
7.5. Полиморфизм Al_2SiO_5 - андалузит, кианит, силлиманит	224
7.6. Фазовые превращения при высоком давлении	229
8. Превращения минералов II: превращения с распадом твердых растворов	236
8.1. Поведение твердых растворов щелочных полевых шпатов при охлаждении	237
8.2. Процессы распада в пироксенах	245
8.3. Кинетика выделения пирита из пирротинового твердого раствора	252
8.4. Процессы распада в шпинелях	255
8.5. Окислительный распад	263
8.6. Распад в железосодержащем рутиле	268
9. Более сложное поведение при превращениях	273
9.1. Поведение кубанита CuFe_2S_3 при превращениях	274
9.2. Упорядочение и распад в омфациите	279
9.3. Проблема пирротина	283
9.4. Плаггиоклазы промежуточного состава	290
Предметный указатель	299

А. Патнис, Дж. Мак-Коннелл

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Науч. редакторы В. И. Чернышева и М. Е. Яковенко. Мл. научный редактор А. В. Швыряева
Художник В. Н. Конюхов. Художественный редактор А. В. Лисицын
Технический редактор Н. Д. Толстякова. Корректор А. Я. Шехтер

ИБ № 3653

Сдано в набор 11.03.83. Подписано к печати 2.09.83.

Формат $60 \times 90^{1/16}$. Бумага офсетная № 1. Гарнитура таймс. Печать офсетная.

Объем 9,5 бум. л. Усл. печ. л. 19. Усл. кр.-отт. 19. Уч.-изд. л. 20,20.

Изд. № 5/2588. Тираж 3000 экз. Заказ 205. Цена 3 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2
Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. г. Можайск, ул. Мира, 93.

4133

8

104

32

20

201011