

***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);

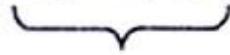
II – элементы, изоморфные в условиях метаморфизма (высокие P и менее высокие T);

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

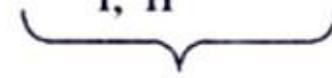


II, III

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

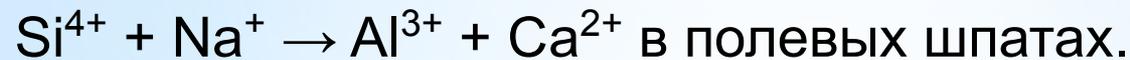
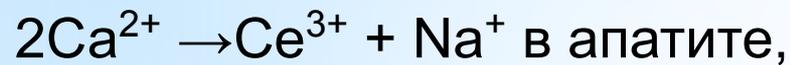
□ Вместо одного катиона с высокой валентностью в кристаллическую решетку входит два или три катиона меньшей валентности:

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	—

Diagram showing relationships between elements in the tungsten star. Solid arrows point from Ti to Nb, Nb to W, and Ta to W. A dashed arrow points from Mo to W. A vertical dashed line connects U and W.

Геохимическая «звезда»
вольфрама

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

Diagram showing relationships between elements in the tin star. Solid lines connect Ga to Sn, In to Sn, and Tl to Sn. Dashed lines connect Ge to Sn and As to Sn.

Геохимическая «звезда» олова

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

Diagram showing relationships between elements in the tin star. Solid lines connect Sc to Sn, Y to Sn, Hf to Sn, and Ta to W. Dashed lines connect Ti to Sn and V to Sn.

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 (рН, 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: Si^{4+} (0,39 Å), Sn^{4+} (0,67 Å), 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°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°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 (ΔZ), 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 ΔZ между элементами химическое сродство отсутствует.

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

На земной поверхности величины ΔZ и ΔH (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 SiO_2 , Al_2O_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.