

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА ЭФФЕКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ ПРОСТРАНСТВА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИМИ СФЕРАМИ В МИНЕРАЛОГИИ

Е. П. Макагонов

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

Геологический процесс дифференциации вещества начинается с образования минералов, т. е. первой ступени, которая возникает на пути миграции химических элементов. Структуры минералов служат своеобразным фильтром, консервирующим одни химические элементы и, одновременно, отвергающим другие химические элементы. Каждый минерал имеет свою индивидуальную область устойчивого существования, которая в природных процессах располагается, как правило, в областях, именуемых метастабильными. Заметим, что понятие «метастабильность минералов» относится к определенной физико-химической (геологической) системе. Например, в коре выветривания гранитных пегматитов, залегающих в серпентинитах, отмечается выщелачивание «стабильного» кварца. С другой стороны, в серпентинитах совместно с опалом встречаются «высокотемпературные» минералы: тридимит и кристобалит (α и β). В аутигенных условиях кристаллизуются полевые шпаты (ортоклаз, адуляр), арагонит и др.

На первых этапах расшифровки структур минералов основным считался принцип плотнейших упаковок. Начиная со «второй главы кристаллохимии силикатов» Н. В. Белова, упор делается на свойства элементов. Через свойства элементов определяются координационные числа и координационные многогранники, их способность к конденсации с образованием соответствующих мотивов. Важной характеристикой считаются размеры радиусов химических элементов, но они не определяют структуру в полной мере, так как в кристаллических структурах имеют промежуточные значения между размерами атомов и размерами ионов. Эффективные радиусы определяются подбором под экспериментальные данные.

При одинаковом изменении термодинамических условий одни и те же химические элементы с одним и тем же координационным окружением ведут себя неодинаково. Например, при переходе от структуры оливина к высокобарической структуре шпинелей Mg-O-октаэдров уплотняются, а Si-O-тетраэдры расширяются. У диоксида при давлении 5.3 ГПа октаэдры сжимаются на 5 %, а Si-тетраэдры на 1 %. При высоких температурах в структурах пироксенов в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ отмечается сокращение средних связей Si-O. В то же время связи металла и кислорода расширяются [Пушаровский, 1986].

Поведение минерала при тех или иных P-T-условиях зависит не только от свойств отдельных химических элементов, но и от их ансамблей, а в целом, от архитектуры всего кристаллического тела.

Многие противоречия принципа плотнейших упаковок снимаются при дополнении его принципом упаковки взаимопроникающих сфер, изложенном на предыдущем совещании. Общий принцип можно назвать принципом эффективного покрытия пространства взаимопроникающими сферами (ЭПП). Центры сфер в типах ЭПП образуют структуры, подобные плотнейшим упаковкам. Сферами аппроксимируются не только атомы, но и молекулы, кластеры и другие строительные частицы. Подобный подход широко применяется в молекулярной химии.

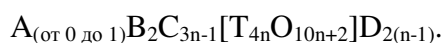
Поведение отдельных химических элементов в структурах минералов и в геологических процессах описывается в чрезвычайно огромном массиве научной литературы. Нами делается упор на общих, фундаментальных конституционных особенностях структур, соответствующих принципу ЭПП. Относительно этой задачи и рассматриваются структуры минералов, дополненные оригинальной интерпретацией их строения.

Расположение позиций по принципу ЭПП определяет вид всех основных координационных многогранников с наиболее часто встречаемыми координационными числами: тетраэдров, октаэдров, кубооктаэдров, тригональных призм, ромбододекаэдров. Главным искажающим фактором правильности покрытий служит относительная несоизмеримость частиц занимаемым позициям. Другим искажающим фактором служит неполное заполнение позиций и, соответственно, неравенство их окружения. Крупные частицы (катионы, анионы, их группировки и др.) образуют либо собственные структуры, отвечающие принципу ЭПП (например, NaCl), либо располагаются на границе мотивов в других структурах (пироксены, амфиболы и т.п.), либо занимают крупные пустоты в основной структуре (полевые шпаты). Необычайное окружение приводит к появлению в структуре редких (вынужденных) координационных многогранников с редкими координационными числами. В сущности, ту же роль играют и мелкие частицы, несоизмеримые с занимаемыми позициями.

К искажающему фактору следует отнести свойства самих частиц, в частности, изменение шарообразной формы в эллипсоидальную при образовании диполей. В более глубоком понимании форма частиц зависит от локальной симметрии физических полей частиц. Физические поля получаются при сложении симметрии полей элементарных частиц, характеризующих разные виды движения. В частности, связанных с собственными моментами количества движения (например, спинов электронов) и перемещением частиц как целого (движения внутри системы частиц, например, орбитального движения электронов). Математически эти поля определяются сложением электрических векторов симметрии ∞/m , электромагнитных векторов с симметрией ∞/m и их комбинаций в виде тензоров. Количественные характеристики определяются компонентами этих тензоров.

В физике кристаллическая решетка принимается как уже данная среда преимущественно с упругими колебаниями. Взаимодействие физических полей частиц с периодической решеткой изменяется с изменением температуры. При более высоких температурах обычны комбинации прямых и обратных переходов между разными уровнями энергии, приводящими к «нормальным» высокосимметричным колебаниям решетки, максимально приближающимися к заданными принципом ЭПП. При низких температурах (с выделением квантов энергии при однонаправленном переходе частиц с верхних уровней на нижние) возникают резонансные частоты колебаний решетки в определенных направлениях. Эти колебания обычно приводят к понижению симметрии системы «частица-решетка», и, в конечном итоге, к полиморфной перестройке или разрушению структуры.

Переходя к рассмотрению кристаллохимических факторов в геологическом процессе, остановимся на широко известном ряде Боуэна. Его мы рассматриваем не в виде реакционного ряда, а в качестве ряда устойчивых структур в породах от ультраосновного до кислого составов. Последовательность образования мафических минералов определяется рядом оливин-пироксен-амфибол-биотит. Кристаллические структуры этих минералов построены по принципу плотнейших упаковок или ЭПП (типы ksoT и hsoT): анионы занимают позиции s, атомы металлов – октаэдрические позиции «о». В тетраэдрических позициях T располагается Si и, реже, Al, Fe, Ti, Cr и др. Общая структурная формула ряда биопироболов, $_{3n-1}\Delta_{8n}M_{3n}T_{4n}S_{12n}$, где n – количество цепочек тетраэдров в ленте, $_{3n-1}\Delta_{8n}$ – пустые октаэдрические позиции, Δ – пустые тетраэдрические позиции, M – заполненные октаэдры, T – заполненные тетраэдры, s – основные позиции упаковки, заполненные преимущественно кислородом – O. В позиции M различают октаэдры, расположенные на краю лент (B) и внутри лент (C). Позиции s, находящиеся на стыке вершин пустых тетраэдров и заполненных октаэдров, могут занимать другие анионы: F, Cl, OH; частично или полностью. Щелочные и щелочноземельные металлы занимают места пустых октаэдров – кристаллохимическая позиция A. В этом случае полная формула биопироболов, без указания пустых позиций, принимает вид



При $n = 1$ – пироксены $B_2C_2[T_4O_{12}]$, $n = 2$ – амфиболы – $A_{(\text{от } 0 \text{ до } 1)}B_2C_5[T_8O_{22}]D_2$, $n = 3$ – джимтомсониты $M_{10}[T_{12}O_{32}]D_4$, $n = \infty$ – биотиты $AM_3[T_4O_{10}]D_2$.

Соотношение позиций $M : T : s$ в минералах ряда Боуэна равно: оливин – 0.50 : 0.25 : 1, пироксен – 0.33 : 0.33 : 1, амфибол – 0.29 : 0.33 : 1, джимтомсонит – 0.28 : 0.33 : 1, биотит – 0.25 : 0.33 : 1, мусковит – 0.17 : 0.33 : 1.

Исходя из формулы биопироболов, можно заключить, что при неизменном количестве кислорода (структурообразующего элемента) и кремния (мотивообразующего элемента) количество металлов в позиции M последовательно и закономерно уменьшается по закону $(0.25 + 1/12n)$, где n – количество цепочек тетраэдров в ленте. Приведенный закон структурного изменения показывает, что между джимтомсонитом и биотитом существует большой ряд пока неизвестных структурных разновидностей биопироболов. Перспективы обнаружения новых минералов увеличиваются при рассмотрении комбинации слоев, подобных найденным в честерите.

Принципиальная перестройка структуры происходит на границе оливин – биопироболы (точнее пироксены). Количество заполненных тетраэдров в кислородной матрице оливина меньше чем в пироксенах на $1/12$, а количество заполненных октаэдров больше на $1/6$ ($2 \cdot 1/12$). Другая принципиальная перестройка происходит при формировании каркасных силикатов, начиная с полевых шпатов. Каркас полевого шпата коэситовый, с заменой части кремния на алюминий и компенсацией зарядов элементами K , Na , Ca и др. Структура коэсита выводится из решетки типа $NaCl - kso = kT$ с выполнением позиций s и o (или $T = T_1 + T_2$) тетраэдрами $[SiO_4]$. В идеале должна быть простейшая кубическая решетка. Ажурность структуры возникает из-за несоответствия позиции « o » с формой тетраэдра: из шести вершин октаэдра две остаются незанятыми. Компромиссное решение привело к соответствующему переплетению цепей из квадратных граней первичных ячеек, снижающих кубичность структуры. Гомологические преобразования, обуславливающие неравное окружение тетраэдров SiO_4 , заключаются в разворотах тетраэдров, разворотах квадратных колец в цепях, в образовании уголко-вых связей $Si-O-Si$ вместо прямых, в некотором растяжении структуры вдоль оси $[010]$ и сдвигом вдоль плоскости (001) на 4° . В полевых шпатах «кубичность» коэситовой структуры возрастает благодаря нивелировке сдвиговой составляющей за счет расположения дополнительных атомов в крупных пустотах каркаса.

В чистом виде Si слагает алмазное покрытие, реже лонсдейлитовое (ksT_1 и hsT_1). При дополнении этих покрытий кислородом, связывающим атомы Si и образующим тетраэдрическое окружение, формируются структуры кристобалита и тридимита. В структуре кварца распределение Si связано с расположением основных позиций, гомологичным плотнейшей кубической упаковке ($ks = kT_1 = kT_2$).

Лейкократовая ветвь боуэновской дифференциации, с учетом экспериментального перехода SiO_2 (кристобалит–тридимит–кварц) представляется в виде ряда изменения структур $kT - (ksT_1 - hsT_1) - kT_1$. Ряд Боуэна является фрагментом более широкой системы, продолжающейся в лейкократовую область цеолитов и других минералов. Со стороны меланократовой части, в области высоких температур и давлений, ряд продолжен А. Э. Рингвудом, Д. Ю. Пушаровским и др.

Переход $ksT_1 - hsT_1$ характеризует превращение карнегита в нефелин, у которых основу структуры составляют каркасы кристобалита и тридимита. Боуэновскому ряду соответствует ряд литиевых минералов, проявляющийся у дифференцированных пегматитов. Подобные ряды для аксессуарных и других минеральных систем рассматриваются в докладе.

Литература

Пушаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.