

ЕЩЕ РАЗ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ**Макаров В.П. (РГГУ)***litolog@msgpa.ru*; тел.: (495) 433-56-77, доб. 11-38Ключевые слова: *изоморфизм, твёрдые растворы*

Обычно под изоморфизмом понимается «способность элементов замещать друг друга в кристаллических структурах, не нарушая их строения» [1, стр.26]. Явление изоморфизма, открытое еще в XIX веке (Э. Мичерлих, 1819), затем развитое В.М. Гольдшмидтом, Д.И. Менделеевым, А.С. Ферсманом, В.И. Вернадским, В.И. Лебедевым и др. исследователями, в настоящее время изучено достаточно основательно. Это свойство элементов помогало понять многие особенности строения и химического состава минералов. При изучении конкретных минералов широко использовались различные идеализированные схемы изоморфных замещений.

По современным представлениям изоморфизм – это способность элементов образовывать твердые растворы [3]. Как правило, различие между ними состоит в том, что, говоря об изоморфизме, мы говорим о поведении пар элементов; говоря о твердых растворах, мы имеем в виду образованные этими элементами соединения, а сами элементы являются минералообразующими. Теория твердых растворов (ТТР) разработана достаточно полно; ТТР описала поведение пар элементов в различных минералах и установила степень их изоморфофильности. Так, пара Mg- Fe является изоморфнофильной в большинстве Fe - Mg силикатных и окисных минералах (биотитах, гранатах, оливинах, пироксенах, шпинелях) и образует в них почти идеальные твердые растворы. Поэтому положения теории твердых растворов используются для решения практических задач, например, для определения P–T условий образования минералов. В то же время само понятие «изоморфизм» ушло на второй план и потеряло значение, какое оно имело лет 40- 30 назад.

Несмотря на достигнутые успехи в понимании изоморфизма, анализ большого объема результатов практических применений положений ТТР выявляет два важных недостатка этих исследований:

1. абсолютизация положений ТТР в том смысле, что они применяются достаточно огульно, изоморфизм всегда предполагается по умолчанию;

2. отсутствие критериев оценки существования изоморфизма в реальных природных минералах. Остался не ясным вопрос: всегда ли совместное присутствие Mg и Fe⁺² в указанных выше минералах говорит о проявлении изоморфного замещения их друг другом?

Замещение одного элемента другим происходит в кристаллохимической ячейке; в качестве параметра ячейки $C_{я}$ принималось полное количество элемента в ячейке, или «формульный вес» (по С.Д. Четверикову, 1954). Например, в оливине Mg_2SiO_4 находятся ячейки «Mg» с параметром $C_{я} = 2$, «Si» с $C_{я} = 1$ и т.д. При замещении элемента параметр ячейки всегда остается постоянным; например, в оливине, если нет других замещений, то $Mg + Fe = 2$, или в более общем виде $Э_1 + Э_2 = C_{я}$. При наличии в ячейке нескольких элементов – $\sum Э_i = C_{я}$. Это условие и определяет основной метод решения проблемы. Действительно, если только два элемента – Mg и Fe – замещают друг друга, то $Mg + Fe = C_{я}$, следовательно в этой бинарной системе концентрации элементов распределяются по прямой, описываемой уравнением вида, например, $Mg = -Fe + C_{я}$. Таким образом, в природных минералах для определения изоморфизма необходимо выполнение условий: 1) параметры элементов должны удовлетворять необходимые условия изоморфных замещений (необходимое условие); 2) концентрации этих элементов в минерале должны быть связаны линейным уравнением $Э_1 = -Э_2 + C_{я}$ (достаточное условие). Невыполнение любого из этих признаков позволяет осторожно относиться к возможности проявления изоморфных замещений в реальных условиях.

Поскольку в основе работы лежит выявление линейной зависимости, то проверялась пространственность этой зависимости в минералах [4]. Проанализированы составы биотитов, пироксенов, гранатов, оливинов, шпинелей по литературным данным без деления минералов на виды. Составлялись однородные выборки не только по минералам, но и по регионам и породам. К сожалению, не все анализы выполнены качественно, например, для оливинов; часто отсутствуют анализы по Fe⁺³, Cr, Al. По результатам химических анализов рассчитаны кристал-

лохимические коэффициенты, и затем в каждой выборке строились зависимости вида $\text{Эл}_1 = A(\text{Эл}_2) + B$, где Эл_1 и Эл_2 – кристаллохимические коэффициенты элементов 1 и 2. Вместе с этим не учитывалась выдуманная связь $\text{Si}-\text{IVAl}$. Для дальнейшего анализа использованы выборки с $R^2 \geq 0,95$.

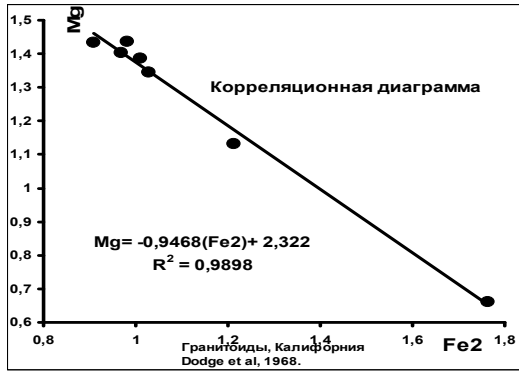


Рис.1. Распределение концентраций и Mg в биотитах гранитоидов

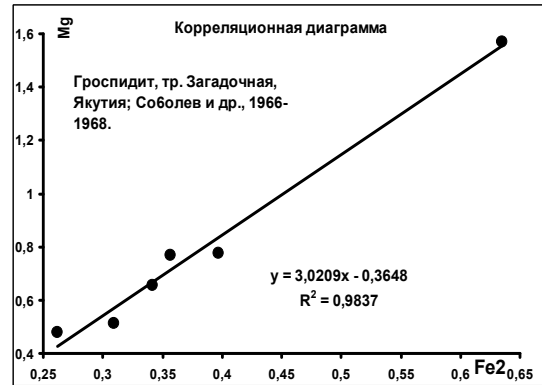


Рис.2. Распределение концентраций Fe^{2+} и Mg в гранатах гроспидитов

Таблица

	Пироксены		Биотиты		Гранаты	
	пробы	выборки	пробы	выборки	пробы	выборки
N	1070		906		1232	
N_c	598		528		675	
ϕ	0,56		0,58		0,55	
Fe^{+2} -Mg	403/60,24	93/38,75	488/67,5	97/63,8	395/40,68	83/43,23
Fe^{+2} -Ca	299/44,69	67/27,92	52/7,2	13/8,6	190/19,57	44/22,92
Fe^{+2} -Na	86/12,86	13/5,42	15/2,1	6/4,0	0	0
Fe^{+2} -Mn	36/5,38	6/2,50	43/6	11/7,2	76/7,83	16/8,33
Fe^{+2} -Cr	3/0,45	1/0,42	0	0	60,62	1/0,52
Fe^{+2} -K	0	0	15/2,1	3,0/2/0	0	0
Mg- Ca	141/21,08	31/12,92	27/3,7	8/5,3	173/17,82	32/16,67
Al- Fe^{+3}	30/4,48	11/4,58	76/10,5	14/9,2	50/5,15	9/4,69
Al- Ca	23/3,44	6/2,50	0	0	0	0
Al- Mg	18/2,69	3/1,25	0	0	0	0
Al- Fe^{+2}	12/1,79	3/1,25	0	0	0	0
Al-Na	11/1,64	3/1,25	0	0	0	0
Al-Cr	5/0,75	1/0,42	0	0	81/8,34	7/3,65
Ca-Na	5/0,75	2/0,83	0	0	0	0
Σ	669/100	240/100	72/100	152/100	971/100	192/100

Тогда количество проб в выборке было не менее 4. Если $R^2 \geq 0,99$, то использовались выборки с тремя пробами. При наличии связи между несколькими элементами учитывались только выборки, в которых эта связь устанавливалась по одним и тем же пробам. Некоторые результаты обработки проб отражены в табл.1. В ней N– общее количество изученных проб; N_c – общее количество проб в выборках, в которых найдена связь хотя бы между двумя элементами.

Отношение $\phi = N_c/N$ характеризует общую связность минерала. В графах «пробы», «выборки» в числителе приведены количество проб (общее) в выборках или выборках, в которых выявлена данная связь; в знаменателе – относительное их количество в процентах. На рис.1 и 2 приведены примеры поведения элементов в биотитах и в гранатах. Таблица выявляет наличие определенных закономерностей. Величина ϕ примерно постоянна для всех минералов и колеблется в пределах 0,55 - 0,58. Следовательно, половина проб не участвует в формировании изоморфных связей, а значит, наличие в минералах пар изоморфных элементов еще не говорит о том, что они находятся в состоянии изоморфного замещения.

Наиболее часто встречается пара $Fe^{+2} - Mg$, меньше - пары $Fe^{+2} - Ca$ и $Mg - Ca$. Это понятно, поскольку рассматриваются специализированные минералы, и, следовательно, в них преобладают Fe^{+2} и Mg . Кальциевые разности минералов достаточно редки. Полученные данные позволяют считать пару $Fe^{+2} - Mg$ главной связью в этих минералах и показывают очень слабое развитие иных связей.

2. В отличие от существующих точек зрения во всех минералах, кроме шпинелей, почти всегда отсутствуют связи $Al - Fe^{+3}$, $Al - Cr$ и $Cr - Fe^{+3}$. В шпинелях достаточно часто встречаются связи $Al - Cr$, хотя все-таки меньше (42,4%), чем связь $Fe^{+2} - Mg$ (50%). В единичных случаях - связь $Al - Fe^{+3}$. В шпинелях встречаются и сложные связи вида $(Эл_1 + Эл_2) = f(Эл_3)$, например:

а. Хромиты (трубка Мир): $Fe^{+3} = -0,7398(Cr + Al) + 1,478$; (сводная из 18 проб);

б. Хромиты (трубка Айхал): $(Cr + Fe^{+3}) = -0,9244Al + 1,968$ (9 проб) [5];

3. Выявлены необычные связи: $Al - Ca$, $Al - Mg$, $Al - Fe^{+2}$. Природа этих связей не ясна.

4. Анализ показывает надуманность некоторых форм гетеровалентного изоморфизма: $Si^{+4} \rightarrow (Al^{+3} + K^{+1})$, $(Ca^{+2} + Mg^{+2}) \rightarrow (Na^{+1} + Fe^{+3})$ и т.д. Дело в том, что в этих замещениях участвуют элементы K^{+} и Na^{+1} . Особенностью этих связей является то, что для полной реализации свободных зарядов необходимо иметь соизмеримые концентрации элементов. Но в пироксенах и гранатах концентрации K^{+} и Na^{+1} так малы, что не ловятся обычным химическим анализом; это исключает возможность реализации схем замещения. Выявление этих схем на основе расчетов кристаллохимии представляется не убедительным.

5. В общем, выделяются два основных вида связей:

а. $Эл_1 = -AЭл_2 + B$. Он в большинстве случаев характерен для пар $Fe^{+2} - Mg$, $Fe^{+2} - Ca$, $Fe^{+2} - Mn$, $Mg - Ca$, т.е. там, где в наиболее полной мере проявлено изоморфное замещение одного элемента другим. Кроме этого оно установлено в системах элементов $Al - Cr - Fe^{+3}$ (например, приведенные выше уравнения для шпинелей, иногда биотитов). Выявлено, что наиболее общей является связь $Mg = -AFe + B$. Она описывает подавляющее большинство распределений элементов в широком круге $Fe - Mg$ - силикатов. Положив $M_{Fe} = M_{Mg}$, приходим к известному выражению $Mg = -Fe + KCo$.

б. Выполняются связи вида $Эл_1 = AЭл_2 - B$ и $Эл_1 = AЭл_2 + B$.

В этих условиях концентрации элементов меняются симбатно, в первом приближении это нельзя связывать с изоморфизмом.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Основные критерии выявления изоморфного замещения в реальных природных системах (минералах):

а) элементы (изоморфнофильные) должны обладать свойствами, позволяющими осуществлять изоморфное замещение (необходимое условие);

б) концентрации изоморфнофильных изовалентных элементов должны быть связаны уравнением $Эл_1 = -AЭл_2 + B$. При нарушении любого из этих условий нельзя говорить о наличии изоморфного замещения в реальных минералах.

2. Явление изоморфизма не является существенным фактором формирования химического состава минерала. Изоморфное замещение существует не более чем в 50% минералов. В остальных случаях имеются иные механизмы формирования химического состава минерала. Значительная часть схем изоморфизма является надуманной и в реальных условиях по названным критериям не подтверждается.

3. Выделены три вида связи между парами минералов, которые описываются уравнениями: $Эл_1 = -AЭл_2 + B$; $Эл_1 = AЭл_2 - B$ и $Эл_1 = AЭл_2 + B$. Иногда выявляется уравнение вида $(Эл_1 + Эл_2) = f(Эл_3)$. Хотя вторые два уравнения переходят одно в другое, однако переход изменяет положения элементов, говоря о возможном отличии этих уравнений и роли элементов в формировании химического состава минерала.

Литература

1. Лазаренко Е.К. Курс минералогии // М.: Высшая школа. 1963.
2. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости // М.: Наука. 1977.
3. Макаров В.П. Уравнение компенсации - новый метод изучения петрохимических особенностей высокотемпературных образований (на примере биотита) // Материалы совещания «Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород» // Миасс. Изд. ИМин Уро РАН. 2006. С. 137- 139.

4. Макаров В.П. Явление компенсации - новый вид связи между геологическими объектами: Материалы 1-й Международной научно - практической конференции «Становление современной науки- 2006» // Днепропетровск. Наука и образование. 2006. Т.10. С. 85- 115.

URL: <http://www.rusnauka.com/CCN/geographia/7-makarov.doc.htm>

5. Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., др. Особенности состава хромшпинелидов из алмазов и кимберлитов Якутии // Геология и геофизика. 1975. № 11. С. 7- 24.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/mineral-13.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна