

В. И. ЛЕБЕДЕВ

**К ВОПРОСУ О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ В РЕШЕТКЕ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 26 XI 1946)

Важнейшим теоретическим достижением в вопросе последовательности кристаллизации, несомненно, является геоэнергетическая теория А. Е. Ферсмана⁽⁶⁾. Однако эта теория в течение десятилетнего существования еще не нашла в руках других исследователей должного применения. Очевидно, что причина такого положения лежит в самой теории. Она вскрывается тотчас, как только будет сделана попытка безоговорочно применить основное положение этой теории — энергию решетки — к анализу конкретных продуктов кристаллизации. Например, с точки зрения геоэнергетической теории кварц должен кристаллизоваться раньше ортоклаза, так как вхождение в решетку $Al^{IV}Na$ вместо Si , как показал Е. Шибольд⁽⁷⁾, значительно понижает энергию решетки на единицу скелета.

Вспоминая понятие энергии решетки^(2,6) и сопоставляя с ним современное представление о силикатном расплаве, где только для мало-валентных катионов (Na, K, Ca, Mg и т. п.) можно предположить ионное состояние, нетрудно понять, что энергетическое представление о последовательности кристаллизации должно опираться не столько на понятие энергии решетки, сколько на термодимический закон Гесса⁽⁶⁾. К сожалению, последний требует точного знания исходного и конечного состояний системы, что пока совершенно недоступно. Следовательно, необходимо искать путей, которые не требовали бы детального знания ни начального состояния системы — состояния расплава — ни конечного ее состояния. В настоящий момент такой путь и намечается — это путь оценки энергетического состояния элементов в решетке.

Первым признаком, отчетливо указывающим на различное энергетическое состояние иона или атома в различных решетках, является координационное число (к. ч.), так как именно оно в значительной мере определяет изменение расстояния между центрами атомов, а следовательно, определяет и ту работу, которая была произведена при их сближении. По поводу значения этого явления в энергетике алюмосиликатов автору уже пришлось высказываться⁽⁴⁾.

Вторым признаком, который также указывает на различное энергетическое состояние элемента в решетках, является состояние его поляризации. Вспоминая основные законы поляризации⁽²⁾, нетрудно видеть, что в силикатах наиболее мощным поляризатором является кремний (Si^{4+}). Наоборот, наиболее поляризуемым элементом является кислород (O^{2-}). Все остальные обычные для силикатов элементы занимают промежуточное положение. Так как кислород и крем-

ний являются важнейшими элементами силикатов, то энергия решетки, или, вернее, ее пай, определяемый явлением поляризации, будет зависеть, в первую очередь, от взаимных отношений этих двух элементов и от их соотношения с другими элементами — с Al, Mg, Fe, Ca.

Из законов поляризации известно, что усиление поляризации приводит к увеличению энергии решетки и, наоборот, уменьшение поляризации — к уменьшению ее энергии. Это положение, важное само по себе, приобретает исключительное значение, если принять во внимание, что сам факт поляризации или деполяризации, который может быть усмотрен в состоянии решетки, относится к моменту кристаллизации. Отсюда вытекает, что, анализируя состояние кислорода в решетке в отношении его поляризации, мы имеем возможность оценить тот пай энергии решетки, который выделяется в момент кристаллизации.

Возьмем такие сложные решетки силикатов, как вязи, и проследим в них энергетическое состояние кислорода. В этих решетках каждый атом кислорода имеет к. ч. 2, т. е. каждый атом O разделен либо между двумя атомами кремния Si—O—Si, либо между кремнием и алюминием Si—O—Al. В том случае, когда имеется сочетание Si—O—Si, в кислороде никакой односторонней поляризации возникнуть не может*. В том случае, когда имеется сочетание Si—O—Al, несомненно должен возникнуть диполь, так как сила активной поляризации $\beta\text{Si}^{4+}=26,0$, а сила поляризации $\beta\text{Al}=9,2$ (6). Ясно, что во втором случае мы вправе ожидать большего пая энергии, вносимого в решетку в момент кристаллизации. В качестве экспериментального примера, подтверждающего здесь высказанное, могут быть использованы данные по теплоте кристаллизации O. Mulert'a (6). Для ортоклаза теплота кристаллизации равна 55,52 ккал. г-м., или 3,45 ккал. на г-атом кислорода, для кварца — 2,21 ккал. г-м. или, 1,1 ккал. на г-атом кислорода. Отсюда следует, что для анортита, где отношение Al:Si=1:1, т. е., где все атомы кислорода находятся в положении Si—O—Al, мы вправе ожидать большего пая энергии, выделяемого в момент кристаллизации, чем для ортоклаза, где отношение Al:Si=1:3, где только половина атомов кислорода находится в положении Si—O—Al, а вторая половина в положении Si—O—Si. Что же касается кварца, где все атомы кислорода расположены в положении Si—O—Si, мы вправе ожидать наименьшего пая энергии, приуроченного к моменту его кристаллизации. Если теперь применить основной закон кристаллизации А. Е. Ферсмана (6) — закон роста энтропии по убывающим уровням, — то с необходимостью будет следовать, что последовательность кристаллизации должна идти в порядке: (анортит) → битовнит → лабрадор → олигоклаз → → К-полевые шпаты → кварц или в среде, богатой щелочами, нефелин → → К — Na-полевой шпат.

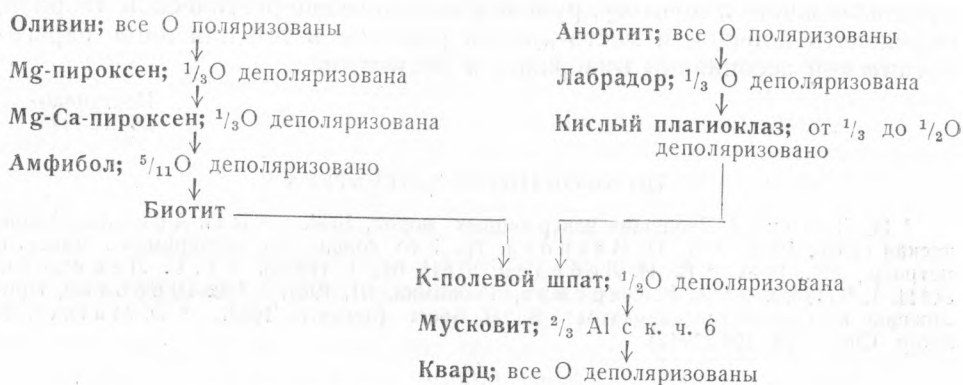
Анализируя аналогичным образом решетки других типов, нетрудно прийти к такому же заключению. В решетке из изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, например в оливине, вокруг каждого кислорода в качестве деполяризаторов против кремния располагаются три атома магния ($\beta\text{Mg}=3,3$), поляризующее усилие которых не выше, чем поляризующее усилие алюминия, а потому и кристаллизация таких решеток должна быть более или менее одновременна с анортитом. Последнее, если судить по времени кристаллизации, реально и наблюдается в породах оливина и битовнита. В решетках типа цепочек из тетраэдров уже $\frac{1}{3}$ кислорода находится в положении Si—O—Si. Поэтому такие решетки должны кристаллизоваться позже оливина, и не случайно, что пироксены кристаллизуются приблизительно в тот же период, как

* Положение верно, если Si—O—Si расположены на одной прямой; если же между Si—O и O—Si возникает угол, как это имеет место в кварце в отличие от тридимита, то это положение не будет вполне точно.

и лабрадор, в котором также $\frac{1}{3}$ кислорода находится в положении Si—O—Si. В решетках типа поясов уже 5 кислорода из 11 находятся между кремниями, и поэтому не случайно, что роговые обманки кристаллизуются обычно позже пироксенов, одновременно с кислым плагиоклазом и несколько раньше К-полевых шпатов*.

В качестве экспериментального подтверждения неравноценности энергетического состояния решеток изолированных тетраэдров и поясов можно привести экзотермическую реакцию обезвоженного серпентина (3), после которой наблюдается образование оливина. Так как в серпентине тетраэдры сцеплены в пояса, а в оливине они изолированы, то и следует ожидать, что распад первых должен сопровождаться экзотермической реакцией.

Отмечая сделанные выше сопоставления последовательности кристаллизации силикатов и алюмосиликатов, можно отметить, что они полностью отвечают эмпирическому ряду Боуэна (1), который характеризует порядок кристаллизации большого числа основных и кислых пород.



Необходимо отметить также, что в отношении левой ветви ряда Боуэна наблюдается совпадение изменения суммарной энергии решетки с относительным ее паем, приуроченным к моменту кристаллизации, чего не наблюдается в отношении правой и нижней частей. Последним обстоятельством и объясняется, что Г. Г. Лемлейну (5) не удалось дать энергетического объяснения всему ряду Боуэна и пришлось отметить противоречия в нижней его части в ряду К-полевой шпат → мусковит → кварц.

Выше мы опустили листы, которые образуют слюды и которые кристаллизуются то раньше К-полевого шпата (биотит), то позже него (мусковит). Такое положение слюд, как нам кажется, лишний раз доказывает развитую здесь точку зрения. Если бы листы целиком состояли из тетраэдров [SiO₄], как это имеет место в тальке и каолине; то они должны были кристаллизоваться позже ортоклаза, так как в них уже $\frac{2}{3}$ кислорода находятся в положении Si—O—Si. Однако в слюдах $\frac{1}{4}$ тетраэдров замещена тетраэдрами [AlO₄], что сразу понижает количество кислорода в положении Si—O—Si, и поэтому биотит кристаллизуется раньше ортоклаза. Сказанное должно было бы относиться и к мусковиту, но здесь выступает на сцену способность Al менять к. ч. с 4 на 6. Если этот процесс происходит, то часть энергии должна затрачиваться на него, т. е. переходить в неработоспособное (энтропное) состояние. Поэтому мусковит, в котором $\frac{2}{3}$ Al имеет

* Изложенные представления могут быть раскрыты и с точки зрения резонансной теории. В этом случае понятие о степени поляризованности кислорода необходимо заменить понятием об удельном весе гомеоплярной и гетероплярной его связи в сочетаниях Si—O—Si, Si—O—Al, Si—O—Mg т. д.

к. ч. 6, должен кристаллизоваться позже ортоклаза, так как пай энергии Al с к. ч. 6 в энергии решетки ниже, чем пай Al с к. ч. 4⁽⁴⁾.

Приведенные рассуждения в отношении слюд частично могут быть применены и к другим случаям, например к некоторым пироксенам и амфиболам, куда нередко входит Al, то с к. ч. 4, то с к. ч. 6. В первом случае, входя в цепочки и пояса из $[\text{SiO}_4]$, Al будет повышать энергию кристаллизации; во втором, как заместитель Mg, понижать ее, чем и может быть объяснено смещение периода их кристаллизации, реально наблюдаемое в природе и нередко противоречащее эмпирическому ряду Боуэна.

В заключение следует указать, что, оценивая энергетическое состояние основы всякой решетки силикатов по признаку поляризации кислорода и к. ч. алюминия и реже — других элементов, а также оценивая относительную силу типичных катионов K^{1+} , Na^{1+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и т. д., мы получаем возможность, не зная точного состояния системы по кристаллизации, приблизительно верно произвести оценку относительного пая энергии каждой данной решетки, выделяющегося в момент кристаллизации, а поэтому, руководствуясь геоэнергетической теорией, определять порядок и место данной решетки в той или иной парагенетической ассоциации минералов и элементов.

Поступило
26 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Л. Боуэн, Эволюция изверженных пород, 1934. ² Ван-Аркель, Химическая связь, 1934. ³ В. П. Иванова, Тр. 3-го совещ. по эксперимент. минер. и петрогр., АН., 1940. ⁴ В. И. Лебедев, ДАН, 51, 1 (1946). ⁵ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 1, 1 (1936). ⁶ А. Е. Ферсман, Геохимия, III, 1937. ⁷ Е. Шибольд, Приложение к „Структуре силикатов“ В. Л. Брегг (перев.), 1934. ⁸ O. Muhlert, Z. anorg. Chem., 75, 198 (1912).