

**\*Изоморфизм**

*Формами нахождения* химических элементов в геохимии называются - системы различных химических равновесий, образованные различным сочетанием атомов.

Наиболее распространенные формы нахождения:

- молекулы и их соединения в минералах, т.е. самостоятельные минеральные виды;
- биогенные состояния;
- магматические расплавы;
- водные растворы и газовые смеси;
- состояние рассеяния химических элементов, куда входят и изоморфные смеси.

Явление изоморфизма впервые установил Э. Митчерлих в 1819 г. Он считал, что минералы с аналогичными формулами и близкими кристаллическими структурами должны быть изоморфны, т.е. могут взаимно замещать друг друга.

В.И. Вернадский предложил методологически новое определение этого явления:

□ изоморфными являются не соединения в целом, а химические элементы, атомы, т.е. замещение происходит на атомарном уровне;

□ изоморфизм зависит от термодинамических условий.

Под изоморфизмом понимают:

- свойства или способность атомов, ионов, молекул замещать друг друга в кристаллических постройках;
- способность элементов закономерно входить в чужие кристаллические решетки в виде примесей, замещая элементы «хозяева».

Возможны следующие формы проявления изоморфизма:

□ *Совершенный* (полный) изоморфизм: соединения смешиваются в любых пропорциях и все смеси самостоятельно существуют.

Например, полевые шпаты.

□ *Несовершенный* изоморфизм: промежуточные соединения отсутствуют или они сомнительны, а конечные соединения ведут себя как разные твердые фазы с ограниченной растворимостью одного компонента в другом в твердом состоянии (смешанные кристаллы).

Например, форстерит – фаялит, волластонит – родонит, сульфосоли.

□ *Примеси элементов*, которые не образуют своих минералов или образуют очень редко, или в определенной термодинамической обстановке.

Это редкие, рассеянные элементы, которые замещают в кристаллической структуре в незначительных количествах распространенные элементы (Са – Y, Th, U и др.).

Такое замещение А.Е. Ферсман назвал *эндокрипцией* (эндо - внутри, крипто - скрытый).

*Твердые растворы* - сложные гомогенные системы (минералы сложного состава), в которых присутствует одна (или более) минеральная фаза, индифферентная, со структурой, похожей на структуру минерала- хозяина».

При медленном понижении температуры происходит распад этой сложной изоморфной смеси и образуется пара (или несколько) минералов - минерал-«хозяин» и обособившийся в нем минерал (тельца распада).

Пример: пертиты (полевые шпаты)



## \* **Факторы, влияющие на изоморфизм**

В 1910 г. В.И. Вернадский составил эмпирические ряды изоморфизма, впервые указал на роль *термодинамических условий*, влияющих на изоморфизм.

3 области:

- I – элементы, изоморфные в области коры выветривания (низкие  $T$  и  $P$ );
- II – элементы, изоморфные в условиях метаморфизма (высокие  $P$  и менее высокие  $T$ );
- III – элементы изоморфные в магматических условиях (высокие  $T$  и  $P$ ).

В.И. Вернадский выделил 20 рядов, показывающих, что с повышением давления, а особенно температуры увеличивается число элементов, способных замещать друг друга.

*С возрастанием температуры и давления расширяются области изоморфных замещений.*

Al, Fe, Cr, Mn, Ti, B, V, Cl



I



II



III

Br, J, Cl, F, OH



I

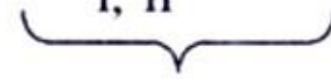


II, III

Ba, Ca, Sr, Pb



I, II



III

V, P, As, Sb



I

Изоморфные ряды В.И. Вернадского

Вторая группа факторов – *кристаллохимическая* (радиусы, валентность, к.ч., поляризация, тип связи, тип кристаллической решетки, размеры и симметрия координационных полиэдров и др.).

Это этап в развитии изоморфизма, основанный на методах рентгеноструктурного анализа внутреннего строения кристаллов.

*Изовалентный изоморфизм* возможен при следующих условиях (с позиции классической кристаллохимии).

1. Знак заряда должен быть одинаковым, т.е. катион замещается катионом одинаковой валентности, а анион - анионом ( $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ ;  $\text{F}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  и др.)

2. Радиусы должны быть одинаковыми или близкими, отклонение не должно превышать 10 – 15 % от меньшего радиуса, при повышении температуры отклонения в размере радиусов могут достигать 35 % и даже 60 %, т.е. изоморфная смесимость возрастает.

Пример:  $\text{Si}^{+4}$  ( $R = 0,39 \text{ \AA}$ ) может замещаться  $\text{Al}^{+3}$  ( $R = 0,57 \text{ \AA}$ ) при разнице в радиусах ( $\Delta R$ ) в 32 %; возможно также замещение  $\text{Si}^{+4}$  и  $\text{Ti}^{+4}$  ( $R = 0,64$ ) при  $\Delta R = 39 \%$ .

3. Поляризация обоих ионов должна быть одинаковой.

Пример: Na и Si никогда не замещают друг друга, несмотря на то, что имеют одинаковые размеры радиусов, так как Na – элемент 8-электронного типа, а Si - 18-электронного. По той же причине не изоморфны. K и Au.

4. Отклонения от плотнейшей упаковки кристаллической структуры увеличивают ее изоморфную емкость и вариантность изоморфных замещений.

Пример: структуры цеолитов, где возможны такие замещения:  $\text{Ba} \rightarrow 2\text{K}$ ,  $\text{Ca} \leftarrow 2\text{Na}$ ,  $2\text{K} \rightarrow \text{Ca}$ ; в блеклых рудах медь может замещаться Fe, Zn, Co, Ni, Hg, что не наблюдается в халькопирите с более структурно «экономной» решеткой



5. Изоморфизм возможен в случае уменьшения координационного числа элемента в решетке другого минерала.

Пример: железо может замещать Zn в сфалерите с координационным числом 4 (твердый раствор сфалерит-пирротин), тогда как в пирротине, где у Fe координационное число 6, цинк отсутствует.

*Гетеровалентный изоморфизм* – сложное явление, это изоморфизм ионов с разными зарядами, т.е. независимо от валентности ионы способны к взаимозамещению или к ограниченному (направленному) замещению.

## *Условия изоморфизма:*

□ Разность валентностей замещающего и замещаемого катиона чаще всего не превышает единицы.

Чтобы не нарушался общий, суммарный электростатический баланс, замена одних ионов другими происходит по принципу компенсации зарядов (валентная компенсация).

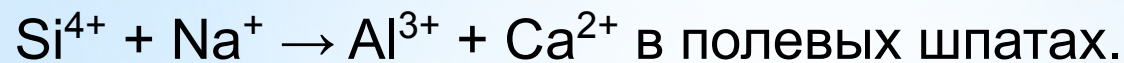
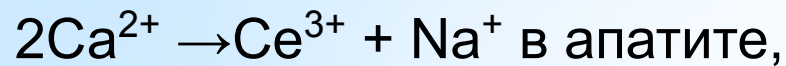
□ Вместо одного катиона с высокой валентностью в кристаллическую решетку входит два или три катиона меньшей валентности:

Пример:  $2\text{Al} \rightarrow 3\text{Mg}$  в слюдах,

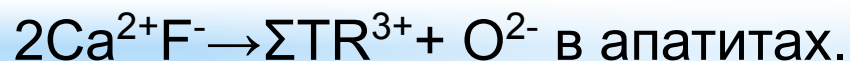
$2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$  в нефелине,

$3\text{Ca} \rightarrow 2\text{Y}$  в флюорите, гранате, эпидоте и др.

□ Два двухвалентных катиона замещаются катионом большей и меньшей валентности или пара катионов высокой и низкой валентности замещается такой же другой парой:



При замещении двух катионов одним, но с высокой валентностью, могут произойти замещения параллельно и в анионной части также на анион с большим зарядом:



При гетеровалентном изоморфизме наблюдается замещение катиона-«хозяина» в кристаллической решетке катионом с более высокой валентностью и с меньшим радиусом.

Известны случаи направленного (полярного) изоморфизма, который проходит только в одном направлении, нет взаимозаменяемости. Можно привести такой ряд:

K	Fe	Ca	Ca	K	Ti	TR	Ca	Sc	Mg	Ti	
0,36	2,15	1,75	1,75	0,36	8,4	3,6—4,0	1,75	4,65	2,20	8,4	
Ba	Sc	U	Th	Pb	Nb	Th	Y	Zr	Sc	Ta	
1,35	4,65	7,0	6,8	1,65	13,6	6,8	3,95	7,8	4,65	13,6	

Элементы нижнего ряда способны заместить элементы верхнего ряда, тогда как обратного замещения не происходит.

Направленное вхождение отдельных элементов объясняется энергетической выгодой для решетки.

В случае если в расплаве или растворе недостает основного компонента на формульную единицу, на его место может стать другой элемент, т.е. происходит компенсация другим элементом. Такое замещение называют *компенсационным* изоморфизмом.

Например: апатиты Хибин богаты редкоземельными элементами, которые компенсируют недостаток Са, а в апатитах Слюдянки, где много Са, их почти нет.



## «Звезды» изоморфизма А.Е. Ферсмана

IV	V	VI	VII
Ti	V	Cr	—
Zr	Nb	Mo	Ma
Hf	Ta	W	Re
Th	—	U	—

Геохимическая «звезда»  
вольфрама

A	II	III	IV	V
—	Al	Si	P	—
Zn	Ga	Ge	As	—
—	In	Sn	Sb	—
—	Tl	Pb <sup>+2</sup>	Bi	—

Геохимическая «звезда» олова

B	III	IV	V	VI
—	Si	—	—	—
Sc	Ti	V	—	—
Y	Sn	Nb	Mo	—
—	Hf	Ta	W	—
—	Th	—	—	—

Геохимические «звезды» Ферсмана показывают потенциальную способность ионов и атомов к взаимозамещению (как изо-, так и гетеровалентному), возможное нахождение в данном минерале изоморфной примеси.

«Звезды» отражают возможный изоморфизм, включая закон диагональных рядов, в зависимости от свойств элементов, без учета внешней среды.

Содержание и распространённость изоморфных элементов в минералах контролируется не только кристаллохимическими и энергетическими, но и физико-химическими факторами (pH, Eh, концентрация, энтропия, энтальпия и др.).

Согласно основно-электронной модели, при изоморфизме происходит перераспределение электронной плотности между изоморфными элементами.

Электроны перемещаются от менее к более электроотрицательному атому. При этом происходит изменение величины эффективных зарядов ( $Q$ ) и ионности связей, а также снижение общих энергетических затрат на энтальпию соединения.

Количественная оценка зарядовых изменений показывает возможности изоморфизма, его емкость и направленность.

Примесные элементы стремятся к *упорядочению*, занять определенные позиции в решетке. Все минералы, обнаруживающие признаки твердого раствора, негомогенны.

В последнее время с помощью электронного микроскопа в силикатах сложного состава, т.е. содержащих изоморфно отдельные ионы и фазы минералов (твердые растворы), установлены все переходы от упорядоченных до почти полностью неупорядоченных разновидностей.

## \* ***Значение изоморфизма***

1. Изоморфизм – это закономерное явление, усложняющее состав природных соединений, определяющее естественные ассоциации или парагенезис элементов.

2. Минералы переменного состава, богатые изоморфными примесями, могут служить важными геохимическими индикаторами, указывающими на условия образования пород и руд.

Используя изоморфные элементы-примеси, можно судить об условиях минералообразования. Элементы-примеси выступают как *типоморфные* признаки в вопросах поисков и оценки месторождений, источников оруденения, связи с определенными породами.

3. Содержание примесей влияет на форму, цвет, показатели преломления и отражения и другие свойства минералов.

Пример: по мере понижения температуры образования у флюорита изменяется форма от октаэдра, через кубо-октаэдр к кубу; цвет от зеленого через фиолетовый к бесцветному; количество примесей от первой генерации к последней резко падает.

Понятие о типоморфизме минералов включает также понятие о геологических термометрах и барометрах.



4. Для решения различных геологических задач используются данные содержания и соотношения элементов как в отдельных минералах, так и в породе в целом (отдельных формациях, комплексах и др.).

В качестве индикаторов можно привлекать соотношения стабильных и радиогенных изотопов, содержания редких, рассеянных и редкоземельных элементов, которые сейчас широко используются для изучения взаимоотношений земная кора – мантия.

## \* Миграция химических элементов

Перемещения химических элементов на поверхности Земли и в ее недрах, которые приводят к рассеянию или концентрации, называются *миграцией*.

А.И. Перельман сформулировал принцип подвижных компонентов, согласно которому *«типоморфными, т.е. определяющими геохимическое своеобразие природной системы, являются химические элементы, обладающие высокими кларками, энергично мигрирующие и накапливающиеся в данной системе»*.

Остальные элементы подчиняются этим «геохимическим диктаторам».

В.И. Вернадский предложил термин *«кларк концентрации»* (КК) – это отношение содержания химического элемента в данной природной системе (месторождение, порода, массив и др.) к его кларку в земной коре.

$КК > 1$  означает концентрирование конкретного элемента в данном объекте по сравнению с земной корой,

$КК < 1$  – говорит о рассеянии данного элемента.

Самые большие КК у элементов с малыми кларками земной коры, такие, как Sb, Hg, Au, W, Mo, Sn, U и др., в рудах они концентрируются в сотни тысяч раз.

У распространенных (типоморфных) элементов КК низкие.

Исходя из представления о КК, Н.И. Сафронов подсчитал *«энергию рудообразования»*: чем больше КК, тем выше энергия рудообразования.

Для концентрирования элемента с низким кларком в земной коре нужно затратить больше энергии, чем для концентрирования элемента с большим кларком в земной коре. Отсюда и число процессов, способных сконцентрировать тот или другой элемент, т.е. процессов рудообразования будет различным.

Миграция элементов может происходить в виде водных растворов, расплавов и газов, а также механическим путем (обломки пород) и подчиняется законам движения вещества в этих физических состояниях (жидком, твердом и газообразном).

Миграция приводит к перемещению вещества, к изменению первоначальных концентраций и в итоге – к рассеянию или повторной концентрации, но уже в другой области земной коры.

## \* **Факторы, определяющие миграцию**

1) внутренние, обусловленные свойствами самих атомов и их соединений:

- свойства связи (механические, химические, термические),
- гравитационные,
- радиоактивные;

2) внешние, определяющие обстановку, среду:

- температура,
- давление,
- концентрация,
- рН,
- Eh,
- гидратация.



## **\* *Внутренние факторы миграции***

*Механическая миграция* (эрозия, дефляция, раздробление и др.) часто в сочетании с физико-химическими и биогеохимическими процессами приводит к образованию осадочных пород (глин, песчаников, почв и др.) и россыпей, которые концентрируются на механических барьерах.

Механические свойства связи, прочность соединений определяются, прежде всего, энергией кристаллической решетки (U).

*Наибольшей механической прочностью обладают соединения с высокой энергией решетки, это соединения высоковалентных катионов, имеющих небольшие радиусы:  $\text{Si}^{4+}$  (0,39 Å),  $\text{Sn}^{4+}$  (0,67 Å),  $\text{W}^{6+}$  (0,65 Å) и др., способные накапливаться в россыпях (касситерит, вольфрамит, рутил и др.).*

Термическая связь определяется температурами плавления и кипения (летучестью).

- Миграционная способность элементов, подвижность зависит от летучести: газы с низкими температурами кипения легко мигрируют (He, Ar, N, O и др.);
- Менее подвижны металлоиды (P, Cl, F, S, J), затем щелочные и щелочно-земельные металлы (Li, Rb, Cs, K, Na, Ca, Mg и др.), температура кипения которых  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ;
- Fe, Ni, Co, Cu и др. имеют температуру кипения от 2000 до  $3500^{\circ}\text{C}$  и летучи только в условиях горячих звезд.
- Труднолетучие элементы группы Pt, C, W, Ta, Mo, Hf, Nb, V, Zr и др. с высокими температурами кипения – выше  $4000^{\circ}\text{C}$ .

Перечисленные слабо– и труднолетучие элементы образуют свои минералы (соединения), следовательно именно *температура плавления* минералов и будет определять подвижность элементов, а для магматического процесса – порядок выделения из магмы.

*Химические свойства связи.*

Миграция элементов зависит от свойств их соединений (минералов), устойчивых в определенной термодинамической обстановке. Одним из определяющих свойств природных соединений является *характер химической связи.*

Доминирующая роль в природных соединениях принадлежит кислороду (почти половина известных минералов – это соединения, в состав которых входит кислород), затем идет сера и далее – другие анионы, самородные элементы.

Ведущая роль кислорода может быть объяснена его высоким кларком (почти 50 %), однако кларк серы гораздо меньше (0,05 %), но известны распространенные минералы класса сульфидов и сульфосолей.

В.И. Лебедев так объясняет :

У литофильных элементов (особенно у щелочных и сильных оснований) при переходе атома в ион сильно уменьшается объем (атомный объем = ат. вес/уд. вес), в связи с чем они проявляют ярко выраженное стремление к ионному состоянию.

У халькофильных элементов при переходе атома в ион такого уменьшения атомного объема не наблюдается и не проявляется стремление к ионной связи.

*Элементы – ионообразователи будут соединяться с кислородом, а элементы с атомными связями – с серой.*

К тому же стремление к ионной связи у щелочных и щелочноземельных элементов будет определяться низкой энергией отрыва валентных (одного или двух) электронов (первый и второй потенциалы ионизации  $J_1$ ,  $J_2$ ), тогда как энергия отрыва валентных электронов у халькофильных элементов гораздо выше, чем и объясняется существование некоторых из них в самородном виде.



Но при наличии элемента с большим атомным и ионным объемом, способного, как и сера, давать направленные связи, даже самородные элементы (Au, Ag, Pt) будут вступать с ним в соединения.

Таким элементом является теллур (Te). Однако в силу своего низкого кларка теллуриды имеют ограниченную распространенность в природе.

По химическому сродству к кислороду и сере возможно разделение элементов на парагенезисы в соответствии с режимом минералообразования (восстановительным, умеренным, окислительным).

Используя ионный радиус и электросродство к электрону, можно подразделить элементы на петрогенные и рудогенные.

*Рудогенные* элементы характеризуются минимальными атомными и ионными радиусами и максимумами электросродства, проявляя повышенное химическое сродство к сере, хлору и другим крупным, легко поляризуемым элементам.

*Петрогенные* элементы имеют максимальные ионные радиусы (щелочные и щелочно-земельные металлы,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ) и высокое химическое сродство к кислороду.

Химическое сродство к элементам (O, S, Cl, F и др.) обусловлено изменением свободной энергии ( $\Delta Z$ ), связанной с тепловыми термодинамическими функциями соотношением  $\Delta H = \Delta Z + T\Delta S$ .

Если свободная энергия (изобарный потенциал) будет иметь отрицательное значение ( $-\Delta Z$ ), значит, происходит работа химических сил, усиливая химическое сродство.

При положительном значении  $\Delta Z$  между элементами химическое сродство отсутствует.

Равновесные условия ( $\Delta Z = 0$ ) также указывает на отсутствие химического сродства

На земной поверхности величины  $\Delta Z$  и  $\Delta H$  (энтальпия – суммарная энергия) часто близки, и оправдывается «принцип Бертло»: *из всех возможных в данной системе реакций самопроизвольно будут протекать только те, при которых выделится наибольшее количество тепла* (однако есть и обратные процессы).

*Гравитационные свойства* вещества связаны с величинами атомных масс или объемов и плотностью (удельным весом).

Эти свойства атомов были использованы для построения различных гипотез, объясняющих многие геологические процессы и явления (слоистое строение Земли, которое подтверждается и геофизическими данными, связано с разделением на оболочки вещества различной плотности в гравитационном поле Земли).

Сторонники гипотезы единой магмы полагают, что разнообразие изверженных пород связано с процессами гравитационного разделения магмы.

Считается возможным обогащение  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и щелочами (т.е. дифференциация от основных к кислым и щелочным магмам) верхних частей поднимающейся базальтовой магмы, в нижних частях которой накапливаются Ca, Mg, Fe, Ni и др. элементы или молекулы.

Известно, что такие элементы, как Nb, Ta, Zr, W, Mo, Th, U связаны генетически с кислой магмой (с гранитами), а не с более тяжелой основной.

А.Е. Ферсман объясняет это тем, что повышение значения более тяжелых элементов с глубиной захватывает только первые 28–30 элементов, а начиная с атомного веса 60 этого не наблюдается. Можно сказать, что гравитация не оказывает существенного влияния на элементы с малыми кларками.



В гипергенных условиях гравитация приобретает существенное значение: образование россыпей, обломочно-осадочных пород, остаточных месторождений и др.