

МОДУЛИРОВАННЫЙ КУБИЧЕСКИЙ ЛАЗУРИТ ИЗ ПРИБАЙКАЛЬЯ КАК ДИССИПАТИВНАЯ СТРУКТУРА, ПЕРЕШЕДШАЯ В СОСТОЯНИЕ ВЫНУЖДЕННОГО РАВНОВЕСИЯ

С. Н. Шинкарева, В. Л. Таусон, С. В. Липко, А. Н. Сапожников

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Лазурит – минерал группы содалита с общей формулой $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S})_2$ известен человечеству со времен Древнего Египта, где он ценился на вес золота. Он и поныне сохраняет свое значение как самоцвет с относительно редкой в мире минералов глубокой синей окраской.

Одна из наиболее интригующих проблем, связанных с Прибайкальским лазуритом, это проблема его кубической модификации с несоразмерной трехмерной структурной модуляцией (НТМ) с периодом $4.6a$, где a – параметр субъячейки (0.908 нм). Синусоидальная 3D-модуляция неустойчива с позиций континуальной теории упругости, поскольку для нее не выполняются условия равновесия упругой среды. Кроме того, такая структура вообще не может считаться кристаллической, поскольку не обладает трансляционной симметрией: дальний порядок, в строгом смысле, в ней отсутствует, и каждая последующая элементарная ячейка отлична от предыдущей [Болотина и др., 2006]. Тем не менее, такая структура реально существует в ряде месторождений Прибайкалья и даже нередко является преобладающей, как, например, на месторождении Похабиха. Неустойчивость такой структуры предполагает особый механизм ее образования и сохранения, не характерный для равновесных минеральных систем.

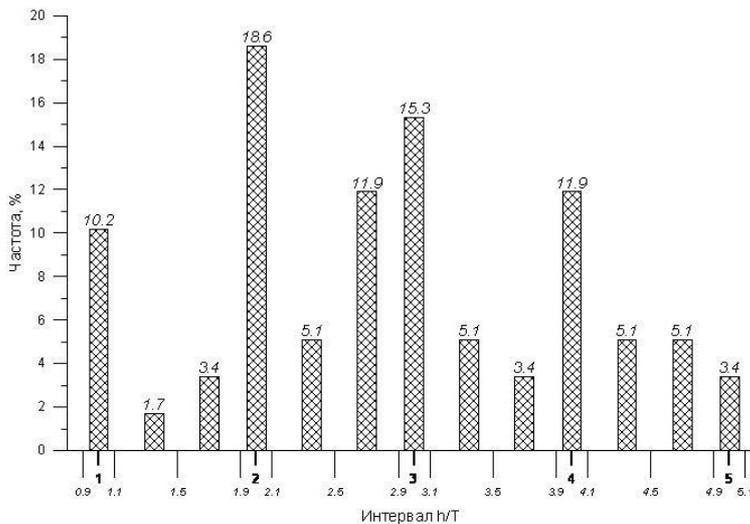


Рис. 1. Гистограмма распределения относительных высот ступеней роста на грани кристалла лазурита с НТМ. Максимумы частот группируются вблизи целых чисел, кратных периоду модуляции.

определенного размера, т.е. модуляция имеет ростовую природу. Удалось также наблюдать нанорельеф на сколе по плоскости, по-видимому, близкой к плоскости несовершенной спайности $\{110\}$ (рис. 2, слева). Результаты измерения h/T ($n = 38$) образца с доменной структурой на двух террасах, разделенных зубчатой границей, с усреднением при движении по профилю в обе стороны, показали, что высота рельефа с вероятностью 53 % находится в интервале $T \pm 0.1T$. Таким образом, подавляющее большинство значений группируется в окрестностях $h/T = 1$ (рис. 2, справа), т.е. элементарная структурная единица – блок (модуль) размером $T = 4.6 a$. Это серьезные аргументы в пользу

Нами с помощью мультимикроскопа СММ-2000 в атомно-силовом режиме изучены ступки ступеней на поверхности кристаллов кубического лазурита с хорошо выраженной НТМ (месторождение Похабиха). По данным статистики по 6 профилям (число точек $n = 60$), наиболее вероятные значения группируются вблизи целых чисел h/T , где h – высота объекта (ступени), T – период модуляции, равный 4.6 периода субъячейки, но лишь до $4T$ (рис. 1). Это, возможно, говорит о том, что рост происходит присоединением блоков

определенного размера, т.е. модуляция имеет ростовую природу. Удалось также наблюдать нанорельеф на сколе по плоскости, по-видимому, близкой к плоскости несовершенной спайности $\{110\}$ (рис. 2, слева). Результаты измерения h/T ($n = 38$) образца с доменной структурой на двух террасах, разделенных зубчатой границей, с усреднением при движении по профилю в обе стороны, показали, что высота рельефа с вероятностью 53 % находится в интервале $T \pm 0.1T$. Таким образом, подавляющее большинство значений группируется в окрестностях $h/T = 1$ (рис. 2, справа), т.е. элементарная структурная единица – блок (модуль) размером $T = 4.6 a$. Это серьезные аргументы в пользу

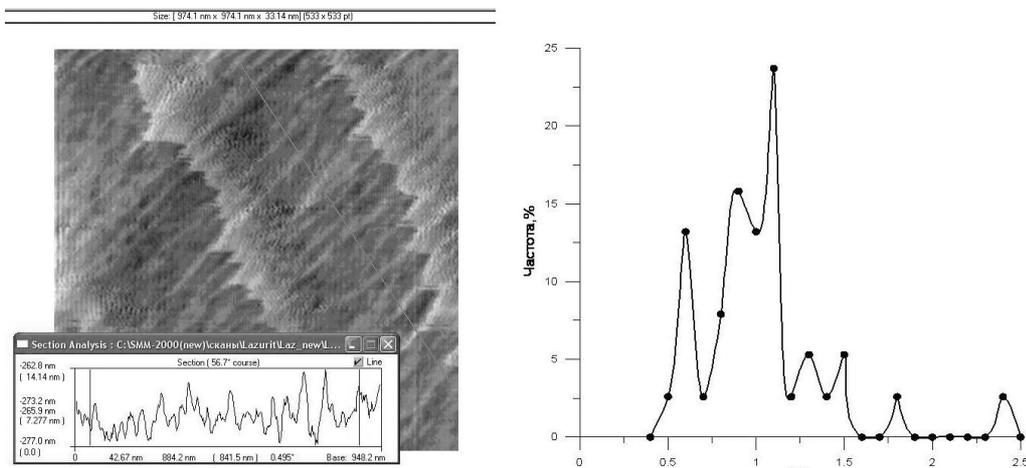


Рис. 2. АСМ-изображение (974 ? 974 ? 33 нм) и профиль рельефа скола кристалла лазурита с НТМ-структурой (слева), частота встречаемости относительных высот элементов рельефа (справа).

ростовой природы исходной несоразмерной модуляции. Если это так, то данное состояние не является промежуточным (метастабильным), а представляет собой диссипативную структуру, стабилизированную путем перехода в состояние вынужденного равновесия при условиях, когда прекращаются реакции между анионами соседних структурных полостей (ниже $\sim 550\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$ [Таусон и др., 2009]).

Беря за основу полученные результаты, отметим следующие особенности данной структуры, указывающие на ее диссипативный характер. Это, как уже упоминалось, невозможность ее существования в условиях равновесия. В далеких от равновесия условиях могут возникать реакции с когерентным (согласованным) периодическим изменением концентрации реагентов. Для формирования структуры лазурита важны окислительно-восстановительные реакции серы, определяющие, какие кластеры займут образующиеся структурные полости и в каких соотношениях. Периодическое поле смещений на фронте роста может быть вызвано периодической (колебательной) химической реакцией, скорее всего, реакцией восстановления сульфат-иона. Она приводит к формированию блоков (структурных модулей), которые устойчивы только в условиях поверхности, поскольку являются промежуточными элементами между твердой фазой и крупным комплексом в растворе. Поэтому на них не накладывается ограничение, свойственное элементам сплошной среды. Естественно, что такая ситуация может возникнуть только в процессе образования кристалла, то есть подобная аperiодическая (квазикристаллическая) структура должна иметь ростовое происхождение. Кристаллы лазурита с НТМ не обнаруживают фрагментации; когерентность является особенностью диссипативных структур, и лазурит с НТМ действительно сохраняет целостность своей структуры и организует ее, несмотря на запрет равновесной термодинамики, как если бы он был вмещителем дальнедействующих сил [Пригожин, Стенгерс, 2008]. По-видимому, структура строится из модулей, наличествующих в среде роста, то есть самоорганизация охватывает и среду кристаллизации. При этом элементы структуры полностью когерентны, что доказывают четкие, неразмытые дифракционные отражения. Другой характерной особенностью диссипативных систем является зависимость конечного состояния от предыстории системы, что также проявляется в данном случае в форме различий степени развития модуляции и анионного состава структурных полостей, несмотря на длительную геологическую историю объектов.

В работе [Таусон и др., 2009] установлена интересная особенность. По причине некоего кристаллохимического события при температуре T_x вблизи $550\text{ }^\circ\text{C}$, связанного, по-видимому, с резким сжатием структуры и обнаруживаемого терморентгенографически

Таблица

Распределение анионов серы в полостях структуры Прибайкальского лазурита с НТМ-структурой (2 образца с различным исходным распределением форм серы, месторождение Похабиха, Слюдянский район) при отжиге кристаллов при постоянных внешних параметрах: $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-\lg f$ (бар) = 20.7 (O_2), 6.4 (S_2), 4.7 (SO_2))

Время опыта, ч	Анионный состав серы по данным РФЭС, ат. %					
	S^{2-}	S_2^{2-}	$\text{S}_x^{2-}(x>2)$	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
0 (исх. Пх-1)	–	7.7	–	68.4	23.9	–
100	–	11.1	–	72.1	16.8	–
500	–	12.2	–	50.2	37.6	–
0 (исх. Пх-2)	–	–	13.1	78.3	8.6	–
1000	17.1	–	–	–	11.8	71.1
2000	–	–	13.2	67.8	19.0	–

в виде разрыва зависимости «температура-параметр субъячейки», происходит изоляция полостей структуры, содержащих кластеры с различным состоянием серы. При $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень снятия модуляции не превышает 24 % (таблица) в интервале от 100 до 2000 часов опыта.

Активности двуокиси серы и других летучих перестают влиять на этот процесс, за исключением области низких летучестей, где происходит смена типа модуляции. Некоторую подвижность могут сохранять мелкие ионы, такие как Na^+ , S^{2-} . На мигрирует в позицию с более высокой энергией связи, но только в образце с исходным полисульфид-ионом. Наиболее устойчива структура с дисульфид-ионом, поскольку в ней не мигрирует Na , а при наличии в исходном лазурите моносουλфид-иона, имеет место реакция образования именно дисульфида: $\text{SO}_4^{2-} + \text{S}^{2-} + \text{S}_3^{2-} = 2\text{S}_2^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + 1/2\text{O}_2$.

Таким образом, сформировавшаяся ростовым путем неравновесная кристаллическая структура НТМ-лазуриита при $T < T_x$ сохраняет устойчивость за счет перемещений небольших ионов в энергетически наиболее выгодные положения, ограниченных пределами отдельных полостей. В итоге степень порядка в распределении кластеров, достигнутая при T_x , остается постоянной. Это интерпретируется как следствие установления вынужденного равновесия, поддерживаемого балансом энергии деформации каркаса и энергии упорядочения кластеров.

Работа поддерживается РФФИ (гранты 09-05-00089 и 08-05-98052-р_сибирь).

Литература

- Болотина Н. Б., Расцветаева Р. К., Сапожников А. Н.* Средняя структура моноклинного несоразмерно модулированного лазурита // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 630–636.
- Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Изд. ЛКИ, 2008. 296 с.
- Таусон В. Л., Сапожников А. Н., Шинкарева С. Н., Лустенберг Э. Е.* Природа устойчивости несоразмерной трехмерной структурной модуляции в Прибайкальском лазурите (данные экспериментов при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) // Геохимия. 2009. № 8. С. 866–881.