

ГЕОХИМИЯ

Л. В. ТАУСОН

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГЕТИКЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО
ИЗОМОРФИЗМА В СИЛИКАТАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 3 III 1950)

Явления изоморфизма в силикатах имеют первостепенное значение для изучения геохимических процессов, происходящих в земной коре, прежде всего, для изучения процессов концентрации и рассеяния химических элементов.

Почти все изоморфные кристаллические постройки силикатов могут быть отнесены к группе истинных смешанных кристаллов. Это касается не только изовалентных замещений, но и гетеровалентных. Однако в последнем случае всегда нужно учитывать тот факт, что замещение иона одной валентности на ион другой валентности требует компенсации зарядов путем замещения другой пары элементов*.

Энергетика процессов изоморфизма основывается на известных положениях Гольдшмидта:

1. Если два иона имеют одинаковые заряды и сходные ионные радиусы, так что они могут замещать друг друга в данной кристаллической решетке, то ион с меньшим радиусом будет легче входить в решетку, чем ион с большим радиусом.

2. Если два иона близки по размерам, но различны по своему заряду, то ион с большим зарядом входит в решетку легче, чем ион с меньшим зарядом.

Разбирая вопросы изоморфизма, Гольдшмидт отмечает⁽³⁾, что ионы элементов, обладающие большим зарядом, чем замещаемые ионы, «захватываются» решеткой, а ионы элементов с меньшим зарядом только «допускаются» в решетку (см. табл. 1).

Таблица 1

Ион	Заряд	Радиус в Å	Характер замещения
Sc	3+	0,83	„Захватывается“ решеткой магниевых минералов
Mg	2+	0,78	„Допускается“ в решетку магниевых минералов
Li	1+	0,78	„Допускается“ в решетку магниевых минералов
Y	3+	1,06	„Захватывается“ решеткой кальциевых минералов
Ca	2+	1,06	„Допускается“ в решетку кальциевых минералов
Na	1+	0,98	„Допускается“ в решетку кальциевых минералов

* Случай компенсации зарядов путем изменения числа частиц в решетке здесь не рассматривается.

Ясно, что в тех случаях, когда элемент «захватывается» решеткой, он должен образовать постройку, энергетически более выгодную, чем чистый кристалл, а при «допуске» эта постройка будет энергетически менее выгодна. Однако, рассматривая энергетику гетеровалентных изоморфных замещений, Гольдшмидт определяет энергетический эффект замещения только одного иона на другой, не учитывая энергетического эффекта от замещения другой пары элементов, необходимого для компенсации заряда в кристаллической решетке.

В связи с этим теоретические предположения Гольдшмидта нередко расходятся с имеющимися фактическими данными. Результаты анализов породообразующих силикатных минералов различных горных пород показывают, например, что далеко не все магниевые минералы накапливают скандий, так же как не все кальциевые минералы накапливают иттрий. С другой стороны, эти анализы показывают, что некоторые магниевые минералы в гораздо большей степени концентрируют литий, нежели скандий. Наконец, ряд плагиоклазов дает пример предпочтительного накопления натрия кальциевым минералом.

Как установлено рядом исследователей (7) и, в частности, самим Гольдшмидтом (5), наибольшее содержание скандия наблюдается в авгитах и гранатах (до 0,01%), в то время как в других магниевых минералах его содержание в 10—20 раз меньше (роговая обманка, оливиц, биотит). В то же время литий в значительных количествах (до 1%) накапливается в биотите и турмалине (7, 8).

Иттрий, как известно, в основном накапливается в сфене и апатите (7), где его содержание достигает 3% и более. В других же кальциевых минералах его содержание в сотни и тысячи раз меньше (плагиоклазы, авгит, роговая обманка и т. д.).

Приведенных примеров, число которых можно было бы увеличить, достаточно для установления того факта, что далеко не всегда ион с большим зарядом «захватывается» решеткой. В то же время решетки ряда минералов «захватывают» ионы с меньшим зарядом, только «допуская» ионы с большим зарядом.

Таблица 2
Энергетические эффекты замещения магния скандием
и литием в некоторых минералах

Минерал	Формула	Замещаемые комpleксы	Энергия решетки минерала	Энергия решетки изоморф- ной постройки		Энергетический эффект замещения
				в ккал/моль на 1 атом кислорода тетраэдров		
Авгит	$(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3 [\text{Si}, \text{Al}]_2 \text{O}_6$	$\text{Mg}^{2+}\text{Ca}^{2+} - \text{Sc}^{3+}\text{Na}^{1+}$	1400	1450	Положительный. Изоморфная по- стройка энерге- тически более выгодна	
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{OH})_2 [\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}]$	$\text{Mg}^{2+}\text{Si}^{4+} - \text{Sc}^{3+}\text{Al}^{3+}$	1400	1350	Отрицательный. Изоморфная по- стройка энерге- тически менее выгодна	
Роговая обманка	$(\text{OH})_2 (\text{Na}, \text{Ca})_2 (\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3 [\text{Si}, \text{Al}]_2 \text{O}_{11}$	$\text{Mg}^{2+}\text{Na}^{1+} - \text{Li}^{1+}\text{Ca}^{2+}$	1450	1450	Энергетического эффекта нет	
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{OH})_2 [\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}]$	$\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+} - \text{Li}^{1+}\text{Al}^{3+}$	1400	1450	Положительный. Изоморфная по- стройка энерге- тически более выгодна	

Для объяснения этого явления были сделаны подсчеты энергии кристаллических решеток ряда минералов, причем при вычислениях энергии изоморфных построек учитывались не только замена одного иона на другой, но и замещение другой пары элементов, компенсирующие заряды.

Совершенно ясно, что подсчеты энергии кристаллической решетки таких сложных соединений, как силикаты, необходимо рассматривать как приближенные, дающие только качественную картину явления. Это объясняется прежде всего тем, что все существующие формулы подсчета энергии решеток дают очень большую ошибку. Принимая точность формулы А. Ф. Капустинского (6) в 10%, при подобных расчетах часто нельзя получить достоверные цифры, выходящие за пределы ошибки. Это усиливается и тем обстоятельством, что энергия решеток силикатов обычно подсчитывается по сумме энергии окислов.

В связи с этим средние величины, приводимые ниже, должны рассматриваться только как качественный показатель того направления, в котором изменяется энергия решетки при том или ином изоморфном замещении.

В качестве примеров взяты минералы, в которых магний может замещаться на скандий и литий (табл. 2), а кальций на иттрий и натрий (табл. 3).

Таблица 3

Энергетические эффекты замещения кальция иттрием и натрием в некоторых минералах

Минерал	Формула	Замещаемые комплексы	Энергия решетки минерала	Энергия решетки изоморфной постройки	Энергетический эффект замещения
			в ккал/моль на 1 атом кислорода тетраэдров		
Сфен	CaTiSiO_5	$\text{Ca}^{2+}\text{Ca}^{2+}-\text{Y}^{3+}\text{Na}^{1+}$	7100 *	7300 *	Положительный. Изоморфная постройка энергетически более выгодна
		$\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+}-\text{Y}^{3+}\text{Al}^{3+}$	7100 *	6750 *	Отрицательный. Изоморфная постройка энергетически менее выгодна
Авгит	$(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}) [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$	$\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}-\text{Y}^{3+}\text{Mg}^{2+}$	1400	1370	Отрицательный. Изоморфная постройка энергетически менее выгодна
Аиортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}-\text{Na}^{1+}\text{Si}^{4+}$	1450	1550 **	Положительный. Изоморфная постройка энергетически более выгодна

* Определение энергии, приходящейся на 1 атом кислорода тетраэдров, в случае сфена невозможно, ибо 1 атом кислорода здесь в состав тетраэдров не входит.

** В качестве изоморфной постройки здесь взят альбит, как результат полного замещения кальция на натрий.

Расчеты, приведенные в табл. 2, показывают, что в тех минералах, где обычно имеются только незначительные содержания скандия или

лития, энергетический эффект замещения магния этими элементами или отрицательный или отсутствует. В последнем случае содержание изоморфного элемента при прочих равных условиях будет, повидимому, зависеть только от концентрационных соотношений изоморфных элементов в расплаве ($Mg - Li$). В тех же минералах, где наблюдаются повышенные содержания скандия или лития, энергетический эффект замещения положителен.

Таким образом, в тех кальциевых минералах, где наблюдаются повышенные содержания иттрия или натрия, энергетический эффект замещения кальция этими элементами положителен. Попутно необходимо указать, что ряд авторов (7) компенсирование зарядов в сфене приписывает замещению титана на алюминий. Расчеты показывают, что более вероятно замещение кальция на натрий. Соответственно, в минералах с низким содержанием иттрия (авгит) энергетический эффект замещения кальция на иттрий отрицателен (см. табл. 3).

Все изложенное выше позволяет утверждать, что в случае гетеровалентных замещений в силикатах второй принцип Гольдшмидта не может служить критерием энергетической выгодности этих замещений.

Энергетический эффект гетеровалентных замещений следует оценивать не по одному какому-то иону, входящему в состав комплекса замещающихся ионов, а по всему комплексу ионов в целом.

Рассмотрение с этой точки зрения всех известных случаев гетеровалентного изоморфизма в силикатах вместе с выводом о том, что последовательность кристаллизации силикатов из магматического расплава следует в сторону повышения энергетической устойчивости образующихся минералов (9), может помочь выявлению закономерности в распределении изоморфных элементов в тех или иных магматических комплексах.

Можно предполагать, что изоморфные замещения, приводящие к образованию энергетически менее выгодных кристаллических построек, будут иметь большее распространение в минералах, образовавшихся на начальных стадиях кристаллизации магматического расплава, нежели в минералах, образовавшихся на конечных стадиях. Это, может быть, и является причиной «самоочистки» поздних генераций ряда минералов, на что указывалось некоторыми авторами (1, 10).

Соответственно, в энергетически выгодных изоморфных постройках содержание изоморфного элемента в минералах, образовавшихся на конечных этапах кристаллизации, будет больше по сравнению с его содержанием в ранних представителях тех же минералов. В этом смысле вполне понятно накопление иттрия в поздних сфенах и апатитах (2) и образование кислых плагиоклазов на конечных стадиях кристаллизации магматических расплавов.

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

Поступило
2 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Брэгг, Основные идеи геохимии, в. 3 (1937). ² I. M. Вгай, Bull. Geol. Soc. Am., 53, No. 5 (1942). ³ V. M. Goldschmidt, Chem. Products, 7, No. 5-6 (1944). ⁴ В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, 1937. ⁵ В. М. Гольдшмидт и К. Петерс, К геохимии скандия, Сборн. статей по геохимии редких элементов, стр. 53, 1938. ⁶ А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, № 718 (1943). ⁷ S. R. Nockolds and R. Z. Mitchell, Trans. Roy. Soc. Edinb., 61, II (1948). ⁸ Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов, Сборн., посвящ. 50-летию акад. В. И. Вернадского, 1, стр. 209, 1936. ⁹ Л. В. Таусон, ДАН, 67, № 4 (1949). ¹⁰ А. Е. Ферсман, Геохимия, 2, 1934.