

Л. В. ТАУСОН

ОБ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОК СИЛИКАТОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 1 VI 1949)

Понятие об энергии кристаллической решетки является одним из основных понятий кристаллохимии и имеет весьма большое значение для познания геохимических процессов. Обычно под величиной энергии решетки понимается величина той энергии, которую необходимо затратить, чтобы разъединить ионы решетки и перенести их в бесконечность.

Применяя понятие энергии решеток к познанию геохимических процессов, необходимо достаточно четко представить термодинамический смысл принципа геоэнергетики, предложенного А. Е. Ферсманом, по которому „ход природного процесса и сочетание минералов и элементов в их пространственных и хронологических соотношениях определяются законами понижения энергии решеток“⁽⁶⁾.

Нужно считать, что в данном случае рассматривается не какой-то определенный процесс, происходящий в более или менее постоянных термодинамических условиях, а развитие некоторой природной системы. Отдельные стадии развития такой системы будут характеризоваться различными термодинамическими условиями, что выразится в уменьшении запаса свободной энергии на каждой последующей стадии.

Образование ионных кристаллов может происходить на каждой стадии этого развития. Однако, поскольку при развитии системы происходит уменьшение свободной энергии, то на начальных стадиях будут происходить необратимые процессы с образованием конечных продуктов, требующих большей работы и, следовательно, характеризующихся большей энергией решетки. На конечных этапах, когда запас свободной энергии системы уже в основном израсходован на разные виды работы, будут происходить необратимые процессы, конечные продукты которых требуют меньшей работы. Следовательно, продукты этих процессов будут характеризоваться меньшей энергией решетки.

Примером подобного развития природной системы, характеризующегося понижением запаса свободной энергии, является сульфидный „процесс“, в котором минералы, выделившиеся в начальные стадии развития, характеризуются большей энергией решетки, нежели минералы конечных стадий.

Однако, если процесс образования минералов на данном этапе развития природной системы идет через ряд промежуточных стадий, то конечные продукты этого процесса, являющиеся результатом его максимальной работы, должны характеризоваться большей энергией решетки, нежели промежуточные продукты. С точки зрения термодинамики каждый такой конечный продукт, по сравнению с промежуточ-

ными, будет иметь наименьший запас свободной энергии или наименьший термодинамический потенциал.

В качестве примера такого процесса, идущего через ряд промежуточных стадий, может рассматриваться процесс образования силикатов в реакционном ряду Боуэна.

Ясно, что в этом случае геознергетический принцип уже неприменим, ибо если на данном этапе развития системы магматического расплава при его кристаллизации протекает непрерывный процесс с рядом промежуточных стадий, то в результате максимальной работы этого процесса должны образоваться конечные продукты с наибольшей энергией решеток и с наименьшим запасом свободной энергии. Промежуточные же продукты этого процесса должны характеризоваться меньшей энергией решеток и большим запасом свободной энергии.

Подсчеты энергии решетки для силикатов в свое время были сделаны рядом авторов. В нашей литературе достаточно хорошо известна работа Г. Г. Леммлейна⁽⁵⁾, который на основании сравнения величин энергии, приходящейся на единицу скелета силикатов (т. е. на один атом Si или Al), установил, что в реакционном ряду Боуэна каждый последующий член обладает решеткой, энергетически менее устойчивой, нежели предыдущий, и, следовательно, минералы, выделившиеся из магмы в начале кристаллизации и часто потом исчезающие, энергетически более устойчивы, нежели минералы, образовавшиеся позже. Подобный вывод означает, что при образовании первых промежуточных членов этого ряда свободная энергия процесса падает до минимума, а затем при образовании последующих членов вновь возрастает. Совершенно ясно, что это находится в противоречии с принципами термодинамики.

Поскольку методы подсчета суммарных энергий решеток отдельных минералов достаточно известны, можно было предполагать, что ошибка в подсчете заключается не в них. В связи с этим оказалось необходимым пересмотреть вопрос о том критерии, на основании которого сравниваются суммарные энергии решеток отдельных минералов.

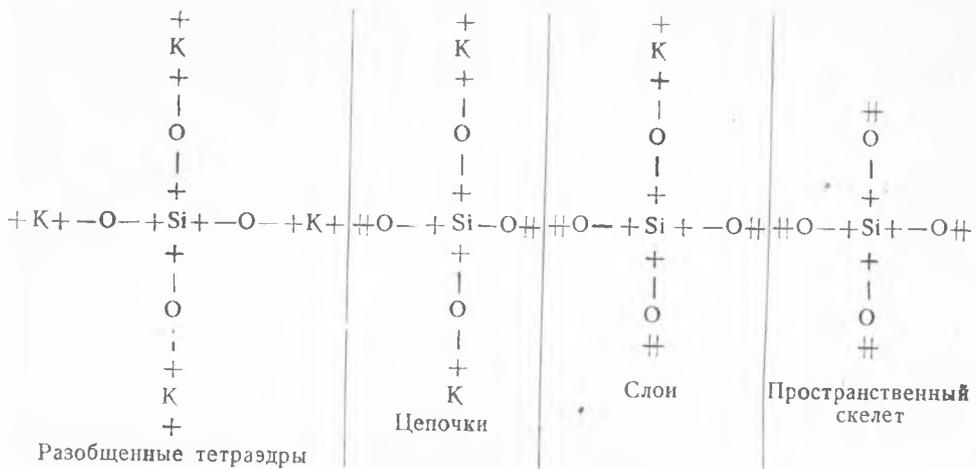
Как уже было указано, раньше в качестве такого критерия принималась доля энергии решетки, приходящаяся на единицу скелета, т. е. на один атом кремния или алюминия, что с точки зрения строения силикатов казалось вполне оправданным.

Однако, при попытке представить структурно эти так называемые единицы скелета, выделенные для различных групп этого класса минералов, оказалось, что они представляют группировки, которые структурно неравнозначны и, следовательно, энергетически несоизмеримы.

Ниже дается схематизированное изображение единиц скелета для различных групп класса силикатов.

Как видно, во всех четырех случаях, в общую величину энергии на единицу скелета будет входить энергия „внутренних“ связей кислорода тетраэдра с центральным катионом (Si^{4+}). Энергии же „внешних“ связей в каждом случае подсчитываются по-разному. В случае ортосиликатов (разобщенные тетраэдры) учитываются все четыре „внешних“ связи кислорода. В пироксенах и амфиболах (цепочки) подсчитывается энергия только двух „внешних“ связей. В случае слюд (слои) в расчет принимается только одна „внешняя“ связь и, наконец, для кварца и полевых шпатов (пространственный скелет) ни одна из „внешних“ связей не подсчитывается. Совершенно ясно, что при таком подсчете получаются величины, которые друг с другом сравнивать нельзя.

Что же может быть выбрано в качестве критерия сравнительной оценки энергии решеток силикатов?



K^{++} — катион; $+$ — связь O, энергия которой не учитывается.

В связи с этим вопросом нужно вспомнить, что в структуре силикатов совершенно исключительную роль играет кислород, который составляет основную массу объема силикатов и является наиболее многочисленным и в то же время самым крупным из атомов, входящих в состав решетки этих минералов. По существу, кислород определяет основной план структуры силикатов, причем кремний и металлы внедряются лишь в пустые промежутки внутри правильных (а иногда и несколько деформированных) групп из атомов кислорода, играя в некотором смысле роль цемента, скрепляющего атомы кислорода в кристаллической постройке.

Таким образом, если основной план структуры силикатов определяется атомами кислорода, то правильный критерий сравнительной оценки энергетической устойчивости силикатов должен показать, как изменяется прочность связей кислорода, насколько прочно связаны атомы кислорода между собой. В связи с этим в качестве критерия предлагается та доля энергии решетки, которая приходится на один атом кислорода кремнекислородных тетраэдров силикатов.

В приведенной ниже таблице (табл. 1) даны результаты наших расчетов общей энергии кристаллической решетки основных представителей ряда силикатов, сделанных по формуле А. Ф. Капустинского (4). Кроме того, в таблице приведены доли энергии, приходящейся на один атом кислорода. В последней графе таблицы помещены данные Г. Г. Леммлейна (5).

Как следует из табл. 1, наименьшей энергетической устойчивостью характеризуются ортосиликаты, в которых связь между кремнекислородными тетраэдрами осуществляется через катионы металлов. Связи же $Me-O$, как правило, энергетически менее выгодны, чем связи $Si-O$. В пироксенах, каждые два атома кислорода тетраэдров которых являются общими с другими тетраэдрами, энергетическая устойчивость решеток резко возрастает.

В последующих группах минералов мы видим также увеличение энергетической устойчивости связей кислорода, которая достигает своего максимума для кварца. В этом минерале, как известно, каждый кислородный атом любого тетраэдра входит в состав другого кремнекислородного тетраэдра и поэтому во всех направлениях энергетические связи атомов кислорода наиболее выгодны. Таким образом, последний член ряда силикатов — кварц является энергетически наиболее устойчивым.

Таблица 1

Энергия кристаллических решеток основных представителей класса силикатов

Тип связи тетраэдров и отношение Si:O	Группа	Минерал	Формула минерала	Общая энергия решетки минерала (в ккал/мол)	Энергия на один атом кислорода (в ккал/мол)	Колич. энергии на един. скелета по Леммлейну (в ккал/мол)
Разобщенные тетраэдры Si ₄ O ₁₆	Ортосиликаты	Оливин	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	5100	~1250	~4200
Цепочки Si ₄ O ₁₂	Пироксены	Авгит	(Ca, Na)(Mg, Fe ²⁺ , Al, Fe ³⁺)[(Si, Al) ₂ O ₆]	~8450	~1400	~4100
		Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	~8350	~1400	
Сдвоенные цепочки Si ₄ O ₁₁	Амфиболы	Роговая обманка	(OH) ₂ (Na, Ca) ₂ (Mg, Al, Fe ²⁺) ₅ [(Si, Al) ₃ O ₁₁] ₂	~32150	~1450	~3800
		Тремолит	(OH) ₂ Ca ₂ Mg ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂	~31900	~1450	
Слои Si ₄ O ₁₀	Слюды	Биотит	K(Fe, Mg) ₃ (OH) ₂ · [AlSi ₃ O ₁₀]	~14100	~1400	~3000
		Мусковит	KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	~14750	~1450	
Пространственный скелет (SiAl) ₄ O ₈	Полевые шпаты	Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	~11550	~1450	~2400
		Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	~12400	~1550	
		Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	~12350	~1550	
Пространственный скелет Si ₄ O ₈	Кварц	Кварц	SiO ₂	3350	~1650	~2600

Отклонения от общего возрастания энергетической устойчивости, отмечаемые для слюд и в меньшей степени для полевых шпатов, можно объяснить двумя причинами.

Первой причиной, влияющей на понижение энергетической устойчивости слюд и полевых шпатов, является то, что четверть и даже половина (анортит) атомов кремния замещается в этих минералах атомами алюминия. Однако, как видно из табл. 1, несмотря на такое замещение, полевые шпаты (ортоклаз и альбит) являются энергетически наиболее устойчивыми минералами после кварца.

Второй причиной, влияющей на понижение энергетической устойчивости слюд является наличие в их межслойных пространствах гидроксильных групп, которые не только не способствуют усилению связи между слоями, но и ослабляют их.

Однако, несмотря на эти отклонения, можно считать, что в реакционном ряду силикатов каждый последующий член энергетически более устойчив, нежели предыдущий, и, таким образом, последовательность кристаллизации силикатов из магматического расплава следует в сторону повышения энергетической устойчивости образующихся минералов.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
10 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Бродский, Физическая химия, 1, 1948. ² В. Л. Брэгг, Структура силикатов, Основные идеи геохимии, в. 3, 1937. ³ А. Ф. Капустинский, Физическая химия металлургических процессов, 1, 1933. ⁴ А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, № 7/8 (1943). ⁵ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 1, № 1 (1936). ⁶ А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1937. ⁷ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948.