

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ

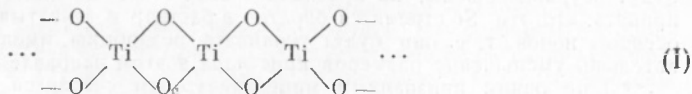
КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ

Для химика одним из наиболее поразительных результатов минералогии является широкая взаимозамещаемость анионов фтора F^{1-} и гидроксила $(OH)^{1-}$. Замещения эти являются „изоморфными“, т. е. мало и лишь весьма постепенно отражаются на свойствах минерала и возможны в весьма широких пределах. В топазе с формулой $Al_2F_2[SiO_4]$ замещение фтора гидроксилом может достигать 25%, в ряде хондродита — гумита (юмита) это замещение нередко 50% и выше. Таково же оно в апатите. В слюдах с нормальным компонентом OH замещаться на фтор могут целые проценты OH (лепидолиты). Достаточно часто замещение части OH на F и в амфиболах.

Кристаллохимия дает объяснение этой взаимозамещаемости, приписывая обоим анионам $(OH)^{1-}$ и F^{1-} одинаковую шаровую форму и одинаковый радиус 1,33 Å, весьма близкий к радиусу двувалентного O^{2-} . Бестелесный протон H^{1+} , образуя с O^{2-} гидроксильную группу $(OH)^{1-}$, не просто присоединяется к O^{2-} , расположившись около него, но заходит глубоко внутрь аниона O (расстояние H — центр O равно 0,96 Å при радиусе O^{2-} , равном 1,32 Å), в результате чего группа $(OH)^{1-}$ становится монокристаллическим сферическим анионом, подобным F^{1-} .

Оба аниона F^{1-} и $(OH)^{1-}$ давно известны в минералогии и в петрографии (особенно в синтетической петрографии) как два наиболее энергичных минерализатора, и легко проследить, что эта их особенность не просто параллельна, но тесно связана с их взаимозамещаемостью и между собой и с O^{2-} .

Когда кристаллохимик на основании данных рентгеноструктурного анализа („рентгеновской кристаллографии“) разбирает свои структуры, он всегда считает, что элементарная ячейка, т. е. его «пробная вырезка» из структуры кристалла, взята как можно глубже, как можно более далеко от поверхности монокристалла. Перед вопросом, что такое поверхность монокристалла, структурщик откровенно прячется. Если в качестве конкретного примера обратиться к структуре TiO_2 — рутила, то ее основным мотивом будут бесконечные цепочки:



Эти цепочки тянутся вдоль оси c , и связи между цепочками значительно слабее связей внутри цепочки. Ясно, что какой из двух компонентов (четыревалентный Ti или двувалентный O) ни окажется у поверхности кристалла, он всегда будет сильно неуравновешен.

Затруднения в связи с этим могут быть обойдены, если предположить, что последними атомами в оборванной цепочке будут соответственного размера одновалентные частицы, а именно $(\text{OH})^{1-}$ или F^{1-} (увидеть их ни внутри кристалла, ни снаружи пока для рентгеноструктурного анализа невозможно, поскольку он различает частицы лишь по общему числу электронов в частице, а оно одинаково и у F^{1-} , и у $(\text{OH})^{1-}$, и у O^{2-} , и даже у H_2O).

Процессы минерализации — формирования кристаллов — ступенчатые с многочисленными остановками из-за задержки питания, изменения термодинамических факторов гетерогенного равновесия и т. д. Если, однако, процесс кристаллообразования остановить по схеме (I) с ненасыщенными атомами по концам, то при отсутствии в окружающей среде насыщения соответствующими ионами начнется обратное растворение (резорбция) образовавшегося кристалла. Этого не будет, если в момент остановки на поверхности растущего кристалла сядут ионы той же величины, но одновалентные (вообще говоря, более низкой валентности), и прикроют новообразованные кристаллы на все время приостановки роста.

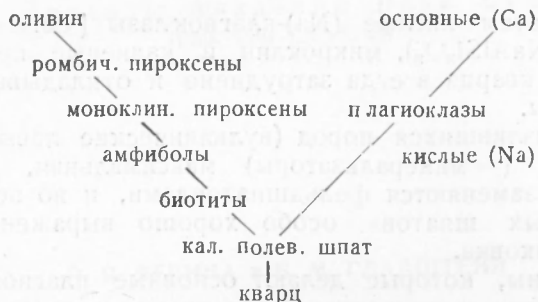
В этом, т. е. в защите растущего кристалла от резорбции, и состоит (для окислов и силикатов) минерализующая (точнее, кристаллизующая) роль анионов $(\text{OH})^{1-}$ и F^{1-} .

Другими признанными минерализаторами являются атомы бора, углерода и азота. Легко видеть, что и их минерализующая функция сводится к тому же: к блокированию, предохранению растущего кристалла от резорбции в моменты (периоды) истощения питательной среды. В виде соответствующих ионов B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} это все треугольные, но, главное, «плоские» ионы, т. е. они характеризуются координационным числом 3 и всегда располагаются в центре координационного треугольника, так что все 4 иона группы (BO_3 , CO_3 , NO_3) лежат в одной плоскости. В противоположность плоским, ион Si^{4+} есть ион «объемный», тетраэдрический и, присоединяясь к плоскостям плотнейшей кислородной упаковки, имеющей место в большинстве силикатов и характеризующейся укладкой атомов O по треугольникам⁽¹⁾, окажется над плоскостью упаковки, и одна из четырех валентностей будет полностью свободна. Кристалл не заканчивается, а при отсутствии питания начнет резорбироваться*, пока соответственная грань не будет законсервирована одним из указанных плоских катионов (минерализаторов) B, C, N**.

Эти соображения могут быть применены и к процессам магматического образования кристаллов. В известной вилке, определяющей нормальную последовательность выделения минералов⁽²⁾

* Отсюда становится понятной особенность роста, например, корунда в среде, богатой кремнеземом, когда кристаллы Al_2O_3 получаются таблитчатыми с развитым пинакоидом, что указывает на малую скорость роста в направлении тройной оси. Было высказано предположение⁽⁴⁾, что этот рост тормозится, блокируется прилипающими по (0001), т. е. к плоскостям плотнейшей O-упаковки, атомами кремния. С точки зрения застывающего процесса это явно не так, поскольку такие атомы Si будут неуравновешены, но правильно, если стать на кинетическую точку зрения и принять, что эти Si стремятся обратно в раствор и захватывают с собой часть ранее осевших ионов, т. е. они будут усиливать резорбцию именно пинакоида и, следовательно, уменьшение размеров кристалла в этом направлении.

** Еще одним признанным минерализатором считается WO_3 с шестивалентным вольфрамом. Его минерализующую функцию нужно связать с кристаллохимической особенностью W^{6+} образовывать вокруг себя тетраэдры, чрезвычайно уплощенные по одной из двойных осей и потому близкие к (плоскому) квадрату (структура CaWO_4). Если ион W^{6+} садится между двух анионов O плотнейшей плоской упаковки, то достаточно двум соседним O слегка приподняться и приблизиться к W, чтобы вокруг последнего возник координационный тетраэдр, а соответственный участок поверхности стал полностью нейтральным и, следовательно, законсервированным.



и, в частности, в левой ее (меланократовой) ветви для кристаллохимика представляется поразительным, что первые кристаллизующиеся минералы характеризуются гексагональной плотнейшей упаковкой и она же составляет отличительную черту и других (аксессуарных) минералов, характерных для этой стадии минералообразования, а именно: рутила, ильменита, корунда, циркона*. Для всех последующих ступеней меланократовой ветви характерны минералы с плотнейшей кубической упаковкой. Если обратиться к свойствам плотнейших упаковок (1), то окажется, что в то время, как направлений, нормальных к плоскостям плотнейшей анионной ($O + OH(F)$) упаковки, в гексагональной упаковке только одно (0001), в кубической плотнейшей упаковке таких направлений четыре ($111, \bar{1}11, 1\bar{1}1, 1\bar{1}\bar{1}$). При одном и том же и относительно небольшом содержании в магме одновалентных анионов OH и F , работа этих минерализаторов в первом случае в 4 раза меньше, чем во втором, и естественно, что в начале кристаллизации ими обслуживаются минералы, для которых характерна гексагональная упаковка (повидимому, энергетически менее выгодная), и лишь после уменьшения общей массы кристаллизующегося вещества (оставшиеся приблизительно в том же количестве) минерализаторы начинают активно помогать кристаллизации минералов с кубической плотнейшей упаковкой.

Что касается минералов второй (лейкократовой) ветви магматической вилки, то хотя они кристаллизуются и не в плотнейших упаковках, но и их порядок выделения регулируется теми же минерализаторами. Заметим прежде всего, что поскольку на этой ветви кристаллизуются наибольшие массы магматических минералов, то тем самым концентрируется действие минерализаторов на меланократовые (более разнообразные) минералы. Сами лейкократовые минералы представляют собою каркасы — вязы из Si - и Al -тетраэдров, и так как по одному из основных законов кристаллохимии ни одновалентный ион F^{1-} , ни одновалентная группа $(OH)^{1-}$ невозможны в Si -тетраэдре, то наиболее облегченным будет образование полевых шпатов с максимальным числом Al -тетраэдров, на которых только и возможно защитное (в периоды остановки кристаллизации) оседание ионов F^{1-} и $(OH)^{1-}$. Таким образом, первым на лейкократовой ветви идут анортит $CaAl_2Si_2O_8$ с 2 тетраэдрами Al на $8O$, далее основные (Ca)-плаггиоклазы

* Резким исключением являются характерные для всех стадий кристаллизации, но в особенности для начальных, шпинель и шпинелиды, главным образом, магнетит и хромит. В этой группе минералов кубическая плотнейшая упаковка составляет основную их структурную характеристику. Принято считать, что условием их образования является сравнительная недостаточность в соответствующем расплаве кремния, и соответственно этому в структуре шпинели и шпинелидов тетраэдры заселены двувалентными Mg и Fe , что делает ненасыщенность этих катионов (при обрыве кристалла на каком-либо слое упаковки) равной всего $1/2$. Еще более важно, что под соответствующим $Mg(Fe)$ -тетраэдром в структуре шпинели всегда находится пустой октаэдр увеличенных размеров (рис. 63 в книге автора (1) — пустые октаэдры; обязательности увеличения их размеров — там же, стр. 194), куда и может временно (на период блокировки) опуститься двувалентный катион и тем самым полностью нейтрализовать и консервировать поверхность остановившегося в росте кристалла.

с $\text{CaAl} > \text{NaSi}$, затем кислые (Na)-плаггиоклазы ($\text{CaAl} < \text{NaSi}$) и, наконец, альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), микроклин и калиевые полевые шпаты; образование же кварца всегда затруднено и откладывается на самые поздние моменты.

В условиях излившихся пород (вулканические лавы), где концентрация летучих (=минерализаторы) максимальная, как известно, полевые шпаты заменяются фельдшпатоидами, и во всех этих «заместителях полевых шпатов» особо хорошо выражена плотнейшая (кубическая) упаковка.

Те же причины, которые делают основные плаггиоклазы предшествующими кислым, определяют и детали последовательной кристаллизации на левой ветви. Если одновалентные анионы более чужды 4-валентному Si, чем 3-валентному Al (Fe^{III}), то и последнему они более чужды, чем 2-валентному Mg (Fe^{II}), и потому в группе пироксенов происходит разделение на более ранние пироксены типа диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и более поздние авгитовые с увеличивающимся содержанием компонента $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, и такое же усиление роли NaAl-компонента мы наблюдаем в более поздних амфиболах. Общая последовательность: пироксены — амфиболы — биотиты, очевидно, определяется все возрастающим содержанием в магме OH и F и тем самым увеличивающейся возможностью для анионов-минерализаторов не только быть «катализаторами», но и входить в решетку*.

Еще одной деталью меланократовой ветви является нахождение ромбических пироксенов между оливинами и основной массой моноклинных пироксенов. И действительно, упаковка первых оказывается промежуточной между гексагональной упаковкой оливинов и кубической у моноклинных пироксенов: в ромбических пироксенах из каждых 4 последовательных слоев кислородной упаковки 2 будут типа κ^1 (кубический закон) и 2 типа ζ (гексагональный закон)**.

Хорошо известное минерологам и синтетикам свойство диморфных сульфидов, а именно FeS_2 и ZnS , кристаллизоваться в виде пирита и, соответственно, сфалерита (с кубической упаковкой) из щелочных растворов и в виде марказита и, соответственно, вюрцита из кислых вызывается, очевидно, аналогичными причинами (преимущественное количество ионов $(\text{HS})^{1-}$ в первых по сравнению со вторыми)^(1, 3)***.

Поступило
30 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Белов, Зап. Мин. об-ва, 74, в. 2 (1945). ² В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949. ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., 1947. ⁴ В. И. Михеев и И. И. Шафрановский, Зап. Мин. об-ва, 77, в. 4 (1948).

* Если минерализатор задержится в кристалле, в который нормально он не входит, то соответствующий участок минерала можно толковать как прослойку, очень тонкую, чуждого минерала. Для корунда такой прослойкой может быть диаспор, и таким образом автор пытался объяснить отдельность корунда, отсутствующую у него при росте в среде, лишенной (OH)⁽³⁾

** Вообще же между хубической упаковкой с 4 нормальными к слоям упаковки и гексагональной с одной разницей весьма велика, и количество минерализаторов, недостаточное для роста кристаллов с кубической упаковкой, может оказаться большим для кристаллов с гексагональной упаковкой. Если при ранее отмеченном недостатке минерализаторов кристаллы корунда получаются таблитчатые, то при избытке их они получают вытянутыми, даже игольчатыми⁽²⁾ в результате наибольшей скорости роста вдоль [0001].

*** Добавка В и Fe^{3+} , как известно⁽²⁾, позволяет получать кристаллы поваренной соли в октаэдрах. Очевидно, роль В будет связана с его нормальной минерализующей функцией как «плоского» катиона, тогда как роль Fe^{3+} будет аналогична выше охарактеризованной роли Mg (Fe) при кристаллизации шпинели.